

TEXTE

37/2016

Untersuchung möglicher Umweltauswirkungen bei der Entsorgung nanomaterialhaltiger Abfälle in Abfallbe- handlungsanlagen

TEXTE 37/2016

Umweltforschungsplan des
Bundesministeriums für Umwelt,
Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit

Forschungskennzahl 3712 33 327
UBA-FB 002332

Untersuchung möglicher Umweltauswirkungen bei der Entsorgung nanomaterialhaltiger Abfälle in Abfallbehandlungsanlagen

von


Dr. Rolf Börner, Martin Meiller, Jürgen Oischinger, Dr. Robert Daschner
Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik UMSICHT,
Institutsteil Sulzbach-Rosenberg, Sulzbach-Rosenberg

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

Impressum

Herausgeber:

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

 /umweltbundesamt.de

 /umweltbundesamt

Durchführung der Studie:

Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik UMSICHT
Institutsteil Sulzbach-Rosenberg
An der Maxhütte 1
92237 Sulzbach-Rosenberg

Abschlussdatum:

Januar 2016

Redaktion:

Fachgebiet III 2.4 Abfalltechnik / Abfalltechniktransfer
Dr. Julia Vogel

Publikationen als pdf:

<http://www.umweltbundesamt.de/publikationen/untersuchung-moeglicher-umweltauswirkungen-bei-der>

ISSN 1862-4804

Dessau-Roßlau, April 2016

Das diesem Bericht zu Grunde liegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit unter der Forschungskennzahl 3712 33 327 gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autorinnen und Autoren.

Kurzbeschreibung

Derzeit befindet sich eine Vielzahl von Produkten auf dem Markt, die so genannte synthetische Nanomaterialien enthalten. In den kommenden Jahren ist mit einem weiteren Anstieg zu rechnen, wodurch auch vermehrt Abfälle mit einem erhöhten Anteil an Nanomaterialien anfallen werden. Allerdings ist der Kenntnisstand über den Verbleib von nanomaterialhaltigen Abfällen in der Entsorgungsphase gering. Dies wurde zum Anlass genommen, um innerhalb des dreijährigen Projektes des Umweltbundesamtes »Untersuchung möglicher Umweltauswirkungen bei der Entsorgung nanomaterialhaltiger Abfälle in Abfallbehandlungsanlagen« die Emissionspfade bei der thermischen Abfallbehandlung eingehend zu untersuchen. Im ersten Schritt wurde der Kenntnisstand hinsichtlich des Aufkommens und der Verbreitung von nanomaterialhaltigen Abfällen dokumentiert. Im zweiten Schritt wurden grundsätzliche Mechanismen und Vorgänge von Nanomaterialien in der thermischen Verwertung durch systematische Versuche mit nanoskaligem Titandioxid in Kleinf Feuerungsanlagen im Technikumsmaßstab betrachtet. Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurden Messungen an realen Abfallverbrennungs- und Klärschlammverbrennungsanlagen zum Verhalten von nanomaterialhaltigen Abfällen bei der Verbrennung durchgeführt. Es konnte gezeigt werden, dass sich das verwendete Referenzmaterial zum Großteil in den festen Rückständen z.B. Rostasche aufkonzentriert. Ein geringerer Anteil findet sich in den Abgasreinigungsprodukten wieder. Im Reingas vor Kamin war die Konzentration vernachlässigbar gering, so dass eine Emission in die Umwelt kaum zu erwarten ist. Die im Rahmen des Projekts betrachteten Verbrennungs- und Abgasreinigungsanlagen entsprechen dem Stand der Technik. Die Erkenntnisse aus den Versuchen können nicht auf Anlagen mit niedrigeren Standards übertragen werden.

Abstract

Currently, a multitude of products are available on the market containing so-called man-made nanomaterials. In the upcoming years, a further augmentation is predicted whereby an increase of waste will occur that contains a higher amount of nanomaterials. However, a lack of knowledge exists in the environmental fate of nanomaterials during its waste disposal. These circumstances were taken into consideration during the triannual project of the German Federal Environment Agency "Assessment of the emission behavior of nanomaterial-containing waste in thermal treatment plants" to examine, in detail, the emissions pathways during thermal waste treatment. Firstly, the knowledge level was depicted concerning the amount and distribution of nanomaterial-containing waste. Secondly, the principal mechanism and processes of nanomaterials during thermal waste treatment were examined by systematic experiments with nanostructured titanium dioxide in small heating systems at a pilot plant scale. Based on these results, measurements in real waste incineration plants and sewage sludge incinerators were completed examining the behavior of nanomaterial-containing waste during combustion. It was indicated that most of the used reference material was located in the solid residues (i.e., bottom ash) while a smaller part was detected in the products of the flue gas treatment. In the clean gas before the stack, the concentration was negligible; therefore, an emission to the environment is not expected. The examined incineration and flue gas purification plants comply with the requirements of the best available techniques. The results of the experiments cannot be transferred to plants with lower standards.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis

Tabellenverzeichnis

Abkürzungen

| | | |
|-------|--|----|
| 1 | Zusammenfassung | 1 |
| 2 | Summary..... | 15 |
| 3 | Untersuchungsgegenstand..... | 29 |
| 4 | Begriffsbestimmung..... | 30 |
| 4.1 | Definition Nanomaterialien | 30 |
| 4.2 | Nanomaterialhaltiger Abfall | 31 |
| 5 | Aufkommen und Verbreitung von Nanomaterialien in Abfallströmen | 33 |
| 5.1 | Nanomaterialien in Konsumgütern..... | 33 |
| 5.2 | Nanomaterialhaltige Abfälle..... | 35 |
| 5.3 | Verhalten von Nanomaterialien in Kläranlagen | 37 |
| 5.4 | Verhalten von Nanomaterialien in Abfallverbrennungsanlagen | 37 |
| 6 | Praktische Untersuchungen im Rahmen des Forschungsvorhabens..... | 40 |
| 6.1 | Methodisches Vorgehen | 40 |
| 6.2 | Wahl des Nanomaterials..... | 41 |
| 6.3 | Messtechnik | 45 |
| 6.4 | Analytik..... | 48 |
| 6.5 | Fehlerdiskussion | 49 |
| 6.6 | Modellversuche im Technikumsmaßstab | 50 |
| 6.6.1 | Festbettfeuerung | 50 |
| 6.6.2 | Versuchsplanung | 51 |
| 6.6.3 | Ergebnisse der Modellversuche | 55 |
| 6.6.4 | Schlussfolgerungen aus den Modellversuchen | 61 |
| 6.7 | Messkampagnen zum Emissionsverhalten von Nanotitandioxid im GKS Schweinfurt | 61 |
| 6.7.1 | Rahmenbedingungen und Vorversuche | 61 |
| 6.7.2 | Versuchsplanung | 65 |
| 6.7.3 | Einbringung des Nanomaterials in den Inputstrom | 68 |
| 6.7.4 | Ergebnisse der Impaktormessungen..... | 70 |

| | | |
|-------|---|-----|
| 6.7.5 | Bilanzierung des Titans entlang der Müllverbrennung | 80 |
| 6.7.6 | Schlussfolgerungen aus der Messkampagne im GKS Schweinfurt | 84 |
| 6.8 | Messkampagnen zum Emissionsverhalten von Nanotitandioxid im der ZVK Neu-Ulm | 85 |
| 6.8.1 | Vorversuche | 86 |
| 6.8.2 | Versuchsplanung | 86 |
| 6.8.3 | Einbringung des Nanomaterials in den Inputstrom | 91 |
| 6.8.4 | Ergebnisse der Impaktormessungen..... | 92 |
| 6.8.5 | Bilanzierung des Titans entlang der Müllverbrennung | 105 |
| 6.8.6 | Schlussfolgerungen aus der Messkampagne in der ZVK Steinhäule | 110 |
| 7 | Zusammenfassung und Schlussfolgerungen | 111 |
| 8 | Ausblick | 114 |
| 9 | Quellenverzeichnis | 115 |

Abbildungsverzeichnis

| | |
|--|----|
| Abb. 1: Definition zu »Nanomaterialien« | 30 |
| Abb. 2: Lebenszyklus von ENMs | 31 |
| Abb. 3: Emissionspfade Nanomaterialien | 36 |
| Abb. 4: Methodik im Forschungsvorhaben | 40 |
| Abb. 5: Produkte mit Nanotitandioxid | 41 |
| Abb. 6: Einsatz von Nanomaterialien in Nanotechprodukten | 42 |
| Abb. 7: Wässrige TiO ₂ -Suspension | 43 |
| Abb. 8: NanoTiO ₂ bei 20.000-facher Vergrößerung (REM)..... | 44 |
| Abb. 9: Partikelanzahl und Partikeldurchmesser in verschiedener Verdünnung der eingesetzten Nanotitandioxidsuspension | 44 |
| Abb. 10: Kaskadenimpaktor von Dekati | 45 |
| Abb. 11: Funktionsprinzip des Impaktors | 46 |
| Abb. 12: Trennkurve einer Impaktorstufe | 46 |
| Abb. 13: Messaufbau Impaktor | 48 |
| Abb. 14: Bildung von Kondensat auf einer Impaktorstufe..... | 50 |
| Abb. 15: Für Verbrennungsversuche eingesetzte Rostfeuerung der Firma HDG Bavaria..... | 51 |
| Abb. 16: Bindungsarten von Nanomaterialien..... | 52 |
| Abb. 17: Varianten der Aufbringung von Nanomaterial..... | 52 |
| Abb. 18: Holzpellets mit (l.) und ohne oberflächlicher nanoTiO ₂ -Auftragung (r.)..... | 53 |
| Abb. 19: Rapspresskuchenpellets mit (l.) und ohne einpelletiertes nanoTiO ₂ (r.) | 53 |
| Abb. 20: Gemisch aus Holzpellets und nanoTiO ₂ -haltigem Kunststoffgranulat bei Förderversuch in Technikumsanlage | 54 |
| Abb. 21: Massenverteilung des impaktierten Staubes für Versuch V13: Holzpellets mit 10.000 mg nanoTi /kg (Oberflächenauftrag)..... | 55 |
| Abb. 22: Masse an detektiertem Titan je Impaktorstufe für Holzpellets mit 10.000 mg nanoTi /kg (Oberflächenauftrag) | 56 |
| Abb. 23: Massenverteilung des impaktierten Staubes für Versuch V14: Rapspresskuchenpellets mit 10.000 mg nanoTi /kg, einpelletiert..... | 56 |
| Abb. 24: Masse an detektiertem Titan je Impaktorstufe für Rapspresskuchen mit 10.000 mg nanoTi /kg, einpelletiert..... | 57 |
| Abb. 25: Massenverteilung des impaktierten Staubes | 57 |
| Abb. 26: Masse an detektiertem Titan je Impaktorstufe für Holzpellets mit Kunststoffgranulat | 58 |
| Abb. 27: REM-Aufnahme..... | 59 |

| | |
|---|----|
| Abb. 28: Mögliche Messpunkte für die Impaktormessungen am GKS: 1) nach Kessel, 2) nach Zyklon, 3) nach Sprühabsorber, 4) vor Wäscher, 5) vor Kamin (Bildquelle: GKS)..... | 62 |
| Abb. 29: Beschichtete Aluminiumfolien für die Impaktorstufen nach den Probemessungen..... | 63 |
| Abb. 30: Ausgewählte Impaktorstufen nach Probemessung..... | 64 |
| Abb. 31: Messstellenplan für die Messkampagnen im GKS Schweinfurt | 65 |
| Abb. 32: Übersicht des zeitlichen Ablaufs für die Messkampagne 1 im GKS Schweinfurt..... | 65 |
| Abb. 33: Übersicht des zeitlichen Ablaufs für die Messkampagne 2 im GKS Schweinfurt..... | 67 |
| Abb. 34: Messstellen Abgasbeprobung im GKS Schweinfurt | 67 |
| Abb. 35: Probenahmestellen Rückstände im GKS Schweinfurt | 68 |
| Abb. 36: Eindüsung des Nanomaterials im GKS Schweinfurt | 69 |
| Abb. 37: Messstelle vor Wäscher: Korrosion auf Sammelmedien des Impaktors | 70 |
| Abb. 38: Reproduzierbarkeit Referenzmessung: Staubkonzentration | 71 |
| Abb. 39: Reproduzierbarkeit Referenzmessung: Titankonzentration..... | 72 |
| Abb. 40: Reproduzierbarkeit Referenzmessung..... | 72 |
| Abb. 41: Reproduzierbarkeit der Messungen mit nanoTiO ₂ -Einbringung: Staubkonzentration..... | 73 |
| Abb. 42: Reproduzierbarkeit der Messungen mit nanoTiO ₂ -Einbringung: Titankonzentration | 73 |
| Abb. 43: Vergleich der Staubkonzentrationen | 74 |
| Abb. 44: Vergleich der Staubkonzentrationen | 75 |
| Abb. 45: Vergleich der Titankonzentrationen..... | 76 |
| Abb. 46: Vergleich der Titankonzentrationen..... | 76 |
| Abb. 47: Prozentualer Anteil des Titans am Staub entlang des Abgasweges | 78 |
| Abb. 48: Vergleich der Staub und Titankonzentration entlang des Abgasweges | 79 |
| Abb. 49: Titan-Bilanz der ersten Messkampagne mit Titanzugabe im GKS Schweinfurt. | 83 |
| Abb. 50: Titan-Bilanz der zweiten Messkampagne mit Titanzugabe im GKS Schweinfurt. | 83 |
| Abb. 51: Mess- und Probenahmestellen in der Klärschlammverbrennung ZVK Neu-Ulm..... | 87 |
| Abb. 52: Messstelle Abgasbeprobung im ZVK Neu-Ulm | 87 |
| Abb. 53: Messstellen Abgasbeprobung im ZVK Neu-Ulm | 88 |
| Abb. 54: Probenahmestellen Rückstandsproben im ZVK Neu-Ulm | 88 |
| Abb. 55: Probenahmestellen Rückstandsproben im ZVK Neu-Ulm | 88 |
| Abb. 56: Exemplarischer Versuchsablaufplan im ZVK Neu-Ulm für Versuchskampagne 2 | 91 |
| Abb. 57: Einbringung TiO ₂ Material..... | 91 |

| | |
|--|-----|
| Abb. 58: Reproduzierbarkeit Referenzmessungen: Staubkonzentration | 93 |
| Abb. 59: Reproduzierbarkeit Referenzmessungen: Staubkonzentration | 93 |
| Abb. 60: Bildung von Kondensat auf einer Impaktorstufe | 94 |
| Abb. 61: Reproduzierbarkeit Referenzmessungen: Titankonzentration..... | 94 |
| Abb. 62: Reproduzierbarkeit Referenzmessungen: Titankonzentration..... | 95 |
| Abb. 63: Vergleich der Staub- und Titankonzentrationen entlang des Abgasweges | 96 |
| Abb. 64: Reproduzierbarkeit der Messungen mit nanoTiO ₂ -Einbringung: Staubkonzentration..... | 97 |
| Abb. 65: Reproduzierbarkeit der Messungen mit nanoTiO ₂ -Einbringung: Staubkonzentration..... | 97 |
| Abb. 66: Reproduzierbarkeit der Messungen mit nanoTiO ₂ -Einbringung: Titankonzentration | 98 |
| Abb. 67: Reproduzierbarkeit der Messungen mit nanoTiO ₂ -Einbringung: Titankonzentration | 99 |
| Abb. 68: Vergleich der Staub- und Titankonzentrationen entlang des Abgasweges | 99 |
| Abb. 69: Vergleich der mittleren Staubkonzentrationen | 100 |
| Abb. 70: Vergleich der mittleren Staubkonzentrationen | 101 |
| Abb. 71: Vergleich der mittleren Titankonzentrationen | 102 |
| Abb. 72: Vergleich der mittleren Titankonzentrationen | 102 |
| Abb. 73: Vergleich der Referenzmessung und der Messung nach der nanoTiO ₂ - Einbringung | 103 |
| Abb. 74: Titan-Bilanz der ersten Messkampagne mit Titanzugabe im ZVK Steinhäule. | 107 |
| Abb. 75: Titan-Bilanz der zweiten Messkampagne mit Titanzugabe im ZVK Steinhäule. | 108 |
| Abb. 76: REM-EDX-Ergebnisse Adsorberrückstand | 108 |
| Abb. 77: REM-EDX-Ergebnisse der Gesamtstaubmessung | 109 |

Tabellenverzeichnis

| | |
|--|-----|
| Tab. 1: Häufigste Nanomaterialien in Konsumgütern (Kuhlbusch et al., 2010; Donauer et al., 2012)..... | 34 |
| Tab. 2: Übersicht zu Produktionsmengen ausgewählter Nanomaterialien (Piccino, 2012; Hendren, 2011)..... | 34 |
| Tab. 3: Trennkorngrößen der Impaktorstufen (nach: (Dekati Ltd., 2010)) | 47 |
| Tab. 4: Versuchs- und Analyseplan für die Technikumsversuche bei Fraunhofer UMSICHT | 54 |
| Tab. 5: EDX-Analysespektrum der in Abbildung 27 dargestellten Messpunkte, Werte in Atomprozent..... | 59 |
| Tab. 6: Übersicht der Massenbilanzen und Titananteile zu Versuchen mit Holz und Rapspresskuchen mit jeweils 10.000 mg nanoTi/kg | 60 |
| Tab. 7: Titangehalte der Feststoffproben als Mittelwert je Messstelle aus den Vorversuchen | 64 |
| Tab. 8: Trennkorngrößen der eingesetzten Impaktoren | 66 |
| Tab. 9: Berechnung Nanotitandioxidmengen und Titangehalte | 69 |
| Tab. 10: Werte der einzelnen Impaktor-Messungen am GKS Schweinfurt | 78 |
| Tab. 11: Vergleich der Titangehalte der Rückstände während der Referenzmessung und der Titandioxid-Einbringung..... | 81 |
| Tab. 12: In- und Outputströme des GKS Schweinfurt für das Jahr 2011 | 82 |
| Tab. 13: Trennkorngrößen der eingesetzten Impaktoren | 89 |
| Tab. 14: Versuchsablaufplan im ZVK Neu-Ulm..... | 90 |
| Tab. 15: Verwendete Nanomaterialmengen während der beiden Messkampagnen | 92 |
| Tab. 16: Werte der einzelnen Impaktor-Messungen bezogen auf den Gesamtstaubgehalt im ZVK Neu-Ulm..... | 104 |
| Tab. 17: Vergleich der Titangehalte der Rückstände und des Abgases während der Referenzmessung und der Messung mit Titandioxid-Einbringung | 105 |
| Tab. 18: In- und Outputströme des ZVK Neu-Ulm | 106 |
| Tab. 19: EDX-Analysespektrum der in Abbildung 76 dargestellten Messpunkte, Werte in Atomprozent..... | 109 |

Abkürzungen

| | |
|----------------------|---|
| BMBF | Bundesministerium für Bildung und Forschung |
| BMU | Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit |
| BUND | Bund für Umwelt- und Naturschutz Deutschland |
| EDX | <i>energydispersive X-ray analysis (Energiedispersive Röntgenspektroskopie)</i> |
| ENM | Engineered Nanomaterials |
| GKS | Gemeinschaftskraftwerk Schweinfurt |
| ICP | Inductively Coupled Plasma |
| ISO | International Organization For Standardization |
| IUTA | Institut für Energie- und Umwelttechnik e. V. |
| JRC | Joint Research Centre |
| KS | Kunststoff |
| m ³ i.N. | Normkubikmeter |
| mg/kg | Milligramm je Kilogramm (entspricht einem Millionstel, massenbezogen) |
| MS | mass spectroscopy |
| nanoTiO ₂ | nanoskaliges Titandioxid |
| nm | Nanometer |
| REM | Rasterelektronenmikroskop |
| RGR | Rauchgasreinigung |
| RPK | Rapspresskuchen |
| SCENIHR | Wissenschaftlicher Ausschuss der Europäischen Kommission zu „Neu auftretenden und neu identifizierbaren Gesundheitsrisiken“ |
| SNCR | Selektive nichtkatalytische Reduktion |
| Ti | Titan |
| Ti _{ges} | gesamter Titangehalt |
| TiO ₂ | Titandioxid |
| TS | Trockensubstanz |
| TUM | Technische Universität München |
| VCI | Verband der chemischen Industrie |
| ZVK | Zweckverband Klärwerk |

1 Zusammenfassung

Derzeit befindet sich eine Vielzahl von Produkten auf dem Markt, die so genannte synthetische Nanomaterialien enthalten. Eine Steigerung des Einsatzes von Nanomaterialien wird aufgrund der positiven wirtschaftlichen Lage in den kommenden Jahren erwartet (BMBF 2013). Diese Steigerung bedingt allerdings auch, dass diese Materialien am Ende ihres Lebenszyklus teilweise im Abfall enthalten sind und somit in Anlagen zur thermischen Abfallbehandlung gelangen. Aus diesem Grund gewinnt die Frage, ob eine sichere Entsorgung solcher Partikel und in Abfällen möglich ist, große Bedeutung. Dies schließt die Frage mit ein, welcher Anteil der Nanomaterialien bzw. auch als nanoskalige Partikel bei der thermischen Verwertung von Abfällen und Klärschlamm freigesetzt werden und diese möglicherweise Menschen und Umwelt schaden.

Der Kenntnisstand über den Verbleib von nanomaterialhaltigen Abfällen in der Entsorgungsphase ist gering. Innerhalb des dreijährigen Projektes des Umweltbundesamtes »Untersuchung möglicher Umweltauswirkungen bei der Entsorgung nanomaterialhaltiger Abfälle in Abfallbehandlungsanlagen« wurden als Grundlage der Kenntnisstand hinsichtlich des Aufkommens und der Verbreitung von nanomaterialhaltigen Abfällen dokumentiert. Anschließend wurden grundsätzliche Mechanismen und Vorgänge von Nanomaterialien in der thermischen Verwertung durch systematische Versuche in Kleinfeuerungsanlagen im Technikumsmaßstab untersucht. Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurden Messungen an einer realen Müllverbrennungs- und Klärschlammverbrennungsanlage zum Verhalten von nanomaterialhaltigen Abfällen bei der Verbrennung durchgeführt.

Durch die Untersuchungen konnten Erkenntnisse über Verbleib und mögliche strukturelle Veränderungen des Nanomaterials gewonnen werden. Hierzu wurde der gesamte Weg vom Abfallstoff über Verbrennung, Filterung des Abgases bis hin zu einer möglichen Freisetzung in die Umwelt betrachtet. Aus den Experimenten wurden letztendlich die Verteilungspfade des untersuchten Nanomaterials in Schlacke und Flugstaub sowie im Abgas nach den Filteranlagen ermittelt und soweit realisierbar quantifiziert.

Bei nanomaterialhaltigem Abfall sind verschiedene Arten von Abfällen zu betrachten und diese auf den Anfallort und die eingesetzte Menge an ENMs (engineered nanomaterials) zu unterscheiden. Das Maß der Freisetzung von ENMs ist grundsätzlich durch die Nutzung und die Art der Abfallbehandlung bestimmt. Abfälle aus Produkten, in denen Nanomaterialien enthalten sind, werden als „nanomaterialhaltige Abfälle“ bezeichnet. In beiden Fällen muss gemäß der rechtlichen Definition von Abfall eine Entledigung stattfinden, eine Entledigungsabsicht vorliegen oder eine Entledigung zum Schutz des Allgemeinwohls geboten sein. Nanomaterialhaltige Rückstände aus der Emissionsminderung in Anlagen, zum Beispiel Klärschlämme oder Filterrückstände aus thermischen Verwertungsanlagen, werden ebenfalls als nanomaterialhaltige Abfälle bezeichnet (Reihlen, A. & Jepsen, D., 2015). Die Untersuchungen im Rahmen des UFOPLAN-Projektes beziehen sich auf nanomaterialhaltige Abfälle.

Nanomaterialien werden schon lange nicht mehr nur in Hightech-Anwendungen eingesetzt. Der Wunsch der Verbraucher nach Produkten mit immer höherer Funktionalität zeigt sich auch in steigendem Nanomaterialeinsatz in Konsumprodukten. Nachfolgend wird eine Auswahl an Konsumgütern und darin enthaltende Nanomaterialien aufgelistet (s. Tabelle 1-Z).

Tab. 1-Z: Häufigste Nanomaterialien in Konsumgütern (Kuhlbusch et al., 2010; Donauer et al., 2012)

| Nanomaterial | Konsumgüter |
|----------------|---|
| Titandioxid | Kosmetika, Oberflächenbeschichtungen, Farben |
| Siliziumdioxid | Lacke, Dispersionsfarben, Rieselhilfe in Lebensmittel |
| Zinkoxid | Kosmetika, Farben |
| Silber | Medizinische Produkte, Lebensmittelverpackungen, Textilfasern |

Angaben zu Herstellungsmengen von Nanomaterialien variieren je nach Datenquelle sehr stark. Tabelle 2-Z zeigt eine Übersicht zu Produktionsmengen ausgewählter Nanomaterialien.

Tab. 2-Z: Übersicht zu Produktionsmengen ausgewählter Nanomaterialien (Piccino, 2012, Hendren 2011)

| Produktionsvolumen von zehn Nanomaterialien Europa und weltweit | Abschätzung US-Produktion | | |
|---|--------------------------------------|-------------------|------------------------------|
| | EU | Weltweit | USA |
| | Medianwert (25/75 Perzentile), [t/a] | | Unter- und Obergrenze, [t/a] |
| Nano-Titandioxid | 550 (55-3.000) | 3.000 (550-5.500) | 7.800-38.000 |
| Nanosilber | 5,5 (0,6-55) | 55 (5,5-550) | 2,8-20 |
| Nano-Ceroxid | 55 (0,55-2.800) | 55 (5,5-550) | 35-700 |
| CNT (Carbon Nano Tubes) | 550 (180-550) | 300 (55-550) | 55-1.101 |
| Fullerene | 0,6 (0,6-5,5) | 0,6 (0,6-5,5) | 2-80 |
| Nano-Zinkoxid | 55 (5,5-28.000) | 550 (55-550) | |
| Nano-Siliziumoxid | 5.500 (55-55.000) | 5.500 (55-55.000) | |
| Nano-Eisenoxid | 550 (30-5.500) | 55 (5,5-5.500) | |
| Nano-Aluminiumoxid | 550 (0,55-500) | 55 (55-5.500) | |
| Quantum dots | 0,6 (0,6-5,5) | 0,6 (0,6-5,5) | |

Betrachtet man die Produktionsdaten verschiedener Nanomaterialien, fallen die Unsicherheit und teils große Schwankungen in den Zahlenwerten auf. Oftmals werden nur für spezielle Szenarien Werte erhoben und die lückenhafte Datenlage der tatsächlichen Mengen führen zu diesen extremen Unterschieden.

Aufgrund der fehlenden Deklarationspflicht und dem steigenden Trend beim Einsatz von Nanomaterialien ist davon auszugehen, dass sich ein Teil der nanopartikelhaltigen Produkte nach ihrer Verwendung im Siedlungsabfall wiederfindet. Innerhalb Deutschlands wird dieser Siedlungsabfall zu großen Teilen einer thermischen Verwertung zugeführt. Im Jahr 2012 fielen in Deutschland ca. 49,8 Mio. Tonnen Siedlungsabfall an. Neben dem Recycling und biologischer

Verwertung wurden davon ca. 20 Mio. Tonnen Siedlungsabfälle der thermischen Verwertung in ca. 70 Anlagen zugeführt. Der thermisch verwertete Siedlungsabfall besteht hauptsächlich aus gemischtem Siedlungsabfall (68 %) und gemischt anfallenden Gewerbe- oder Industrieabfällen zur Verwertung (ca. 20 %). Der restliche Anteil wird als sonstige Abfälle deklariert (Statistisches Bundesamt, 2012).

Eine weitere Eintragsquelle für Nanomaterialien in die Entsorgungspfade ist der Weg über die Kläranlagen und der thermischen Entsorgung der anfallenden Klärschlämme (in Deutschland ca. 1,9 Mio. t TM/a). Mit einem Anteil von rund 55 % wurde im Jahr 2012 mehr als die Hälfte des Klärschlammes in Verbrennungsanlagen thermisch behandelt. Vor allem für nanoskaläres Silber und TiO_2 scheint der Eintrag ins Abwasser der vorwiegende Expositionspfad zu sein.

Aufgrund der unterschiedlichen Studienergebnisse zum Freisetzungverhalten ist eine genauere Betrachtung bestimmter Nanopartikel, beispielsweise nanoTiO_2 , erforderlich, um deren Verteilungspfade innerhalb von Abfall- und Klärschlammverbrennungsanlagen systematisch zu untersuchen. Im Rahmen des Projektes wurden deshalb Verbrennungsversuche in Kleinf Feuerungsanlagen und Messungen in je einer realen Abfall- und Klärschlammverbrennungsanlage durchgeführt.

Als Modellsubstanz für die im Rahmen dieses Projektes durchgeführten Versuchskampagnen wurde nanopartikuläres Titandioxid gewählt. Nach bisherigen Erkenntnissen bilden Silber und Titandioxid hinsichtlich ihrer Marktverbreitung die relevantesten synthetischen Nanomaterialien, wobei der Anschaffungspreis von Nanotitandioxid im Vergleich zu Nanosilber deutlich günstiger ist. Weitere Vorteile von Nanotitandioxid hinsichtlich der Versuchsbedingungen sind der hohe Schmelzpunkt (ca. 1855 °C) sowie das chemisch stabile und inerte Verhalten von Titandioxid. Dies ermöglicht eine vollständige Erfassung der Verteilungspfade in den Verbrennungsanlagen. Für die Untersuchungen wurde Titandioxid mit einer Primärpartikelgröße von ca. 10 nm der Firma Huntsman (Hombikat UV 100 WP) und aus sicherheitstechnischen Gründen und wegen der einfacheren Handhabung sowie besseren Dosierung zum Brennstoff als stabile wässrige Suspension verwendet.

Bei allen Versuchen wurden die Brennstoffe als Referenz und mit angereichertem Nanomaterial, die anfallenden Aschen sowie die Staubbeladung im Roh- und Reingas mit gravimetrischer Gesamtstaubmessung und mit Kaskadenimpaktoren zur Messung der Partikelverteilung analysiert. Alle Fraktionen und Rückstände der Verbrennung und Abgasreinigung wurden mittels ICP-MS (Massenspektroskopie nach Plasmaaufschluss) auf ihren Elementgehalt Titan analysiert. Das Nanomaterial wird als Titandioxid in allen Versuchen zugegeben, mittels ICP-MS wird der Gehalt an Titan erfasst. Daher wird einheitlich Titan als Referenzgröße herangezogen. Proben mit erhöhten Konzentrationen wurden zusätzlich mit Hilfe von Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht.

Im Feuerungstechnikum von Fraunhofer UMSICHT wurden Verbrennungsversuche mit gezielter Aufgabe von nanoTiO_2 in einer Rostfeuerung mit 100 kW Feuerungswärmeleistung durchgeführt. Dadurch sollten Erkenntnisse sowohl für die Versuchsdurchführung, das Einbringen des Nanomaterials in die Feuerung, die Handhabung des Impaktors als auch hinsichtlich der Analytik zur Detektion von Titan in den Ascheproben und den jeweiligen Filterstufen gewonnen werden.

Für die Verbrennungsversuche kamen Holzpellets und Rapspresskuchenpellets, in die Nanotitanoxid einpelletiert bzw. als Suspension oberflächlich aufgebracht wurde, zum Einsatz. Die Handhabung der Nanomaterialzugabe zum Brennstoff ist bei der oberflächlichen Aufbringung

in Form einer Suspension aber wesentlich einfacher, auch im Hinblick auf die benötigten Inputmengen für die Versuche in den Großanlagen zur Abfall- und Klärschlammverbrennung zu favorisieren. Weiterhin hat die Verdoppelung des TiO₂-Gehalts im Brennstoff von 5.000 mg/kg auf 10.000 mg/kg keine analoge Erhöhung der detektierten Titangehalte der impaktierten Staubproben hervorgerufen. Tabelle 3-Z gibt einen Überblick über die durchgeführten Versuche.

Tab. 3-Z: Versuchs- und Analyseplan für die Technikumsversuche bei Fraunhofer UMSICHT

| <i>Versuch-Nr.</i> | <i>Brennstoff</i> | <i>EDX/REM ICP-Analyse Impaktor</i> | | |
|--------------------|--|-------------------------------------|---|---|
| V1 | Holzpellets | | | x |
| V2 | Holzpellets + ca. 4.000 mg Ti/kg, Oberflächenauftrag | x | x | x |
| V3 | Holzpellets | x | | x |
| V4 | Holzpellets + ca. 4.000 mg Ti/kg , Oberflächenauftrag | x | x | x |
| V5 | Rapspresskuchen (RPK)-Pellets | | | x |
| V6 | Rapspresskuchen (RPK)-Pellets | | x | x |
| V7 | RPK-Pellets + ca. 5.000 mg Ti/kg, einpelletiert | | x | x |
| V8 | RPK-Pellets + ca. 5.000 mg Ti/kg, einpelletiert | x | | x |
| V9 | Holzpellets + ca. 10.000 mg Ti/kg, Oberflächenauftrag | x | | x |
| V10 | Holzpellets + ca. 10.000 mg Ti/kg, Oberflächenauftrag | | x | x |
| V11 | Holzpellets + 15-20 % Kunststoff (KS)-Granulat | | x | x |
| V12 | Holzpellets + 15 % KS-Masterbatch á 5.000 mg Ti/kg (750 mg Ti _{ges} /kg) | | x | x |
| V13 | Holzpellets + ca. 10.000 mg Ti/kg, Oberflächenauftrag | | x | x |
| V14 | RPK-Pellets + 10.000 mg Ti/kg, einpelletiert | | x | x |
| V15 | Holzpellets + 750 mg Ti/kg, Oberflächenauftrag | | x | x |

In Tabelle 4-Z sind im Ergebnis der Technikumsversuche V13 und V14 die ermittelten Brennstoff-, Asche- und Staubmengen einschließlich der darin enthaltenen Titananteile zusammengestellt.

Tab. 4-Z: Übersicht der Massenbilanzen und Titananteile zu Versuchen mit Holz und Rapspresskuchen mit jeweils 10.000 mg nanoTi/kg

| Einheit | Holz mit 10.000 mg nanoTi /kg (oberflächlich aufgetragen) | | RPK mit 10.000 mg nanoTi /kg (einpelletiert) | |
|---------------------------------|---|-------|--|-------|
| | g | % | g | % |
| Brennstoffmenge | 93.900 | | 82.000 | |
| Brennstoffmenge, Titananteil | 543 | 0,58 | 510 | 0,62 |
| Rostasche | 1.590 | | 7.140 | |
| Rostasche, Titananteil | 431 | 27,11 | 639 | 8,95 |
| Staub im Abgas | 55 | | 83 | |
| Staub im Abgas, Titananteil | 2,3 | 4,18 | 13 | 15,66 |

Anhand der Titananalytik kann zusammen mit den angegebenen Brennstoff- und Titanmengen eine Bilanz über den gesamten Versuch gezogen werden. Bezogen auf die wiedergefundene Titanmenge wurde nur ein Anteil von unter 2 Ma.-% in das Abgas überführt. Mit dem analysierten Titangehalt in der Rostasche ist aufgrund der relativ kleinen beprobten Aschemenge und den dadurch bedingten Unsicherheiten keine exakte Bilanzierung gegeben. Es kann jedoch prinzipiell davon ausgegangen werden, dass über 98 Ma.-% des Titans in der Rostasche verbleiben. Die Ergebnisse haben weiterhin gezeigt, dass Titandioxid, welches mit einer Partikelgröße von 10 nm dem Brennstoff zugeführt wurde, überwiegend in den Impaktorstufen für größere Partikelgrößen detektiert werden konnte. Dies weist darauf hin, dass das zugegebene nanoTiO₂ agglomeriert bzw. aggregiert.

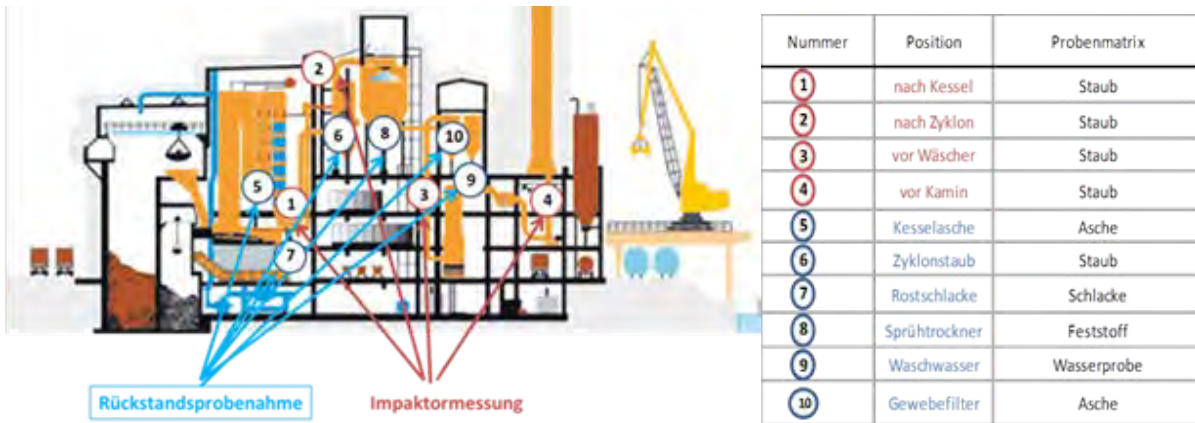
Die Wiederfindungsrate des angegebenen Titans konnte dabei nicht eindeutig bestimmt werden. Bei dem Versuch mit Holz und 10.000 mg nanoTi/kg sind ca. 80 % des Titans wiedergefunden worden. Bei dem Versuch mit Rapspresskuchen sind laut Analyse über 100 % Wiederfindungsrate erreicht worden. Abweichungen können dabei aufgrund der Probenahme aus der Rostasche, von Messfehler bei der Auswaage und Staubmessung sowie Messfehlen bei der Titananalytik auftreten.

Im Rahmen der Versuchsmessungen an einer der drei baugleichen Verbrennungslinien des GKS Schweinfurt mit einem Abfalldurchsatz von jeweils 8 Mg/h wurden nach Referenzmessreihen zur Bilanzierung des Ist-Standes der Flugstäube und Verbrennungsrückstände und zur Messung der Hintergrundbelastung an Titan zwei Messkampagnen mit Einbringung an Nanomaterial durchgeführt. Zur Abgasreinigung durchläuft das Abgas aus der Abfallverbrennung die Komponenten SNCR zur Entstickung, Multizyklon, Sprühtrockner, Gewebefilter und Wäscher.

Zur möglichst vollständigen Bilanzierung und Ermittlung der Verteilungspfade der Nanopartikel wurden sowohl verschiedene Verbrennungsrückstände, anfallende Feststoffe und Wasserproben der Abgasreinigungsanlagen, sowie das Abgas mittels Kaskadenimpaktoren untersucht. Abbildung 1-Z zeigt die herangezogenen Messpunkte in der Müllverbrennungsanlage. Die roten Ziffern

zeigen die kontinuierlichen Impaktormessungen im Abgas, die blauen Zahlen die diskontinuierliche Rückstandsprobenahme.

Abb. 1-Z: Messstellenplan für die Messkampagnen im GKS Schweinfurt

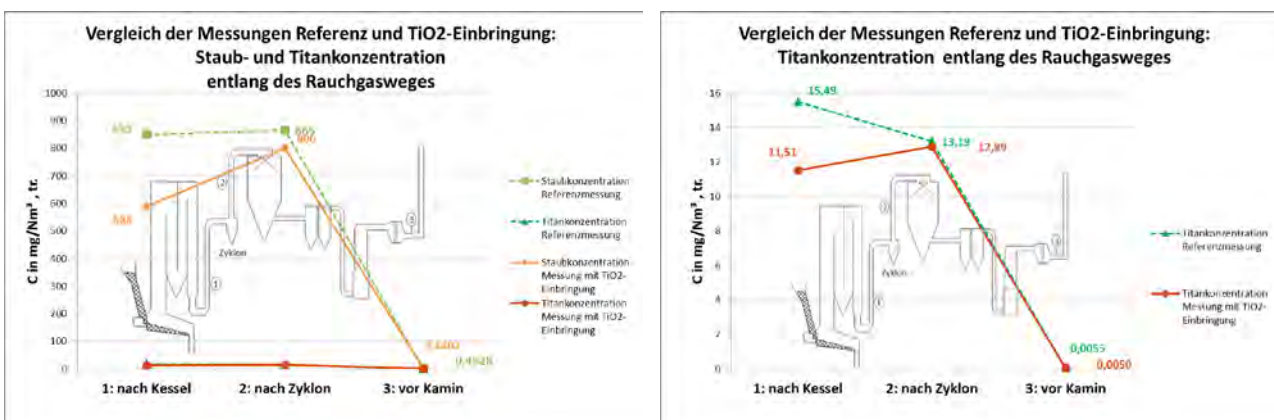


Messstellenplan für die Messkampagnen im GKS Schweinfurt

Das Nanomaterial Titandioxid wurde durch die Eindüsung einer Titandioxid-Suspension auf den Brennstoff über die vorhandene Löschwassereindüsung in den Aufgabetrichter der Verbrennungslinie aufgebracht. Es wurde eine 50 %-ige Titandioxid-Suspension verwendet, welche mit Polyacrylat stabilisiert und durch die geringe Viskosität leicht pumpfähig und über Düsen einsprühbar ist. Die Impaktormessungen erfolgten an Messpunkten direkt nach Austritt aus dem Kessel, nach Austritt aus dem Zyklon, nach dem Sprühabsorber, nach Austritt aus dem Gewebefilter und direkt vor dem Eintritt des Abgases in den Kamin. Parallel zu den Impaktormessungen wurden die Gesamtstaubmengen im Abgas gravimetrisch gemessen sowie Feststoffproben aus der Rostasche, den Aschen aus den Kesselzügen, den Rückständen aus dem Sprühabsorber und der Asche aus dem Gewebefilter genommen.

Die Referenzmessungen zeigten, dass der tatsächliche Hintergrundwert des Titans im Input an den beiden Messtagen im Mittel bei 0,16 Ma-% lag. Die geplante Erhöhung des Titangehalts um 0,3 Ma-% konnte bei den Messkampagnen mit nanoTiO₂-Einbringung erreicht werden.

Abb. 2-Z: Vergleich der Staub- und Titankonzentration entlang des Abgasweges



Vergleich der Staub- und Titankonzentration (links) und die Titankonzentration in einem vergrößerten Maßstab (rechts) entlang des Abgasweges

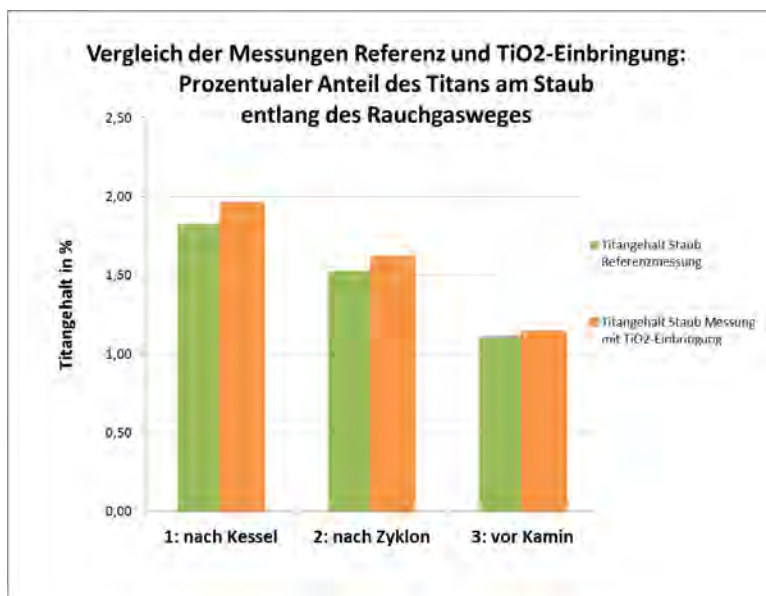
Als Ergebnis der Messungen im GKS Schweinfurt sind in Abbildung 2-Z die Staub- und darin enthaltenen Titankonzentrationen entlang des Abgasweges dargestellt. Die Titankonzentration des Abgases ist im rechten Diagramm in vergrößertem Maßstab dargestellt.

Mit den Ergebnissen der Staubkonzentrationsmessungen konnte eine effektive Reduzierung der Staubkonzentration durch die vorhandenen Abgasreinigungseinrichtungen von ca. 588 mg/m³ i.N. (mit nanoTiO₂-Eindüsung 622 bzw. 555 mg/m³ i.N.) bis ca. 850 mg/m³ i.N. (bei der Referenzmessung 1072 bzw. 629 mg/m³ i.N.) nach Kessel auf ca. 0,4 bis 0,5 mg/m³ i.N. vor Kamin, sowohl bei der Referenzmessung als auch bei der Messung mit nanoTiO₂-Eindüsung, erzielt werden.

Betrachtet man den Verlauf der Titankonzentrationen des Staubes entlang des Abgasweges war das gleiche Profil analog der Staubreduzierung zu erkennen. Die Titangehalte im Abgas wurden in Kombination mit dem Staubgehalt effektiv im Abgas reduziert. Die Abgasmessung direkt vor dem Kamin ergab bei Referenz- und Titanmessung eine ähnliche minimale Titankonzentration von ca. 5 µg/m³ i.N. bis 6 µg/m³ i.N., wobei ca. 0,2 % dieser Titankonzentration bezogen auf den Gesamtstaub im Bereich 28-100 nm detektiert wurde, was den Trennkörngrößen der kleinsten drei Impaktorstufen entspricht. Dies entspricht etwa 1 µg Nanotitan/m³ i.N. Das Nanomaterial kann somit massenmäßig effektiv in der MVA abgeschieden werden.

Abbildung 3-Z zeigt den prozentualen Anteil des Titans am Staub an den jeweiligen Messstellen. Hierbei werden die Messungen Referenz und nanoTitandioxid-Einbringung vergleichend gegenüber gestellt. Der grüne Balken zeigt die Referenzmessung und der orange Balken stellt die Titangehalte während der Titandioxid-Eindüsung dar.

Abb. 3-Z: Prozentualer Anteil des Titans am Staub entlang des Abgasweges



Prozentualer Anteil des Titans am Staub entlang des Abgasweges

Der Titangehalt liegt sowohl bei der Referenzmessung als auch bei der Messung mit Titandioxid-Eindüsung bei etwa 1-2 Massen-% im impaktierten Staub. Die Titandioxid-Einbringung zeigt keine Erhöhung des detektierten Titangehalts an den jeweiligen Messstellen. Das zusätzliche Titan wird größtenteils in die Rostasche eingebunden. Zudem zeigt diese Grafik, dass durch die vorhandenen Abgasreinigungsanlagen der Titangehalt abgesenkt werden kann.

Zur vollständigen Erfassung der Verteilungspfade des Nanomaterials Titandioxid wurden bei den Messkampagnen entlang des Abgasweges drei parallele Impaktormessungen durchgeführt. Die Messungen erfolgten direkt nach dem Kessel, nach dem Zyklon und die Bewertung der gereinigten Abluft durch eine Langzeit-Impaktormessung direkt vor dem Kamin.

Tab. 5-Z: Vergleich der Titangehalte der Rückstände während der Referenzmessung und der Titandioxid-Einbringung

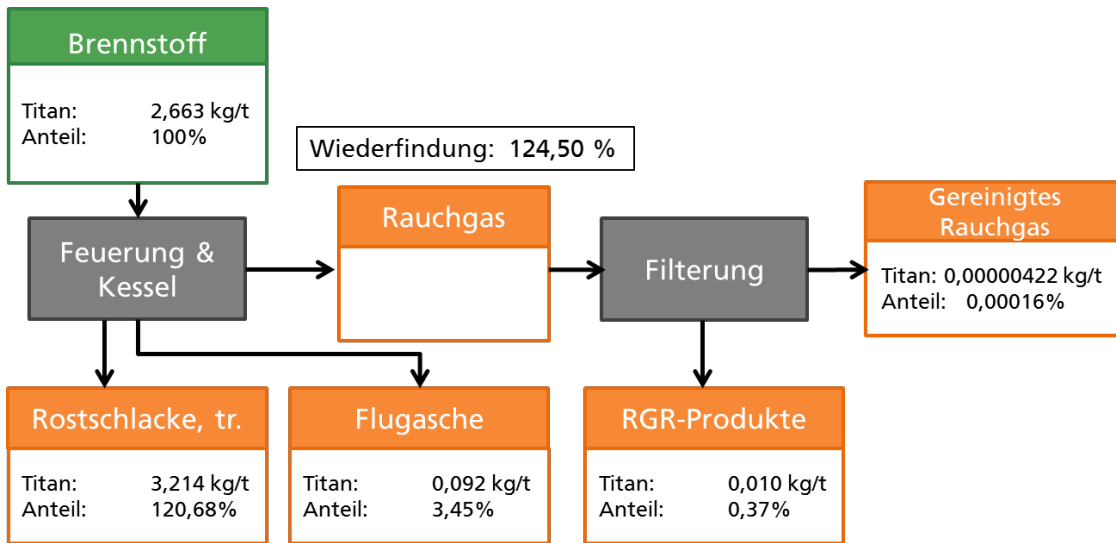
| Probenahmestelle | Referenzmessungen | | Titandioxid Einbringung | |
|--------------------------------|-------------------|------------|-------------------------|------------|
| | 06.05.14 | 16.06.14 | 08.05.14 | 18.06.14 |
| Rostschlacke | 0,5 Ma.-% | 0,6 Ma.-% | 1,8 Ma.-% | 1,4 Ma.-% |
| Entschlackewasser | 0,0 Ma.-% | 0,0 Ma.-% | 0,0 Ma.-% | 0,0 Ma.-% |
| Waschwasser | 0,0 Ma.-% | 0,0 Ma.-% | 0,0 Ma.-% | 0,0 Ma.-% |
| Flugasche | | | | |
| - Kesselasche, 2.+3. Zug | 1,2 Ma.-% | 1,0 Ma.-% | 1,9 Ma.-% | 2,8 Ma.-% |
| - Kesselasche, 4. Zug | 1,1 Ma.-% | 1,0 Ma.-% | 1,8 Ma.-% | 1,7 Ma.-% |
| - Zyklonasche | 1,3 Ma.-% | 1,1 Ma.-% | 1,6 Ma.-% | 1,5 Ma.-% |
| Abgasreinigungsprodukte | | | | |
| - Sprühabsorberasche | 0,08 Ma.-% | 0,19 Ma.-% | 0,25 Ma.-% | 0,21 Ma.-% |
| - Gewebefilterasche | 0,03 Ma.-% | 0,08 Ma.-% | 0,07 Ma.-% | 0,09 Ma.-% |

Neben den Impaktormessungen wurden alle wesentlichen Stoffströme des Kraftwerks untersucht. Dazu zählen Rostschlacke, Entschlackewasser, Waschwasser, Flugasche (Kesselasche 2.+3. Zug, Kesselasche 4. Zug, Zyklonasche) und die Abgasreinigungsprodukte (Sprühabsorberasche, Gewebefilterasche). Die Resultate der Analysen sind in Tabelle 5-Z zusammengefasst.

Vergleicht man die Analysenergebnisse der Referenzmessung mit der Messung bei Eindüsung des Nanomaterials Titandioxid, so kann man eine deutliche Erhöhung des Titangehalts in der Rostschlacke (in der 1. Messkampagne um 1,3 Ma.-% und in der 2. Messkampagne um 0,8 Ma.-%) und der Kesselaschen (Kesselasche 2.+3. Zug: Erhöhung um 0,7 Ma.-% bzw. 1,8 Ma.-%, Kesselasche 4. Zug: Erhöhung jeweils um 0,7 Ma.-%) erkennen. Im Entschlackewasser und im Waschwasser konnte in beiden Messreihen kein Titan detektiert werden. Die Zyklonasche wies beim Vergleich der Analysenwerte eine leichte Erhöhung des Titangehalts um 0,3 Ma.-% bzw. um 0,4 Ma.-% auf. Bei Eindüsung des Titandioxids konnte in der Sprühabsorberasche ein höherer Titangehalt (um 0,17 Ma.-% bzw. um 0,02 Ma.-%) und in der Gewebefilterasche eine Erhöhung des Titangehalts um 0,04 bzw. um 0,01 Ma.-% Titan detektiert werden.

Eine Übersicht der Massen- und Titanbilanzen für die Versuche mit TiO₂-Eindüsung ist in den Abbildungen 4-Z und 5-Z dargestellt. Die jeweiligen Masseangaben beziehen sich auf eine Tonne Müll, der Titananteil auf die zusätzlich eingesetzte Titanmenge.

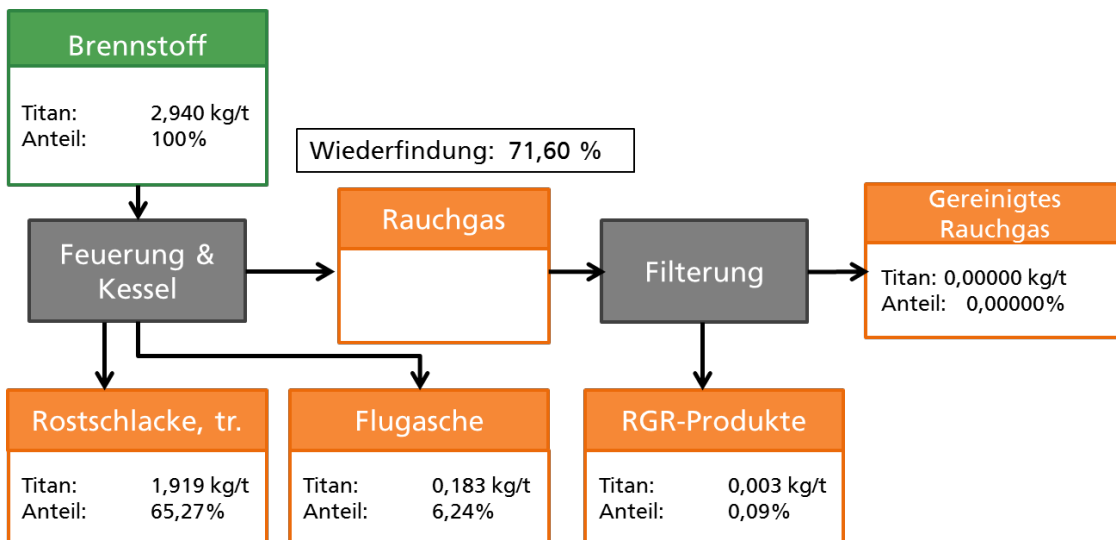
Abb. 4-Z: Titan-Bilanz der ersten Messkampagne mit Titanzugabe im GKS Schweinfurt



Übersicht der Titan-Bilanz der ersten Messkampagne mit Titanzugabe im GKS Scheinfurt; Titanwerte aus Referenzmessung sind abgezogen.

Gemeinsam haben die beiden Versuche, dass der überwiegende Anteil der Wiederfindung des eingesetzten Titans sich auf die festen Rückstände beschränkt. Im Reingas und somit direkt in der Umwelt ist der Titananteil sehr gering. Die relativ großen Unterschiede bei den Wiederfindungsraten aus den beiden Versuchen sind vor allem auf die analysierten Titangehalte in der Rostschlacke zurückzuführen. Trotz Sammlung und Mischung mehrerer Ascheproben ist eine repräsentative Probenahme aus großen Aschemengen bei Großanlagen nur eingeschränkt realisierbar. Durch die eingesetzte Abgasreinigung (vor allem Gewebefilter) wird eine hohe Staub- und Titanabscheidung gewährleistet. Diese Ergebnisse lassen darauf schließen, dass das Nanomaterial Titandioxid, wie auch der als Hintergrund vorhandene Titangehalt während der thermischen Verwertung von Abfällen in der Müllverbrennung kaum in die gereinigte Abluft gelangen und effektiv durch die Abgasreinigung abgeschieden werden.

Abb. 5-Z: Titan-Bilanz der zweiten Messkampagne mit Titanzugabe im GKS Schweinfurt

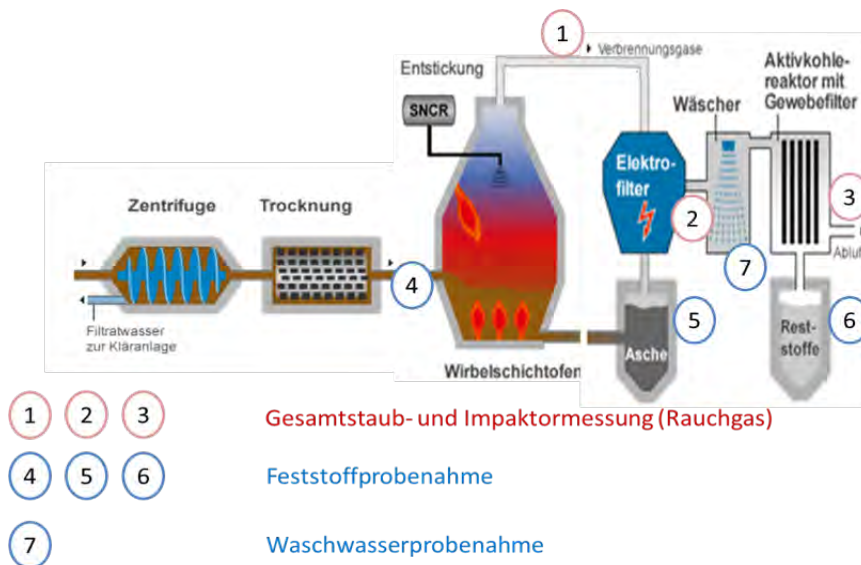


Übersicht der Titan-Bilanz der zweiten Messkampagne mit Titanzugabe im GKS Scheinfurt; Titanwerte aus Referenzmessungen sind abgezogen.

Im Klärwerk Steinhäule in Neu-Ulm (ZVK Neu-Ulm) wird das Abwasser von fast 0,5 Millionen Einwohnern aus der Region gereinigt. Jährlich fließen rund 40 Millionen m³ Abwasser dorthin. Bei der dreistufigen Abwasserreinigung entsteht ca. eine Million Tonnen Rohschlamm. Durch Entwässerung über Dekanter und Zentrifuge sowie Trocknung mit Hilfe von Prozessdampf wird die Masse des Schlammes auf jährlich Zehntausend Tonnen reduziert. Die nach der thermischen Behandlung verbleibenden Aschen summieren sich auf ein Gewicht von ca. 2,5 Tausend Tonnen pro Jahr.

An der Klärschlammverbrennungsanlage in der ZVK Neu-Ulm wurden nach Vorversuchen zwei Messkampagnen durchgeführt. Die Verbrennungsanlage besteht aus einem Wirbelschichtofen mit SNCR-Entstickung und der Abgasreinigungsstrecke mit Elektrofilter, zweistufigem Abgaswäscher und Gewebefilter. Bei den Versuchen wurde eine wässrige nanoTiO₂-Suspension verwendet unmittelbar vor den Feststoffpumpen eingesprüht, die den Klärschlamm in den Feuerraum fördern. Die Staubmessungen gravimetrisch und mit Impaktor erfolgten nach Kessel, nach Elektrofilter und vor Kamin. Feststoffproben wurden vom getrockneten Klärschlamm, von den Aschen aus Elektro- und Gewebefilter, vom Absorberrückstand sowie aus dem Waschwasser des Wäschers entnommen und analysiert. Abbildung 6-Z zeigt die gewählten und beprobten Messstellen in der Klärschlammverbrennung ZVK in Neu-Ulm.

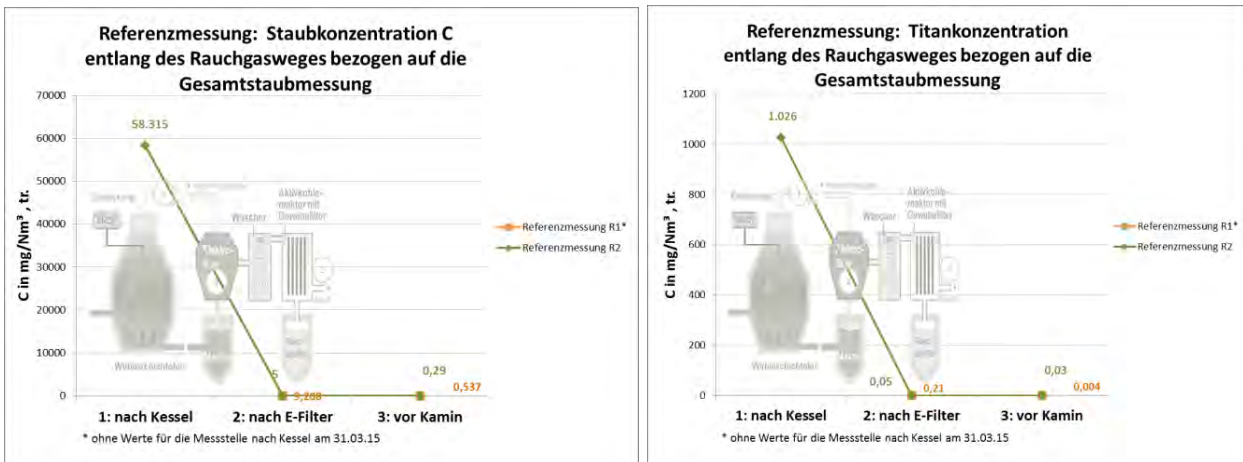
Abb. 6-Z: Mess- und Probenahmestellen in der Klärschlammverbrennung ZVK Neu-Ulm



Mess- und Probenahmestellen in der Klärschlammverbrennung

Als Ergebnis der Messungen in der ZVK Neu-Ulm sind für die Referenzmessung in Abbildung 7-Z und für die Messung mit nanoTiO₂-Einbringung in Abbildung 8-Z die Staub- und darin enthaltenen Titankonzentrationen entlang des Abgasweges dargestellt. Die Titankonzentration des Abgases ist jeweils im rechten Diagramm in vergrößertem Maßstab dargestellt.

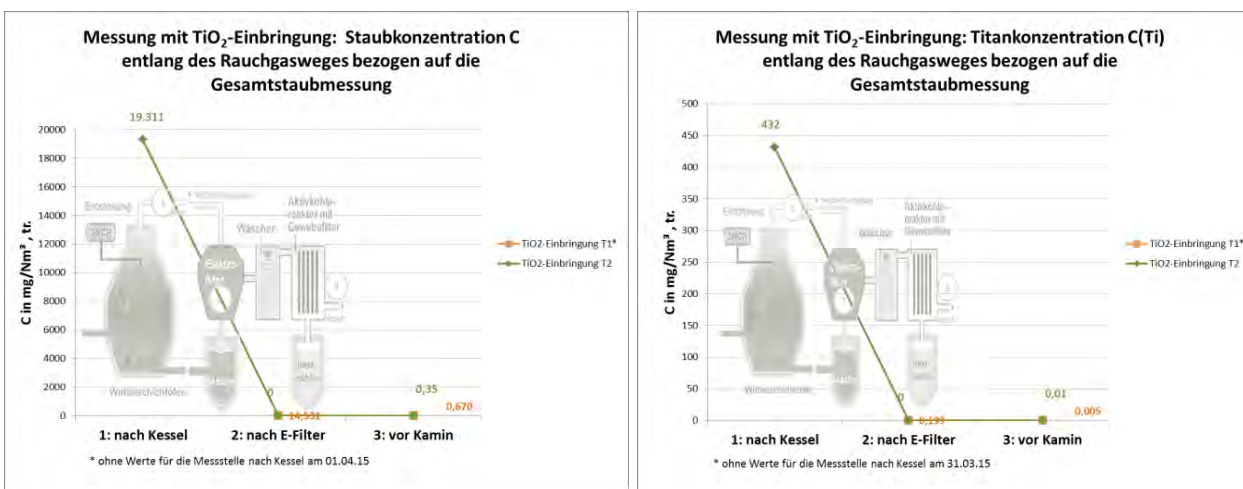
Abb. 7-Z: Referenzmessung: Vergleich der Staub- und Titankonzentration entlang des Abgasweges



Staubkonzentration (links) und Titankonzentration (rechts) der beiden Referenzmessungen R1 und R2 entlang des Abgasweges bezogen auf die Gesamtstaubmessung in mg/m³ i.N.

Der Vergleich der Messergebnisse von Referenzmessung und Messung mit Eindüsung von nanoTiO₂-Suspension zeigt prinzipiell keine Erhöhung der Titankonzentration in den impaktierten Stäuben. Der Gesamtstaubgehalt im Abgas nach Kessel, der in Wirbelschichtfeuerungen relativ stark schwanken kann, betrug ca. 58.315 mg/m³ i.N. bei der Referenzmessung und mit Eindüsung von TiO₂ ca. 19.311 mg/m³ i.N. Der darin enthaltene Titananteil betrug dabei 1,76 Ma.-% bzw. 2,24 Ma.-%. Mit dem Elektrofilter wurde bereits eine Reduzierung des Staubgehaltes auf ca. 5 bis 14 mg/m³ i.N. bei etwas niedrigeren Titangehalten realisiert. Im Abgas vor Kamin wurden Staubkonzentrationen von ca. 0,3 mg/m³ i.N. bzw. 0,7 mg/m³ i.N. gemessen. Die Titankonzentration betrug hier nur noch zwischen ca. 0,004 mg/m³ i.N. bis 0,03 mg/m³ i.N. Diese Werte belegen die Effektivität der installierten Abgasreinigung zur Staub- einschließlich Titanemissionsreduzierung.

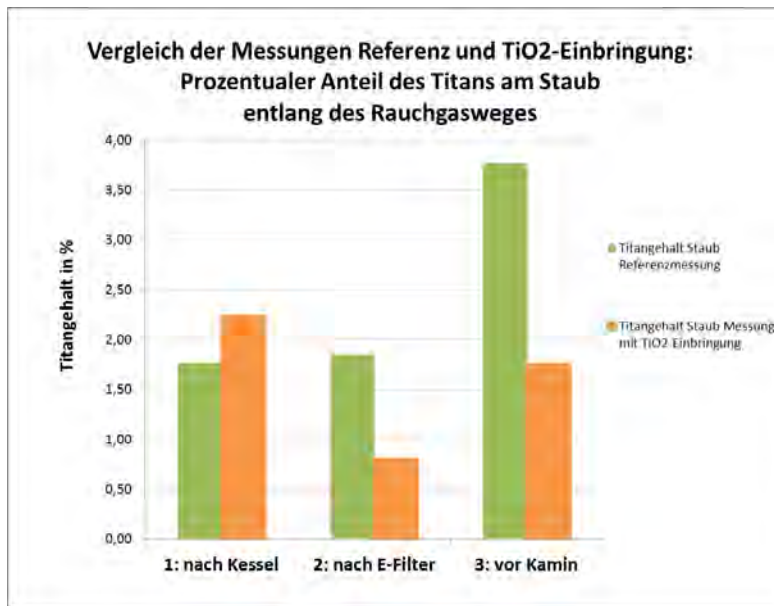
Abb. 8-Z: Messung mit TiO₂-Einbringung: Vergleich der Staub- und Titankonzentration entlang des Abgasweges



Staubkonzentration (links) und Titankonzentration (rechts) der beiden Messungen T1 und T2 entlang des Abgasweges bezogen auf die Gesamtstaubmessung in mg/m³ i.N.

Abbildung 9-Z vergleicht den prozentualen Titananteil im impaktierten Staub an den verschiedenen Messstellen entlang des Abgasweges nach der Referenzmessung sowie nach der Messung mit nanoTiO₂-Einbringung.

Abb. 9-Z: Prozentualer Anteil des Titans am Staub entlang des Abgasweges



Vergleich der Referenzmessung und der Messung nach der nanoTiO₂-Einbringung: Prozentualer Anteil des Titans im Staub entlang des Abgasweges

Unter Berücksichtigung von Mess- und Analyktoleranzen, kann man davon ausgehen, dass der Titangehalt im Staub ca. 1 % - 2 % beträgt. Der höhere Wert bei der Referenzmessung vor Kamin ist analytikbedingt wahrscheinlich nicht realistisch. Hier gab es eine deutliche Abweichung bei der Gesamtstaubmessung bei einer der beiden Referenzmessungen, sodass sich folglich ein hoher relativer Titangehalt ergibt. Auch bei der Einbringung von Nanomaterial konnte keine signifikante Erhöhung des Titangehaltes im Abgas festgestellt werden. Basierend auf den durchgeführten Messungen kann festgehalten werden, dass es keine Indizien für eine erhöhte Freisetzung des Titandioxids entlang des Abgasweges gibt.

Zur Vervollständigung der Stoffströme sind in Tabelle 6-Z die Titangehalte des Klärschlammes und der festen Rückstände Klärschlammmasche und Adsorberrückstand jeweils für die Referenzmessungen und die Messungen mit nanoTiO₂-Einbringung zusammengefasst.

Tab. 6-Z: Vergleich der Titangehalte der Rückstände während der Referenzmessung und der Titandioxid-Einbringung

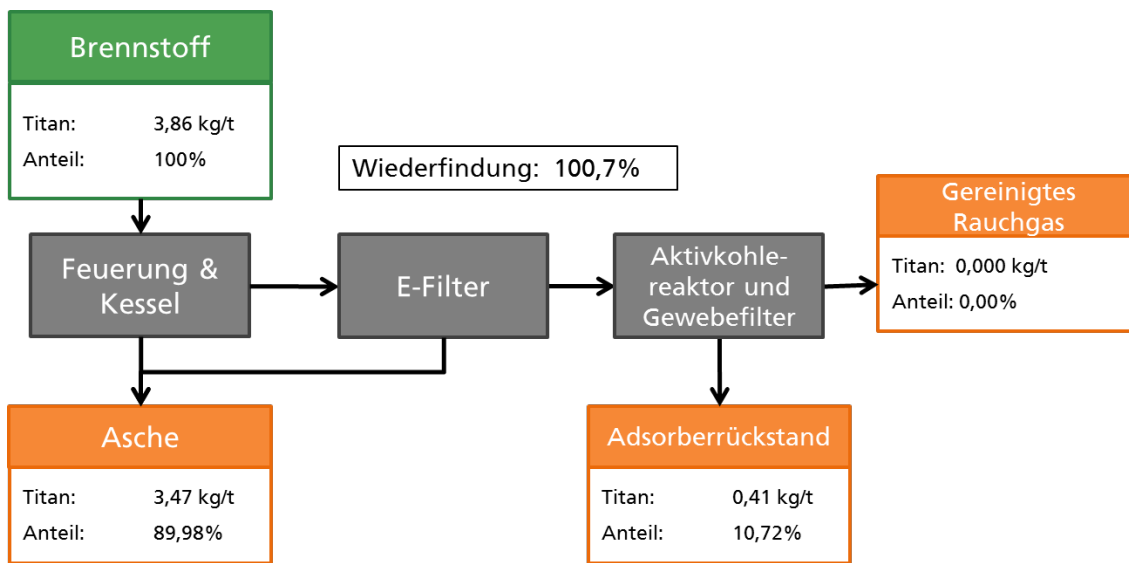
| Probenahmestelle | Referenzmessung | | Titandioxid Einbringung | |
|-------------------|-----------------|-------------|-------------------------|-------------|
| | 31.03.15 | 15.07.15 | 01.04.15 | 16.07.15 |
| Klärschlamm* | 0,076 Ma.-% | 0,103 Ma.-% | 0,081 Ma.-% | 0,115 Ma.-% |
| Klärschlammmasche | 0,366 Ma.-% | 0,375 Ma.-% | 1,407 Ma.-% | 0,564 Ma.-% |
| Adsorberrückstand | 0,037 Ma.-% | 0,042 Ma.-% | 0,041 Ma.-% | 0,045 Ma.-% |

* Klärschlammprobenahme ohne eingedüste Nanotitandioxid-Menge

Die Ergebnisse zeigen für die erste bzw. zweite Referenzmessung einen Gehalt von 0,076 Massen-% bzw. von 0,103 Ma.-% und für die erste bzw. zweite Messung mit nanoTiO₂-Einbringung einen Gehalt von 0,081 Massen-% bzw. von 0,115 Ma.-% im Klärschlamm. Die Einbringung des nanoTiO₂ erfolgt nach der Probenahmestelle des Klärschlammes, sodass die hier

angegeben Werte des Klärschlammes nicht durch die zusätzliche Titanmenge beeinflusst werden. Die zusätzliche Menge an eingedüstem nanoTiO₂ ist in den folgenden Bilanzierungen rechnerisch berücksichtigt. Vergleicht man die Analysenergebnisse der ersten Referenzmessung mit der ersten Messung mit nanoTiO₂-Einbringung, so kann man eine Erhöhung des Titangehalts in der Klärschlammmasche von 0,366 Massen-% auf 1,407 Ma.-% und im Adsorberrückstand von 0,037 Ma.-% auf 0,041 Ma.-% erkennen. Bei dem Vergleich der zweiten Referenzmessung mit der zweiten Messung mit nanoTiO₂-Einbringung zeigen die Werte eine Erhöhung des Titangehalts in der Klärschlammmasche von 0,375 Massen-% auf 0,564 Ma.-% und im Adsorberrückstand von 0,042 Ma.-% auf 0,045 Ma.-% erkennen. Die Werte zeigen, dass auch das zusätzlich eingebrachte Titandioxid vorwiegend in der Kesselasche eingebunden wird.

Abb. 10-Z: Bilanz der ersten Messkampagne mit Titanzugabe in der ZVK Steinhäule.

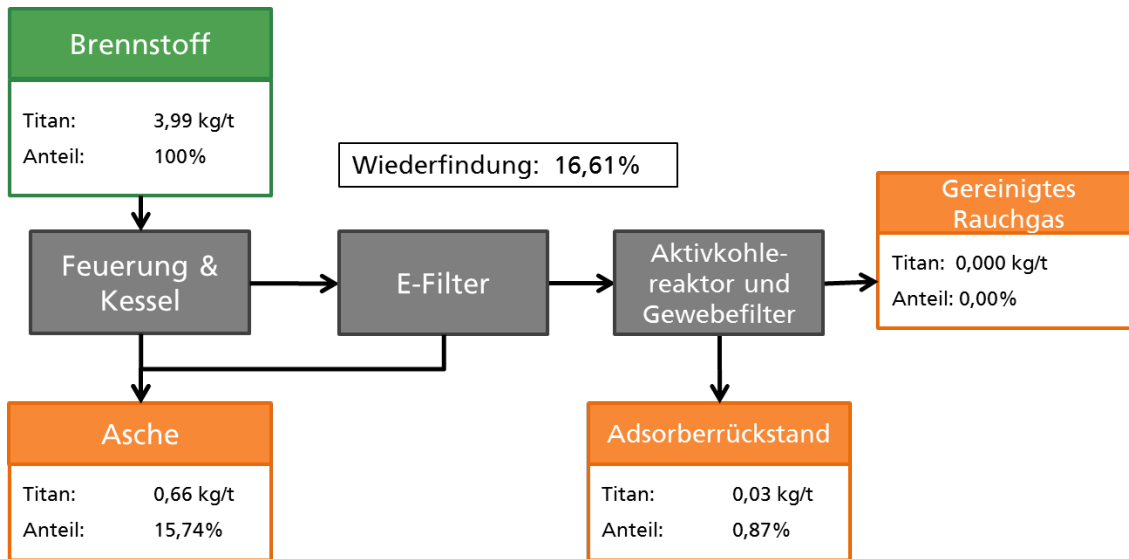


Übersicht der Bilanz der ersten Messkampagne mit nanoTitanzugabe in der ZVK Steinhäule; Titanwerte aus Referenzmessung sind abgezogen.

In den Abbildungen 10-Z und 11-Z sind die Gesamtbilanzen der Titanmassenströme der beiden Messungen mit Titaneindüsung dargestellt. Die spezifischen Masseangaben beziehen sich auf eine Tonne Müllinput.

In der Bilanz der ersten Messung mit Titanzugabe wurde der Großteil des zugegebenen Titans (89,98 %) in der Asche wiedergefunden. Ein geringerer Anteil des Titans (10,72 %) konnte in dem Adsorberrückstand nachgewiesen werden. In dem gereinigten Abgas wurde kein bzw. in der Bilanz vernachlässigbare Menge Titan im Staub gefunden. Die Wiederfindungsrate für Titan betrug 100,7 %.

Abb. 11-Z: Bilanz der zweiten Messkampagne mit Titanzugabe in der ZVK Steinhäule



Übersicht der Bilanz der zweiten Messkampagne mit Titanzugabe in der ZVK Steinhäule; Titanwerte aus Referenzmessung sind abgezogen.

Im Ergebnis der zweiten Messkampagne verblieb das eingesetzte Titan zu 15,74 % in der Asche und zu 0,87 % in m Adsorberrückstand. In dem gereinigten Abgas wurde kein Titan nachgewiesen. Von dem eingesetzten Titan wurden lediglich 16,61 % wiedergefunden. Diese geringe Wiederfindungsrate wird auf das Analyseergebnis der Kesselasche zurückgeführt. Die Probenahme am Abwurf des Ascheaustrags an der Wirbelschichtfeuerung ist bei stark schwankenden Aschequalitäten nur bedingt repräsentativ.

Auch bei der Klärschlammverbrennung zeigt sich, dass das eingebrachte Nanomaterial Titandioxid hauptsächlich in den Rückständen der thermischen Verwertung aufkonzentriert wird. Der Großteil des Titans wird in die Klärschlammmasche verlagert. Ein geringer Anteil findet sich im Adsorberrückstand wieder. Im Reingas und somit für die direkte Freisetzung in die Umwelt ist der Titananteil vernachlässigbar gering.

Die im Rahmen des Projekts betrachteten Verbrennungs- und Abgasreinigungsanlagen entsprechen dem Stand der Technik. Die Erkenntnisse aus den Versuchen können nicht auf Anlagen mit niedrigeren Standards übertragen werden.

2 Summary

Currently, there are a wide variety of products in the market containing so-called synthetic nanomaterials. Because of the positive economic situation (BMBF 2013), increased use of nanomaterials is expected in the future. However, this increase means that these materials will partially be included in waste at the end of their life cycle and thus, reach thermal waste treatment plants. For this reason, the question of the safe disposal of such particles becomes more important. This introduces the question, which percentage of nanomaterials and nano-scale particles are emitted during the thermal recycling of waste and sewage sludge and if these may possibly harm humans and the environment.

There is little knowledge about the whereabouts of nanomaterial-containing waste in the phase of disposal. The three year project of the German Federal Environmental Agency “Assessment of the emission behavior of nanomaterial-containing waste in thermal treatment plants” first documented the state of knowledge regarding the amount and the dispersion of nanomaterial-containing waste. After this, basic mechanisms of the behaviour of nanomaterials in thermal recycling were investigated in systematic experiments in pilot-plant scale firing systems. Based on these results, measurements regarding the behaviour of nanomaterial-containing waste during combustion were taken on an actual waste and a sewage sludge treatment plant.

Through this research, insight could be gained about the whereabouts and possible structural changes of the nanomaterials. From this, the whole process of the waste material from combustion to the filtering of the exhaust gases and a possible release into the environment was examined. In the final analysis, the distribution paths of the inspected nanomaterials in the slag and the fly ash, as well as in the exhaust gas after the filter systems were determined and, as far as possible, quantified from the experiments.

Regarding nanomaterial-containing waste there are different kinds of waste which have to be differed in terms of their place of occurrence and the amount of used ENM (engineered nanomaterials). The rate of release into the environment of ENMs is generally determined by the way of waste treatment. Waste from products containing nanomaterials is referred to as “nanomaterial-containing waste”. Nanomaterial-containing residues from emission control, like sewage sludge or filter residues in thermal recycling plants, are also identified as “nanomaterial-containing waste” (Reihlen, A. & Jepsen, D., 2015). According to the German legal definition of waste, in both cases there has to be either the intention of disposal, a disposal taking place, or disposal is legally required for the sake of public welfare. The UFOPLAN project investigates nanomaterial-containing waste, too.

For quite sometime, nanomaterials have not only been used in high-tech products. The consumer need for products with increasing functionality is reflected in the increased use of nanomaterials in consumer goods. A selection of consumer goods and the contained nanomaterials is listed below (see. table 1-Z).

Tab. 1-Z: Most frequent nanomaterials in consumer goods (Kuhlbusch et al., 2010; Donauer et al., 2012)

| Nanomaterial | Consumer goods |
|------------------|--|
| Titanium dioxide | Cosmetics, surface coatings, paints |
| Silicon dioxide | Varnishes, dispersion paint, anti-caking agent in food |
| Zinc oxide | Cosmetics, paints |
| Silver | Medical products, food packaging, textile fibres |

Data of the production volumes of nanomaterials varies widely between the data origins. Table 2-Z gives an overview of the production of selected nanomaterials.

Tab. 2-Z: Overview of the production volumes of selected nanomaterials (Piccino, 2012, Hendren 2011)

| Production volume of ten nanomaterials in the EU and the world | | | Estimated US production |
|--|---|-------------------|------------------------------|
| | EU | Worldwide | USA |
| | Median value (25/75 percentiles), [t/a] | | Lower and upper limit, [t/a] |
| Nano titanium dioxide | 550 (55-3,000) | 3,000 (550-5,500) | 7,800-38,000 |
| Nano silver | 5.5 (0.6-55) | 55 (5.5-550) | 2.8-20 |
| Nano cerium oxide | 55 (0.55-2,800) | 55 (5.5-550) | 35-700 |
| CNT (carbon nanotubes) | 550 (180-550) | 300 (55-550) | 55-1,101 |
| Fullerene | 0.6 (0.6-5.5) | 0.6 (0.6-5.5) | 2-80 |
| Nano zinc oxide | 55 (5.5-28,000) | 550 (55-550) | |
| Nano silicon oxide | 5,500 (55-55,000) | 5,500 (55-55,000) | |
| Nano iron oxide | 550 (30-5,500) | 55 (5.5-5,500) | |
| Nano aluminium oxide | 550 (0.55-500) | 55 (55-5,500) | |
| Quantum dots | 0.6 (0.6-5.5) | 0.6 (0.6-5.5) | |

Regarding the production figures of the different nanomaterials, there is a wide variability and uncertainty of the data. Often, data is only collected in view of a defined scenario and the patchy data situation of the actual production volumes leads to these extreme differences.

Because of the lacking duty of declaration and the increased use of nanomaterials, it is assumed that a certain share of the nanoparticle-containing products ultimately go to municipal waste. In Germany, most of this municipal waste is subjected to thermal utilisation. In 2012, 49.8 m tons of municipal waste was produced in Germany. Beside recycling and biological treatment, 20 m tons of this municipal waste was treated in about 70 thermal treatment plants. The thermally recycled municipal waste is mainly composed from mixed household waste (68%) and similar

mixed industrial waste (20%). The rest is declared as other waste (Statistisches Bundesamt, 2012).

Another emission source for nanomaterials into the disposal paths are the waste water treatments and the thermal treatment of the occurring sewage sludges (in Germany ca. 1.9 m t DM/a). With a share of ca. 55 %, more than half of the sewage sludge was treated thermally in incineration plants in 2012. Especially when talking about nanoscale silver and TiO₂, the entry into waste water seems to be the main exposure path.

Because of the varying results regarding the disposal behavior, a closer look on certain nanoparticles, such as nanoTiO₂, is required to analyse, systematically, their distribution paths inside of waste and sewage sludge incineration. Therefore, within the project, combustion experiments were done in small firings and measurements were taken in both an actual waste and a sewage sludge incineration plant.

As a model substance for the series of tests done within the project, nanoparticulate titanium dioxide was chosen. According to present knowledge, silver and titanium dioxide are the most relevant synthetic nanomaterials regarding their market share, while the cost of titanium dioxide is clearly more favourable than silver. Other advantages of nano titanium dioxide, in terms of the test conditions, are its high melting point (ca. 1855 °C) as well as its chemically stable and inert qualities. This enables a complete coverage of the distribution paths in the firings. For the research, titanium dioxide with a primary particle size of ca 10 nm from Huntsman (Hombikat UV 100 WP) was used. For safety reasons, easier handling, as well as a better dosing to the fuel, it was employed as an aqueous solution.

In all experiments, the fuels were analysed both as a reference and spiked with nanomaterial. The particle distribution of the incidental ashes and the dust loads in the crude and the pure exhaust gas were determined using gravimetric metering of the total dust and cascade impactors. All fractions and residues of combustion and flue gas cleaning were analysed to quantify their content of elemental titanium using ICP-MS (Inductively coupled plasma mass spectrometry). Since the ICP-MS quantifies elemental titanium, titanium is uniformly used as a reference, although the titanium is added as titanium dioxide in all tests. Samples with elevated concentrations were additionally analysed using scanning electron microscopy (SEM).

In Fraunhofer UMSICHT's combustion center, combustion tests with dosages of nanoTiO₂ were conducted in a grate furnace with a 100 kW thermal firing capacity. Thereby, insight was gained into the test procedure, the injection of the nanomaterial into the furnace and the operation of the impactor, as well as the analytical detection of titanium in the ash samples and the respective filter stages.

For the combustion tests, wood pellets and rapeseed cake pellets were used, which have nano titanium dioxide pelleted in or applied superficially as a slurry. However, applying the nanomaterials to the surface as a slurry is much easier to do. Regarding the inputs required for the tests in the large-scale waste and sludge incineration plants, this method should be clearly preferred, too. Furthermore, a doubling of the TiO₂ concentration in the fuel from 5,000 mg/kg to 10,000 mg/kg did not cause an analogue increase of the detected titanium concentrations in the impacted dust samples. Table 3-Z provides an overview of the realized tests.

Tab. 3-Z: Plan of tests and measurements in the combustion center at Fraunhofer UMSICHT

| <i>Test No.</i> | <i>Fuel</i> | <i>EDX/REM</i> | <i>ICP-Analysis</i> | <i>Impactor</i> |
|-----------------|--|----------------|---------------------|-----------------|
| T1 | Wood pellets | | | X |
| T2 | Wood pellets + ca. 4,000 mg Ti/kg, surface application | X | X | X |
| T3 | Wood pellets | X | | X |
| T4 | Wood pellets + ca. 4,000 mg Ti/kg, surface application | X | X | X |
| T5 | Rapeseed cake pellets | | | X |
| T6 | Rapeseed cake pellets | | X | X |
| T7 | Rapeseed cake pellets + ca. 5,000 mg Ti/kg, pelletized in | | X | X |
| T8 | Rapeseed cake pellets + ca. 5,000 mg Ti/kg, pelletized in | X | | X |
| T9 | Wood pellets + ca. 10,000 mg Ti/kg, surface application | X | | X |
| T10 | Wood pellets + ca. 10,000 mg Ti/kg, surface application | | X | X |
| T11 | Wood pellets + 15-20 % synthetic granules | | X | X |
| T12 | Wood pellets + 15 % plastic masterbatch at 5,000 mg Ti/kg (750 mg Ti _{total} /kg) | | X | X |
| T13 | Wood pellets + ca. 10,000 mg Ti/kg, surface application | | X | X |
| T14 | Rapeseed cake pellets + 10,000 mg Ti/kg, pelletized in | | X | X |
| T15 | Wood pellets + 750 mg Ti/kg, surface application | | X | X |

Table 4-Z shows the results of the tests T13 and T14 in the pilot plant. It lists the amounts of fuel, ashes and dust and the included concentrations of titanium.

Tab. 4-Z: Overview of the mass balances and titanium contents in tests with wood and rapeseed pellets respectively including 10,000 mg nanoTi/kg

| Unit | Wood + 10,000 mg nanoTi /kg (surface application) | | Rapeseed cake + 10,000 mg nanoTi /kg (pelletized in) | |
|----------------------------------|---|-------|--|-------|
| | g | % | g | % |
| Amount of fuel | 93,900 | | 82,000 | |
| Amount of fuel, titanium content | 543 | 0.58 | 510 | 0.62 |
| Bottom ash | 1,590 | | 7,140 | |
| Bottom ash, titanium content | 431 | 27.11 | 639 | 8.95 |
| Fly ash | 55 | | 83 | |
| Fly ash, titanium content | 2.3 | 4.18 | 13 | 15.66 |

The titanium analysis combined with the used amounts of fuel and titanium enables a mass balance of the whole test. Based on the recovered amount of titanium, only a share of 2 wt.% was included in the fly ash. However, the balance is flawed because the titanium share in the bed ash could not be exactly determined due to a small sample size and the resulting uncertainties. However, it is assumed that more than 98 wt.% of the titanium remain in the bottom ash. Furthermore the results showed that most of the titanium dioxide, which was added to the fuel with a particle size of 10 nm, could mainly be detected on impactor stages for larger particle sizes. This indicates an agglomeration and aggregation of the added titanium dioxide.

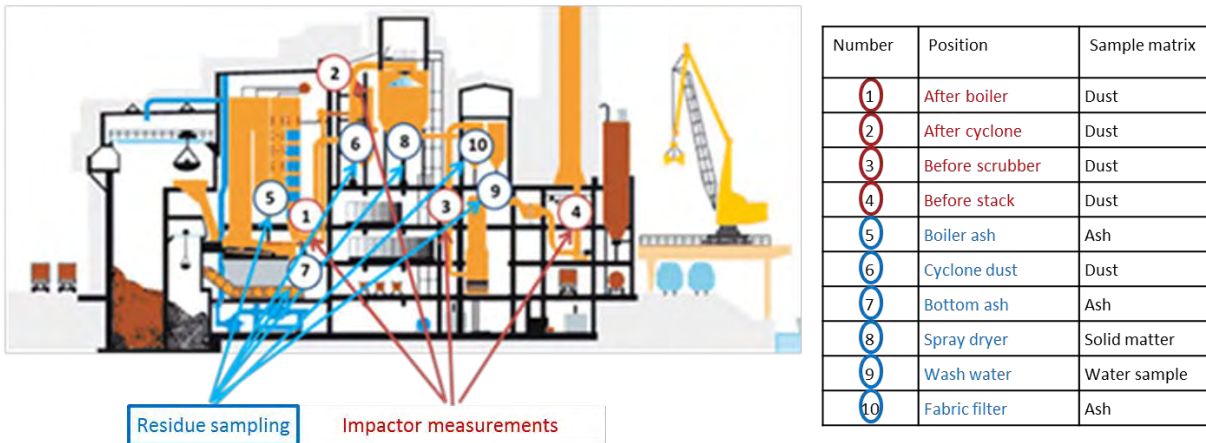
The recovery rate of the added titanium could not be determined precisely. In the test with wood and 10,000 mg/kg nanoTi, 80% of the titanium could be recovered. In the rapeseed cake test, a recovery rate of more than 100% was exceeded according to the analysis. Deviations may occur due to errors in the sample taking from the bottom ash, weighing errors, errors in the gravimetric dust measurement as well as measuring errors in the titanium analysis.

Experimental measurements were taken at one of the three identical incineration lines of the GKS Schweinfurt with a waste throughput of 8 Mg/h. First, a series of reference measurements were taken to quantify fly ashes, combustion residues and background presence of titanium before the experiment. After this, two test series with injection of nanomaterial were carried out. The flue gas cleaning of the waste incineration plant includes the components SNCR for denitrification, multi cyclone, spray dryer, fabric filter, and washer.

In order to determine the mass balance and the distribution paths of the nanoparticles as precisely as possible, the different combustion residues were analysed. This included solids and water samples of the flue gas cleaning as well as the exhaust gas using cascade impactors.

Figure 1-Z shows the measuring points in the waste incineration plant. The red numbers indicate the continuous impactor measurements in the exhaust gas, the blue numbers indicate a discontinuous residue sampling.

Fig. 1-Z: Measuring points for the test series in the GKS Schweinfurt

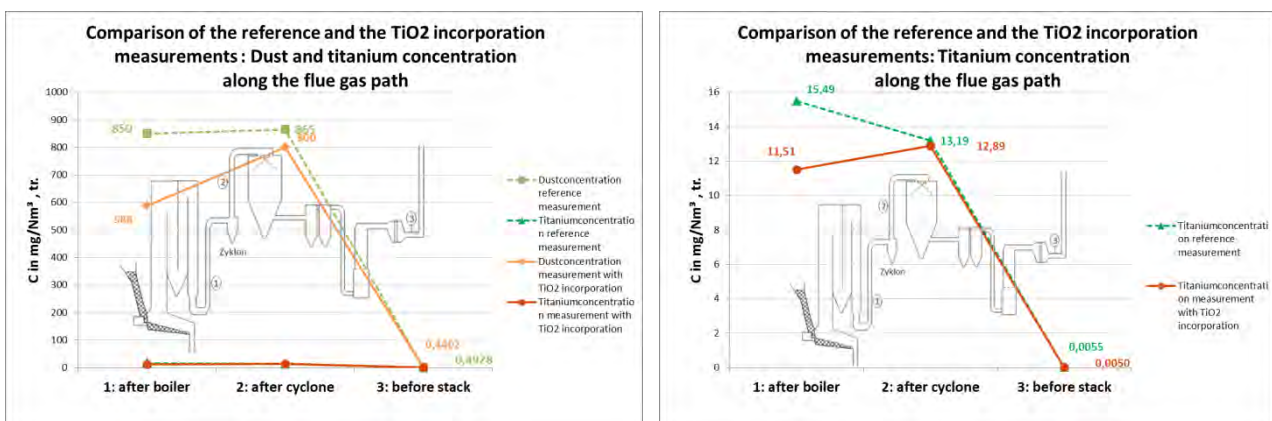


Measuring points for the test series in the GKS Schweinfurt

The nanomaterial titanium dioxide was injected as a titanium dioxide slurry onto the fuel using the existing extinguishing water nozzles in the charging hopper of the incineration line. A 50 % titanium dioxide slurry was used which was stabilized by polyacrylate. Because of its low viscosity, it can easily be pumped and injected. The impactor measurements were taken directly after the boiler outlet, after the cyclone and after the spray absorber, after the outlet from the fabric filter, and directly before the inlet of the exhaust gas into the chimney. Parallel to the impactor measurements, the total dust loads were measured gravimetrically and solid samples were drawn from the bottom ash, the ashes in the boiler flues, the residues in the spray absorber, and the ashes in the fabric filter.

The reference measurements show an actual mean background concentration of 0.16 wt.% titanium. The intended increase of the titanium concentration by 0.3 wt.% could be achieved by the input of nano TiO₂.

Fig. 2-Z: Comparison of the dust and titanium concentrations along the flue gas path.



Comparison of the dust and titanium concentrations (left) and the titanium concentration in a larger scale (right) along the flue gas path

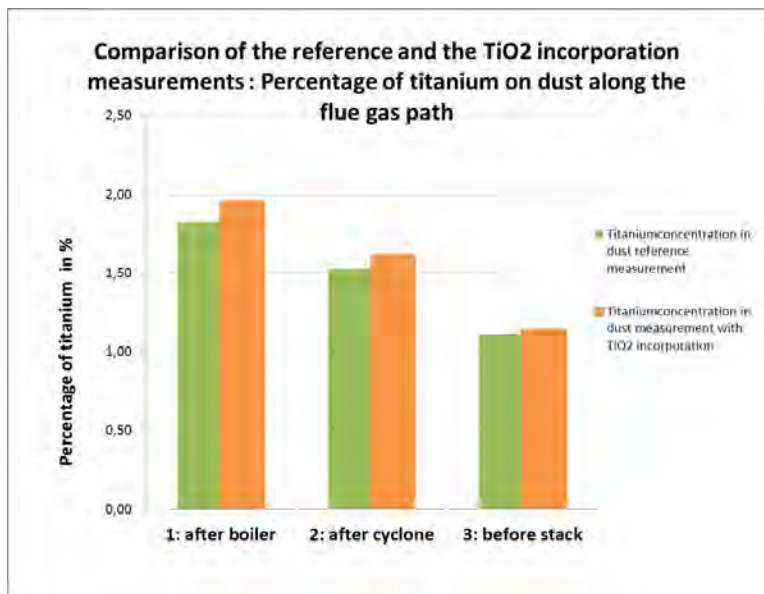
Figure 2-Z shows the results of the tests in the GKS Schweinfurt. The dust concentrations and the included titanium concentrations are plotted on the path of the exhaust gas. The diagram to the right shows the titanium concentrations in the exhaust gas on a larger scale.

The results of the dust load tests prove an effective reduction of the dust loads by the existing flue gas cleaning. The exhaust gas leaves the boiler with dust loads of ca 588 mg/standard m³ (622 and 555 mg/standard m³ with nanoTiO₂ injection) up to ca. 850 mg/standard m³ (1072 and 629 mg/standard m³ in the reference measurements). When entering the chimney, a dust load of 0.4 to 0.5 mg/standard m³ is left in both, the reference measurement and the nanoTiO₂ injection tests.

The titanium concentration profile along the exhaust path shows the same behaviour analogue to the dust reduction. The titanium loads in the exhaust gas were effectively reduced together with the dust loads. Exhaust measurement directly before the chimney show an equally low titanium concentration of ca. 5 µg/standard m³ to 6 µg/standard m³ in the reference measurement and the titanium injection tests. About 0.2 % of this titanium load was detected in the smallest three impactor stages with a particle size range from 28 to 100 nm. This means a concentration of about 1 µg nano titanium/standard m³. Thus, the nanomaterial can be effectively eliminated in the waste incineration plant.

Figure 3-Z shows the percentage of titanium included in the dust at the respective measuring point. The reference measurement values are compared to the nano titanium dioxide injection tests. The green bars represent the reference measurements und the orange bars represent the titanium loads during the injection of titanium dioxide.

Fig. 3-Z: Percentage of titanium in the dust along the flue gas path.



Percentage of titanium in the dust along the flue gas path

The titanium concentration in the impacted dust ranges from about 1wt.% to 2 wt.% in both the reference measurement and the titanium dioxide injection test. The addition of titanium dioxide does not cause an increase of the detected titanium in the measuring points. The additional titanium is mostly incorporated into the bottom ash. In addition, the relative titanium concentration can be decreased by the existing flue gas cleaning, as shown in the diagram above.

For a full coverage of the distribution paths of the nano titanium dioxide, three parallel impactor measurements were taken along the exhaust gas path. The measuring points were located

directly after the boiler and after the cyclone, as well as right in front of the chimney, where a long-term impactor measurement was taken to evaluate the cleaned exhaust gas.

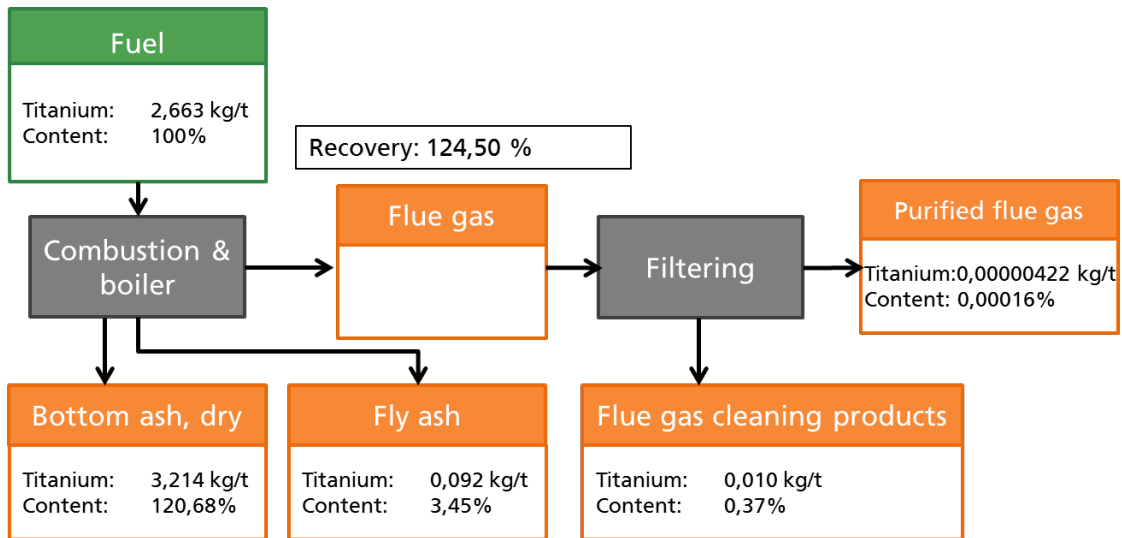
Tab. 5-Z: Comparison of titanium concentrations of the residues during the reference measurements and the titanium injection tests.

| Sample point | Reference measurements | | Titanium dioxide injection | |
|--|------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| | 06.05.14 | 16.06.14 | 08.05.14 | 18.06.14 |
| Bottom ash | 0.5 wt.% | 0.6 wt.% | 1.8 wt.% | 1.4 wt.% |
| Slag extraction water | 0.0 wt.% | 0.0 wt.% | 0.0 wt.% | 0.0 wt.% |
| Washing water | 0.0 wt.% | 0.0 wt.% | 0.0 wt.% | 0.0 wt.% |
| Fly ash | | | | |
| - Boiler ash, 2 nd + 3 rd flue | 1.2 wt.% | 1.0 wt.% | 1.9 wt.% | 2.8 wt.% |
| - Boiler ash, 4 th flue | 1.1 wt.% | 1.0 wt.% | 1.8 wt.% | 1.7 wt.% |
| - Cyclone ash | 1.3 wt.% | 1.1 wt.% | 1.6 wt.% | 1.5 wt.% |
| Exhaust gas cleaning products | | | | |
| - Spray absorber ash | 0.08 wt.% | 0.19 wt.% | 0.25 wt.% | 0.21 wt.% |
| - Fabric filter ash | 0.03 wt.% | 0.08 wt.% | 0.07 wt.% | 0.09 wt.% |

Besides the impactor measuring, all important mass flows of the power plant were analyzed, too. This includes bottom ash, slag extractor water, washing water, fly ash (boiler ash of 2nd & 3rd flue, boiler ash of 4th flue, cyclone ash) and the exhaust gas cleaning products (spray absorber ash, fabric filter ash). The results are summarized in table 5-Z.

When comparing the results of the reference measurement and the nanomaterial injection test, a significant increase of the titanium load could be observed in the bottom ash and the boiler ashes. The bottom ash titanium concentration increased by 1.3 wt.% in the first and 0.8 wt.% in the second test series. The boiler ash titanium concentrations increased by 0.7 wt.% and by 1.8 wt.% in the 2nd and 3rd flue and by 0.7 wt.% in the 4th flues in both test series. No titanium was detected in the slag extractor water and the washing water. The cyclone ash showed a moderate increase in titanium concentration by 0.3 and 0.4 wt.%. In the spray absorber ash, the titanium concentration increased by 0.17 and 0.02 wt.% when titanium was injected. The fabric filter titanium load increased by 0.04 and 0.01 wt.%. An overview of the mass and titanium balances is shown in the figures 4-Z and 5-Z. The masses are based on the titanium load of 1 ton of waste, the titanium shares refer to the total added titanium.

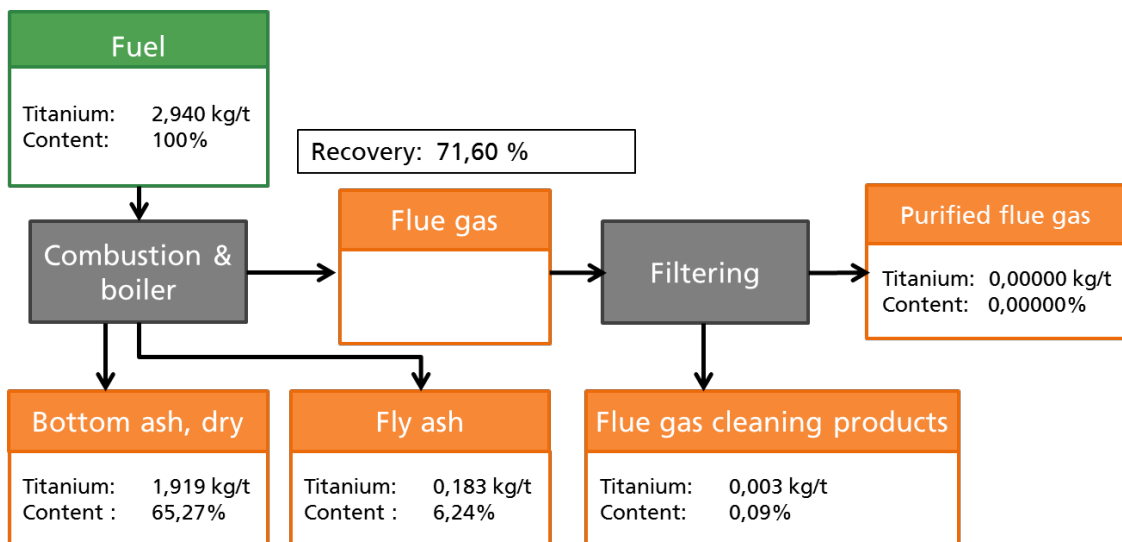
Fig. 4-Z: Titanium balance of the first test series with titanium injection in the GKS Schweinfurt



Overview of the titanium balance of the first test series with titanium injection in the GKS Schweinfurt; Titanium loads in the reference measuring are subtracted.

In both tests, the largest share of the added titanium is recovered in the solid residues. In the clean gas, and thus directly in the environment, the titanium concentration is very low. The relatively large variance in the recovery rates is mainly due to the titanium analysis of the bottom ash. Although several ash samples were drawn and mixed, a representative sampling from large amounts of ash in a large-scale plant is very difficult. Because of the existing flue gas cleaning (especially the fabric filters), a high rate of dust and titanium elimination is guaranteed. These results suggest that the nanomaterial titanium dioxide, as well as the background titanium content, is effectively eliminated during thermal utilization in waste incineration plants by the flue gas cleaning and rarely reaches the cleaned exhaust gas.

Abb. 5-Z: Titanium balance of the second test series with titanium injection in the GKS Schweinfurt



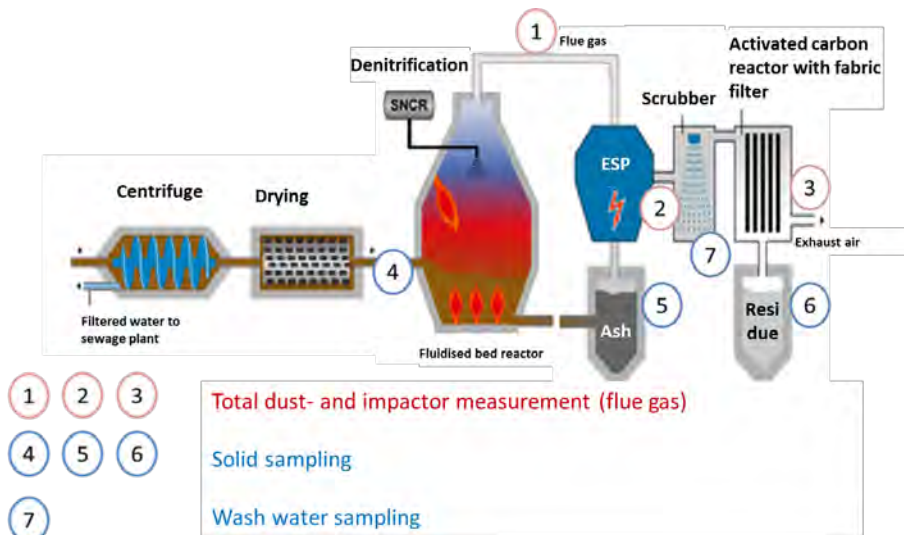
Overview of the titanium balance of the first test series with titanium injection in the GKS Schweinfurt; Titanium loads in the reference measuring are subtracted.

In the wastewater treatment plant Steinhäule in Neu Ulm (ZVK Neu-Ulm), the wastewater of nearly 0.5 million residents is cleaned. Every year, 40 million m³ of wastewater go there. In the

three-stage treatment, about one million tons of raw sludge are present. The mass of the sludge can be reduced to ten thousand tons per year by dewatering in centrifuges and by drying using process steam. The ashes remaining after thermal treatment sum up to 2.5 thousand tons per year.

After some pilot tests, two measurement campaigns were performed in the sewage sludge treatment plant ZVK Neu Ulm. The incineration plant is composed of a fluidized bed furnace with SNCR denitrification and a flue gas cleaning track with an electrostatic filter, two-stage flue gas scrubber, and fabric filter. In the preliminary tests, aqueous nanoTiO₂ slurry was injected directly in front of the solid matter pumps which transport the sludge into the combustion chamber. Gravimetric dust measurements and impactor measurements were taken after the boiler, after the electrostatic filter, and in front of the chimney. Solid samples were drawn and analyzed from the dried sewage sludge, from the ashes in the electrostatic and fabric filter, from the absorber residue, and the wash water of the gas scrubber. Figure 6-Z shows the chosen sampling and measurement points in the sewage sludge incineration ZVK Neu Ulm.

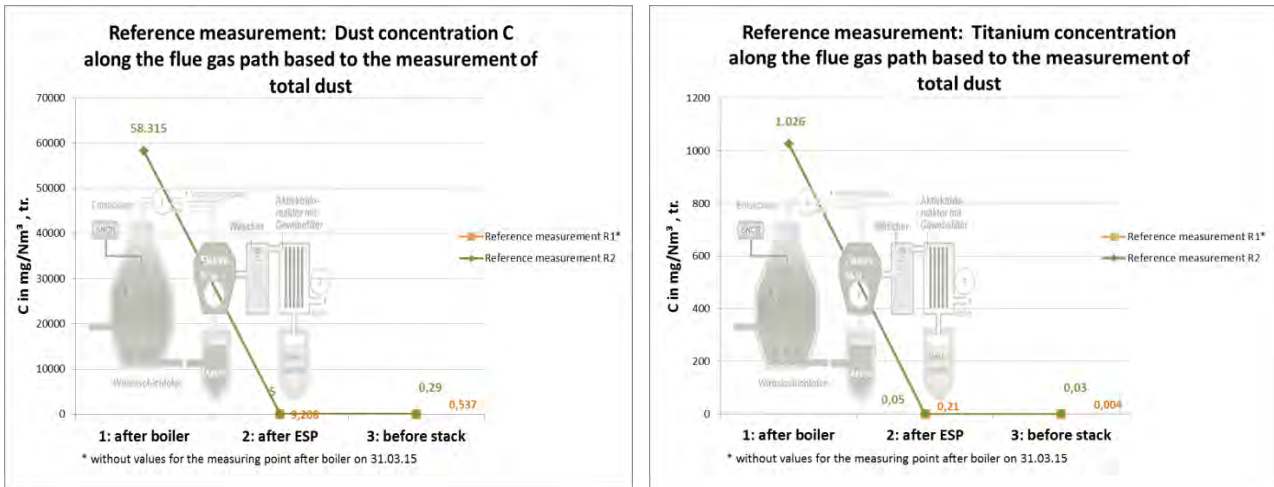
Fig. 6-Z: Sampling and measurement points in the sewage sludge incineration ZVK Neu Ulm



Sampling and measurement points in the sewage sludge incineration

As a result, the concentrations of the dust and the contained titanium loads along the flue gas path are depicted in Figure 8-Z for both the reference measurement and the nanoTiO₂ injection test measurement in the ZVK Neu Ulm. The titanium concentration in the flue gas is respectively shown in the diagram to the right on a larger scale.

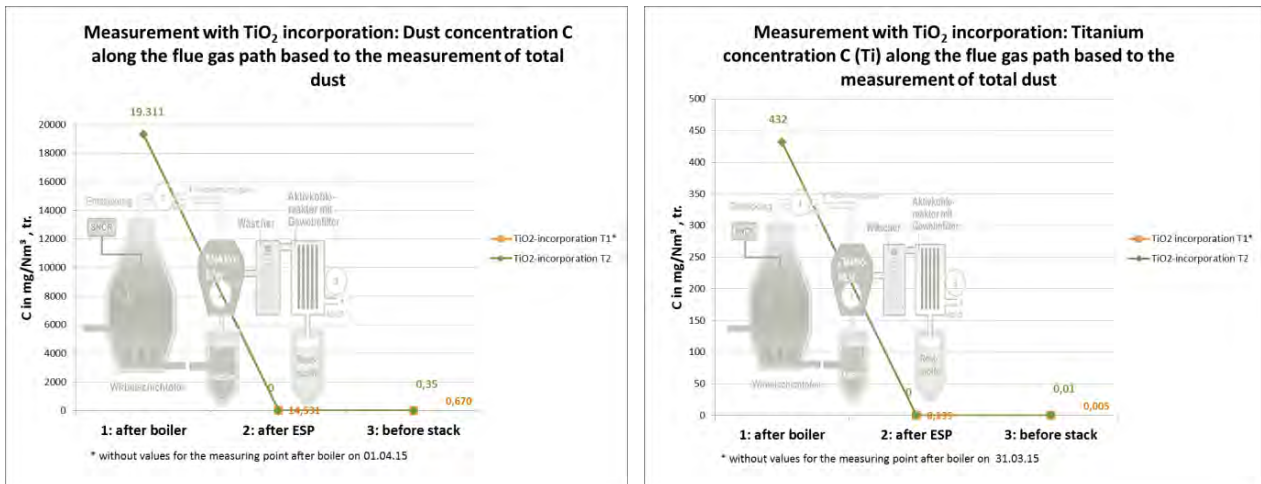
Fig. 7-Z: Reference measurement: Comparison of dust and titanium loads along the flue gas path



Dust load (left) and titanium load (right) in the two reference measurements R1 and R2 along the flue gas path based on the total gas measurement in mg/standard m³.

The comparison between the reference measurement and the measurement with nanoTiO₂ slurry injection does not show any increase in the titanium concentration of the impacted dusts. The total dust load of the flue gas after the boiler, which can vary widely in fluidized bed firings, was ca. 58.315 mg/ standard m³ in the reference measurement and ca. 19.311 mg/m³ i.N during the injection of TiO₂. The contained titanium concentration was 1.76 wt.% and 2.24 wt. %. The electrostatic filter already reduced the dust load to ca. 5 to 14 mg/m³ i.N. with slightly lower titanium concentrations. In front of the chimney, dust concentrations of 0.3 mg/m³ i.N. and 0.7 mg/m³ i.N. were found. Up to this point, the titanium concentration was reduced to ca. 0.004 mg/m³ i.N. and 0.03 mg/standard m³. These results prove the effectiveness of the installed flue gas cleaning to reduce the emissions of dust, including titanium.

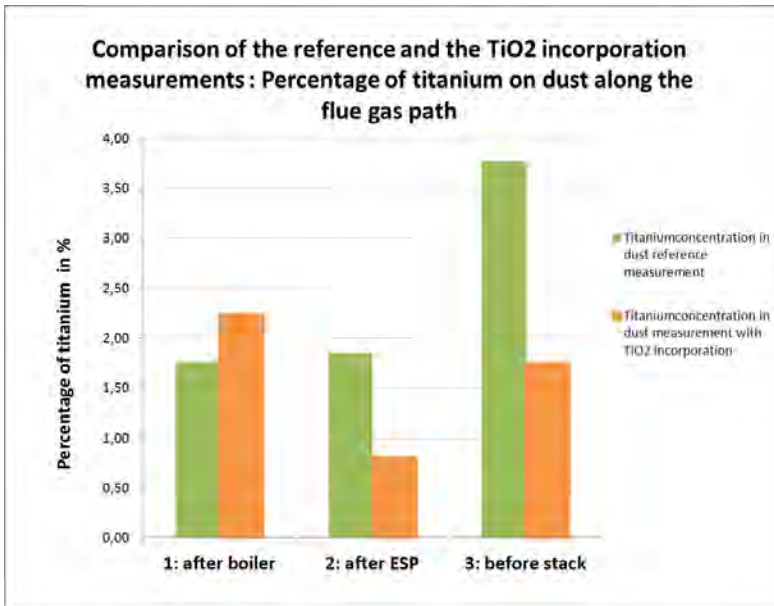
Fig. 8-Z: Measurement with titanium injection: Comparison of the dust and titanium loads along the flue gas path



Dust load (left) and titanium load (right) in the two measurement T1 and T2 along the flue gas path based on the total dust measurement in mg/standard m³

Figure 9-Z compares the percentage of titanium in the impacted dust in the different measurement points along the flue gas path in the reference measurement and in the nanoTiO₂ injection test.

Fig. 9-Z: Percentage of titanium in the dust along the flue gas path



Comparison of the reference measurement and the nanoTiO₂ injection test: Percentage of titanium in the dust along the flue gas path

Taking measurement tolerances into account, a titanium concentration in the dust of 1% - 2% can be assumed. The high result of the reference measurement in front of the chimney is probably unrealistic and due to an analytical error. Here, a distinct deviation occurred in the total dust value of one of the reference measurements. This results in a relatively high titanium concentration. During the injection of nanomaterial, there was no significant increase of the titanium concentration in the flue gas. These tests indicate there is no sign of an increased emission of titanium dioxide.

To complete the mass balance, the titanium concentrations in the sewage sludge and the solid residues (sewage sludge ash and adsorber residues) are summed up for both the reference measurements and the nanoTiO₂ injection tests (see table 6-Z).

Tab. 6-Z: Comparison of the titanium concentrations in the residues during the reference measurements and the titanium dioxide injection tests.

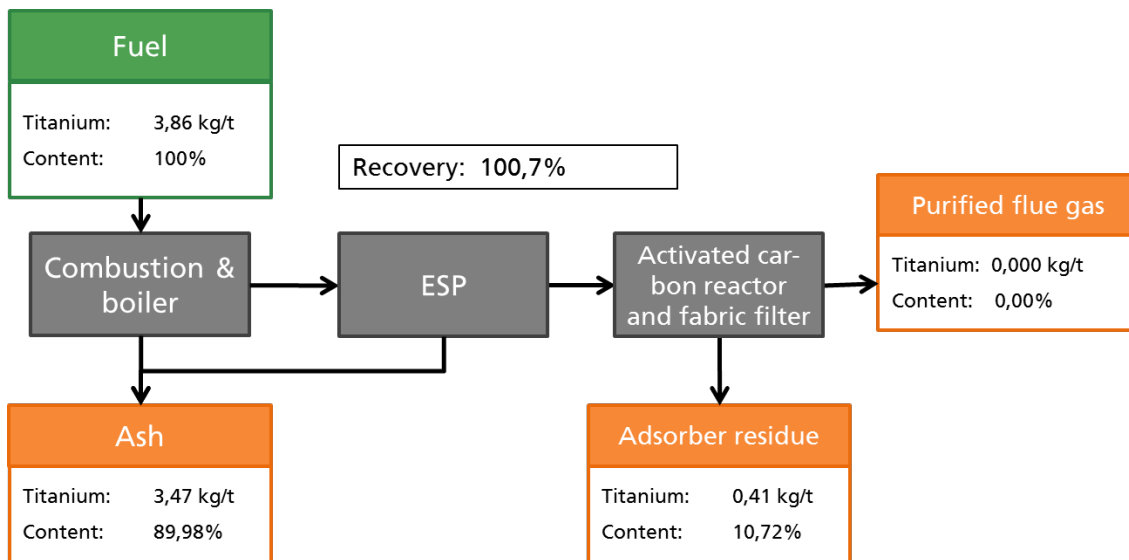
| Measuring point | Reference measurements | | Titanium dioxide injection | |
|-------------------|------------------------|------------|----------------------------|------------|
| | 31.03.15 | 15.07.15 | 01.04.15 | 16.07.15 |
| Sewage sludge* | 0.076 wt.% | 0.103 wt.% | 0.081 wt.% | 0.115 wt.% |
| Sewage sludge ash | 0.366 wt.% | 0.375 wt.% | 1.407 wt.% | 0.564 wt.% |
| Adsorber residue | 0.037 wt.% | 0.042 wt.% | 0.041 wt.% | 0.045 wt.% |

* sewage sludge sample does not contain injected nano titanium dioxide

The results show a concentration of 0.076 wt.% and 0.103 wt.% in the sewage sludge for the two reference measurements and 0.081 wt.% and 0.115 wt.% in the titanium injection tests. The injection of nanoTiO₂ is performed after the sampling point, so the results are not affected by the additional titanium load. The additional amount of injected nanoTiO₂ is taken into account in the following mass balances. A comparison of the results of the first reference measurement

and the first measurement with nanoTiO₂ injection shows an increase of the titanium concentration in the sewage sludge ash from 0.366 wt.% to 1.407 wt.% and an increase from 0.037 wt.% to 0.041 wt.% in the adsorber residue. A comparison of the results of the second test series shows an increase from 0.375 wt.% to 0.564 wt.% in the sewage sludge ash and 0.042 wt.% to 0,045 wt.% in the adsorber residue. The results indicate that the added titanium dioxide is mainly incorporated into the boiler ash, too.

Fig. 10-Z: Mass balance of the first measuring campaign with adding of titanium in the ZVK Steinhäule

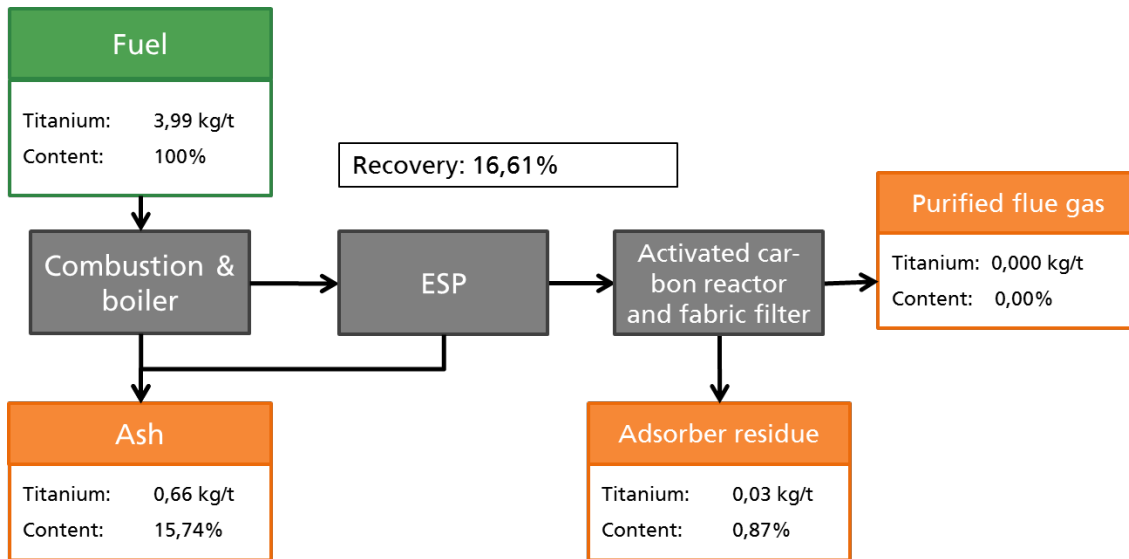


Mass balance overview of the first measuring campaign with adding of nano titanium in the ZVK Steinhäule; titanium background concentrations from the reference measurements are subtracted.

Figures 10-Z and 11-Z show the total mass balances of the titanium mass flows of the two titanium injection tests. The specific masses are based on one ton of sludge input.

In the mass balance of the first titanium injection test, the main share of the added titanium (89.98 %) was recovered in the boiler ash. A smaller part (10.72 %) was recovered in the adsorber residue. No or no significant amounts of titanium were found in the dust of the cleaned flue gas. The recovery rate of the titanium was 100.7 %.

Fig. 11-Z: Mass balance of the second measuring campaign with titanium injection in the ZVK Steinhäule



Mass balance overview of the second measuring campaign with titanium injection in the ZVK Steinhäule; the titanium background concentrations from the reference measurement are subtracted.

As a result of the second measuring campaign, 15.74 % of the added titanium remained in the bed ash, while 0.87 % were found in the adsorber residue. No titanium was detected in the cleaned flue gas. Thus, only 16.61 % of the deployed titanium was recovered. This low recovery rate is attributed to the analysis of the boiler ash. The samples for this analysis are drawn at the ash discharge dropping of the FBC (fluidized bed combustion) reactor. However, the representativeness of the sampling is limited due to varying ash qualities.

So in sewage sludge incineration, as well as in waste incineration, most of the added titanium dioxide accumulates in the residues of the thermal recycling. The largest share of the titanium remains in the sewage sludge ash. A smaller part is found in the absorber residue. The share in the cleaned flue gas, which gets directly in the environment, is negligible.

The examined incineration and flue gas purification plants comply with the requirements of the best available techniques. The results of the experiments cannot be transferred to plants with lower standards.

3 Untersuchungsgegenstand

Derzeit befindet sich eine Vielzahl von Produkten auf dem Markt, die so genannte synthetische Nanomaterialien enthalten. Beispielhaft seien hier Fahrradhelme und Tennisschläger mit Kohlenstoffnanoröhrchen, Sonnenschutzmittel und Lacke mit nanoskaligen Titanoxid oder Silber genannt. Darüber hinaus können Nanomaterialien in Verpackungen wie Kunststofffolien oder -flaschen eingebunden sein. Diese Materialien verleihen dem eigentlichen Produkt neue oder veränderte Eigenschaften, die dem Nutzer Vorteile gegenüber konventionellen Produkten bringen. So können Textilien, die beispielsweise nanoskaliges Titanoxid beinhalten, länger witterungsbeständig sein oder durch Zusatz von Nanosilber die Keimbildung behindern. Neben den Vorteilen für den Einzelnen können Nanomaterialien auch vorteilhaft für die Umwelt sein, indem dadurch Kraftstoffe eingespart oder die Bildung klimaschädlicher Gase verhindert wird.

2013 wurde in einer Umfrage deutscher Nanotechnologieunternehmen der erwirtschaftete Gesamtumsatz auf knapp 15 Milliarden € geschätzt. Eine weitere Steigerung aufgrund der positiven wirtschaftlichen Lage wird in den kommenden Jahren erwartet (BMBF 2013).

Diese Steigerung bedingt allerdings auch, dass die Abfälle zur Entsorgung einen erhöhten Anteil an Nanomaterialien aufweisen. Aus diesem Grund gewinnt die Frage, ob eine sichere Entsorgung solcher Partikel in Abfällen möglich ist, große Bedeutung. Dies schließt die Frage mit ein, welcher Anteil der Nanomaterialien bzw. auch als nanoskalige Partikel bei der thermischen Verwertung von Abfällen und Klärschlamm freigesetzt werden und diese möglicherweise Menschen und Umwelt schaden.

Der Kenntnisstand über den Verbleib von nanomaterialhaltigen Abfällen in der Entsorgungsphase ist gering. Innerhalb des dreijährigen Projektes des Umweltbundesamtes »Untersuchung möglicher Umweltauswirkungen bei der Entsorgung nanomaterialhaltiger Abfälle in Abfallbehandlungsanlagen« wurden als Grundlage der Kenntnisstand hinsichtlich des Aufkommens und der Verbreitung von nanomaterialhaltigen Abfällen dokumentiert. Anschließend wurden grundsätzliche Mechanismen und Vorgänge von Nanomaterialien in der thermischen Verwertung durch systematische Versuche in Kleinfeuerungsanlagen im Technikumsmaßstab untersucht. Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurden Messungen an einer realen Müllverbrennungs- und Klärschlammverbrennungsanlage zum Verhalten von nanomaterialhaltigen Abfällen bei der Verbrennung durchgeführt.

Durch die Untersuchungen konnten Erkenntnisse über Verbleib und mögliche strukturelle Veränderungen des Nanomaterials gewonnen werden. Hierzu wurde der gesamte Weg vom Abfallstoff über Verbrennung, Filterung des Abgases bis hin zu einer möglichen Freisetzung in die Umwelt betrachtet. Aus den Experimenten wurden letztendlich die Verteilungspfade des untersuchten Nanomaterials in Schlacke und Flugstaub sowie im Abgas nach den Filteranlagen ermittelt und soweit realisierbar quantifiziert.

4 Begriffsbestimmung

4.1 Definition Nanomaterialien

Der Begriff Nanomaterial wird oftmals fälschlicherweise mit dem Begriff Nanopartikel gleichgesetzt. Nanopartikel sind vielmehr als Untergruppe von Nanomaterialien zu sehen. Zurzeit gibt es noch keine international abgestimmte Definition des Begriffes Nanomaterial. Die Frage, welche Materialien als »Nanomaterialien« zu bezeichnen sind und welche nicht, ist Gegenstand von Diskussionen zwischen verschiedenen Stakeholdergruppen. Dazu zählen u.a. die EU-Kommission, der VCI (Verband der Chemischen Industrie), Gutachten von SCENIHR (Wissenschaftlicher Ausschuss der Europäischen Kommission zu »Neu auftretenden und neu identifizierbaren Gesundheitsrisiken«) und JRC (Joint Research Centre), der BUND (Bund für Umwelt und Naturschutz Deutschland), das ISO Technical Committee 229 (Technisches Komitee der Internationalen Standardisierungs-Organisation) und die NanoKommission der Deutschen Bundesregierung (Nanotech, Hessen)

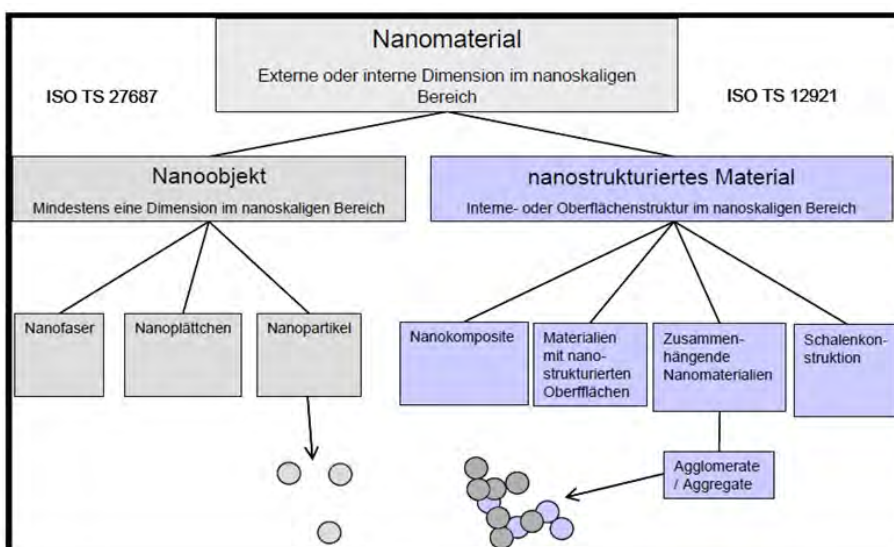
Zurzeit liegt noch keine international abgestimmte Definition des Begriffes Nanomaterial vor. Das ISO Technical Committee 229 schlägt folgende Definition des Begriffes Nanomaterial vor. Diese Formulierung wurde auch durch die NanoKommission der Bundesregierung in ihrem Schlussbericht 2011 unterstützt:

»Nanoobjekte sind Materialien, die entweder in ein, zwei oder drei äußeren Dimensionen nanoskalig (näherungsweise 1 bis 100 nm) sind. Typische Vertreter sind Nanopartikel, Nanofasern und Nanoplättchen. Nanoobjekte kommen dabei häufig in Gruppen vor.«

»Nanostrukturierte Materialien haben eine innere, nanoskalige Struktur und treten in der Regel als Verbundsysteme von Nanoobjekten auf (auch > 100 nm).« (BMU 2011).

Abbildung 1 von Kuhlbusch et al. soll dies veranschaulichen.

Abb. 1: Definition zu »Nanomaterialien«



Definition zu »Nanomaterialien« in Anlehnung an ISO Technical Committee 229 (Kuhlbusch et al. 2010).

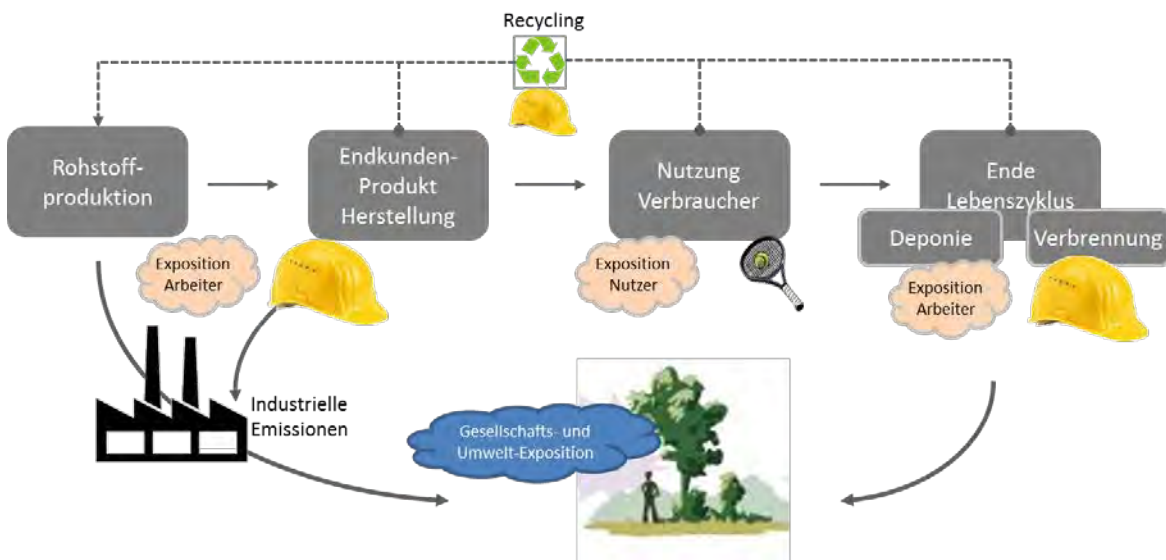
4.2 Nanomaterialhaltiger Abfall

Bei der Definition des Begriffes sind verschiedene Arten von Abfällen zu beachten und diese auf den Anfallort und die eingesetzte Menge an ENMs (engineered nanomaterials) zu unterscheiden:

- Abfälle, die eine hohe Konzentration an Nanopartikel enthalten: Mögliche Anfallorte sind hierbei die Herstellung und industrielle oder gewerbliche Weiterverarbeitung von ENMs.
- Abfälle, die eine niedrigere Konzentration an Nanomaterialien enthalten, beispielsweise aus (ausgedienten) nanomaterialhaltigen Produkten. Das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen von Nanomaterialien ist in Vergleich zu größeren Partikeln sehr viel höher und somit die Reaktivität extrem gesteigert. Im Gegensatz dazu sinkt die benötigte Einsatzmenge an Nanomaterialien in Produkten.

Abbildung 2 zeigt mögliche Anfallorte für nanomaterialhaltige Abfälle.

Abb. 2: Lebenszyklus von ENMs



Lebenszyklus von ENMs - Mögliche Anfallorte von nanomaterialhaltigen Abfällen (eigene Darstellung nach (National Nanotechnology Initiative USA, 2012)).

Freisetzung von ENMs

Um das Verhalten und Wirkung von ENMs grundsätzlich abschätzen zu können, ist es wichtig die Bindung der Nanomaterialien in und an der jeweiligen Matrix zu betrachten. Hierbei lassen sich folgende Bindungsarten prinzipiell unterscheiden.

- Freie ENMs besitzen das größte Potential, bei der Abfallbehandlung in die Umgebung freigesetzt zu werden.
- Die Beschichtung einer Matrix mittels ENMs kann z.B. durch Abrieb zur Freisetzung einzelner Nanoobjekte oder auch strukturierter Nanomaterialien führen. Das Maß der Bindung der ENMs an die Matrix wird stark durch die Qualität der Beschichtung bestimmt.
- Die Einbindung der ENMs in einer Produktmatrix verringert das Freisetzungspotential von ENMs. Bei der Behandlung der eingebundenen ENMs bspw. in der Abfallverbrennung ist jedoch eine Freisetzung der ENMs durch die Auflösung der Matrix denkbar.

Das Maß der Freisetzung von ENMs ist grundsätzlich durch die Nutzung und die Art der Abfallbehandlung bestimmt.

In dem Bericht zum FachDialog „Nanotechnologien und Abfall“ heißt es wörtlich: In diesem Dokument wird der Begriff „Nanoabfälle“ für Abfälle verwendet, die hauptsächlich Nanomaterialien enthalten und gezielt und getrennt gesammelt werden (können). Nanoabfälle entstehen lediglich während der Herstellung und Verarbeitung von Nanomaterialien. Abfälle aus Produkten, in denen Nanomaterialien enthalten sind, werden als „nanomaterialhaltige Abfälle“ bezeichnet. In beiden Fällen muss gemäß der rechtlichen Definition von Abfall eine Entledigung stattfinden, eine Entledigungsabsicht vorliegen oder eine Entledigung zum Schutz des Allgemeinwohls geboten sein. Nanomaterialhaltige Rückstände aus der Emissionsminderung in Anlagen, zum Beispiel Klärschlämme oder Filtrerrückstände aus thermischen Verwertungsanlagen, werden ebenfalls als nanomaterialhaltige Abfälle bezeichnet (Reihlen, A. & Jepsen, D., 2015). Die nachfolgenden Untersuchungen im Rahmen des UFOPLAN-Projektes beziehen sich auf nanomaterialhaltige Abfälle.

5 Aufkommen und Verbreitung von Nanomaterialien in Abfallströmen

5.1 Nanomaterialien in Konsumgütern

Nanomaterialien werden schon lange nicht mehr nur in Hightech-Anwendungen eingesetzt. Der Wunsch der Verbraucher nach Produkten mit immer höherer Funktionalität zeigt sich auch in steigendem Nanomaterialeinsatz in Konsumprodukten. Für die Zukunft ist daher ein stetiger Anstieg an Nanomaterialien in Konsumgütern zu erwarten.

Im Vergleich zu größeren Partikeln führen die geringeren Dimensionen von bspw. Nanopartikeln zu stark veränderten physikalischen und chemischen Materialeigenschaften. Dies liegt an der stark maximierten Oberfläche der Einzelpartikel. So besitzt ein Partikel mit einem definierten Volumen eine kleinere Oberfläche wie eine Anzahl an Nanopartikel, die dasselbe Volumen aufweisen. Diese Eigenschaften kann man sich zu Nutze machen, um Produkte zu funktionalisieren und den Rohstoffeinsatz zu verringern. Beispielsweise wird das antimikrobiell wirkende elementare Silber immer mehr durch nanoskaliges Silber ersetzt. Die mikrobiologische Wirksamkeit des Silbers kommt zustande, wenn bei Kontakt von metallischem Silber mit Flüssigkeiten Silberionen freigesetzt werden. Diese sind hoch reaktiv und können für die antimikrobielle Wirkung des Silbers verantwortlich gemacht werden. Die Vergrößerung der Oberfläche pro Volumen bei nanoskaligem Silber bewirkt, dass eine viel höhere Zahl an reaktiven Silberionen freigesetzt werden kann. Bakterien und Pilze können durch den Einsatz von nanoskaligem Silber mit geringstem Materialeinsatz des Edelmetalls Silber effektiv bekämpft werden. Daher haben nanoskalige Materialien bereits in etlichen konsumentennahen Branchen Einzug gehalten.

Ein großer Teil der produzierten Nanomaterialien wird in der Lebensmittelindustrie eingesetzt. In Lebensmitteln sind von Natur aus nanoskalige Inhaltsstoffe enthalten, allerdings werden zur Förderung bestimmter Eigenschaften (bspw. Verbesserung der Löslichkeit von Farbstoffen oder starke Erhöhung der Bioverfügbarkeit von lipophilen Substanzen) auch künstliche Nanomaterialien zugesetzt. Vor allem Nanokapseln und -emulsionen kommen hierbei zum Einsatz, sowie nanoskaliges Siliziumdioxid. Nanotitandioxid wird als Additiv in Verpackungsmaterialien genutzt (Greßler et al., 2008).

Ein weiteres großes Anwendungsgebiet für nanopartikuläre Zusatzstoffe ist die kosmetische Industrie, Beispiele sind Zahncremes, Make-ups, Wimperntuschen und Hautpflegeprodukte. Zwei wesentliche Zusatzstoffe sind Kapseln oder Träger zum Transport von Wirkstoffen in tiefere Hautschichten und UV-Filter in Sonnencremes oder ähnlichem. Zum Zwecke des UV-Schutzes kommen vor allem Titandioxid und Zinkoxid zur Anwendung (Greßler et al., 2009).

Nanomaterialien stellen auch für die Textilbranche ein großes Marktpotential dar. Die Ausrüstung von Stoffen mit Nanomaterialien bietet ein breites Spektrum an funktionalisierten Textilien. So können z.B. mit antibakteriellen Nanomaterialien ausgestattete Fasern und Gewebe schmutz- und wasserabweisend wirken, aber auch vor UV-Strahlung schützen. Sogar Wirkstoffe können diese Textilien enthalten und diese an den Träger abgeben (Greßler et al., 2010). Nachfolgend wird eine Auswahl an Konsumgütern und darin enthaltende Nanomaterialien aufgelistet (vgl. Tab. 1) (Kuhlbusch et al., 2010; Donauer et al., 2012).

Tab. 1: Häufigste Nanomaterialien in Konsumgütern (Kuhlbusch et al., 2010; Donauer et al., 2012)

| Nanomaterial | Konsumgüter |
|----------------|---|
| Titandioxid | Kosmetika, Oberflächenbeschichtungen, Farben |
| Siliziumdioxid | Lacke, Dispersionsfarben, Rieselhilfe in Lebensmitteln |
| Zinkoxid | Kosmetika, Farben |
| Silber | Medizinische Produkte, Lebensmittelverpackungen, Textilfasern |

Informationen zu nanomaterialhaltigen Konsumprodukten liefern im Wesentlichen zwei Datenbanken. In den USA sammelt das Woodrow Wilson Center seit 2006 Daten zu nanomaterialhaltigen Konsumgütern. Diese Datenbank enthält neben einer kleinen Anzahl an europäischen, überwiegend Nanoprodukte des US-Markts. Im europäischen Pendant »www.nanoproducts.de« werden die Einträge von den Herstellern geliefert, was die Anzahl an Produkten im Vergleich zur WoodrowWilson-Datenbank deutlich reduziert. Diese Quellen zeigen einen steigenden Trend im Einsatz von Nanomaterialien in Konsumgütern (Greßler et al., 2009) Jedoch gestaltet sich eine genaue Abschätzung der Mengen von Nanomaterialien in Produkten des täglichen Lebens als sehr schwierig, da Hersteller bisher nicht verpflichtet sind, Nanomaterialien in Produkten explizit zu deklarieren.

Tab. 2: Übersicht zu Produktionsmengen ausgewählter Nanomaterialien (Piccino, 2012; Hendren, 2011)

| Produktionsvolumen von zehn Nanomaterialien Europa und weltweit: | | | Abschätzung US-Produktion. |
|--|--------------------------------------|--------------------------|------------------------------|
| | EU | Weltweit | USA |
| | Medianwert (25/75 Perzentile), [t/a] | | Unter- und Obergrenze, [t/a] |
| Nano-Titandioxid | 550 (55-3.000) | 3.000 (550-5.500) | 7.800–38.000 |
| Nanosilber | 5,5 (0,6-55) | 55 (5,5-550) | 2,8-20 |
| Nano-Ceroxid | 55 (0,55-2.800) | 55 (5,5-550) | 35-700 |
| CNT (Carbon Nano Tubes) | 550 (180-550) | 300 (55-550) | 55-1.101 |
| Fullerene | 0,6 (0,6-5,5) | 0,6 (0,6-5,5) | 2-80 |
| Nano-Zinkoxid | 55 (5,5-28.000) | 550 (55-550) | |
| Nano-Siliziumoxid | 5.500 (55-55.000) | 5.500 (55-55.000) | |
| Nano-Eisenoxid | 550 (30-5.500) | 55 (5,5-5.500) | |
| Nano-Aluminiumoxid | 550 (0,55-500) | 55 (55-5.500) | |
| Quantum dots | 0,6 (0,6-5,5) | 0,6 (0,6-5,5) | |

Aufgrund der fehlenden Deklarationspflicht und dem steigenden Trend beim Einsatz von Nanomaterialien ist davon auszugehen, dass sich ein Teil der nanopartikelhaltigen Produkte nach ihrer Verwendung im Siedlungsabfall wiederfindet. Innerhalb Deutschlands wird dieser Siedlungsabfall zu großen Teilen einer thermischen Verwertung zugeführt. Angaben zu Herstellungsmengen von Nanomaterialien variieren je nach Datenquelle sehr stark. Tabelle 2 zeigt eine Übersicht zu Produktionsmengen ausgewählter Nanomaterialien.

Die Daten in Spalte zwei und drei der Tabelle zeigen Schätzungen an produzierten Mengen von zehn industriell relevanten Nanomaterialien. Diese Werte wurden durch Umfragen im Nanotechnologiesektor ermittelt (Piccino, 2012). Zum Vergleich dazu geben die Ergebnisse einer weiteren Untersuchung in Tabellenspalte vier Daten zu den oberen und unteren Grenzen für die Produktion von fünf industriell hergestellten Nanomaterialien in den USA wieder. Die Informationen wurden über Homepages, E-Mails oder direkte Nachfragen gewonnen, einige Werte mussten aufgrund lückenhafter Datenlage extrapoliert werden. Die recherchierten Nanomaterialhersteller wurden zunächst anhand verschiedener Parameter als „groß“ oder „klein“ eingestuft. Über die oberen und unteren Produktionsgrenzen und die Anzahl der Firmen in den beiden Kategorien wurden schließlich Gesamtober- und untergrenzen für die fünf betreffenden Nanomaterialien ermittelt (Hendren, 2011).

Weitere Literaturangaben sprechen von einer weltweiten jährlichen Produktion von nanoförmigen TiO_2 von 5000 t/a (Tonnen pro Jahr) im Zeitraum von 2006 bis 2010 und von mehr als 10.000 t/a von 2011 bis 2014. Insgesamt liegen nur wenige genaue Zahlen zu Produktionsmengen vor, allerdings scheint ein Anstieg der Produktion in den kommenden Jahren relativ sicher (Musee, 2011).

Betrachtet man die Produktionsdaten verschiedener Nanomaterialien, fallen die Unsicherheit und teils große Schwankungen in den Zahlenwerten auf. Oftmals werden nur für spezielle Szenarien Werte erhoben und die lückenhafte Datenlage der tatsächlichen Mengen führen zu diesen extremen Unterschieden.

5.2 Nanomaterialhaltige Abfälle

Im Jahr 2012 fielen in Deutschland ca. 49,8 Mio. Tonnen Siedlungsabfall an. Neben dem Recycling und biologischer Verwertung wurden davon ca. 20 Mio. Tonnen Siedlungsabfälle der thermischen Verwertung in ca. 70 Anlagen zugeführt. Der thermisch verwertete Siedlungsabfall besteht hauptsächlich aus gemischtem Siedlungsabfall (68 %) und gemischt anfallenden Gewerbe- oder Industrieabfällen zur Verwertung (ca. 20 %). Der restliche Anteil wird als sonstige Abfälle deklariert (Statistisches Bundesamt, 2012).

Eine weitere Eintragsquelle für Nanomaterialien in die Entsorgungspfade ist der Weg über die Kläranlagen und der thermischen Entsorgung der anfallenden Klärschlämme. In 2012 fielen bundesweit rund 1,9 Mio. Tonnen Trockenmasse Klärschlamm an. Mit einem Anteil von rund 55 % wurde mehr als die Hälfte des Klärschlammes in Verbrennungsanlagen thermisch behandelt (Statistisches Bundesamt, 2015).

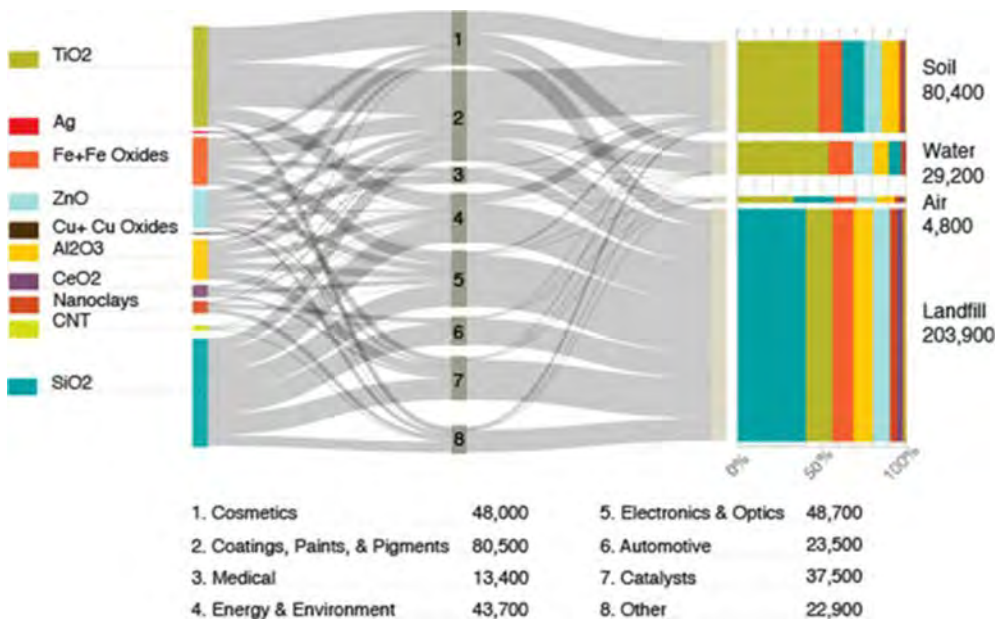
Nanomaterialien werden über verschiedene Abfallströme in die Umwelt eingetragen. Betroffene Umweltkompartimente können Wasser, Boden oder Luft sein. Eine bedeutende Quelle für den Eintrag in Wasser sind Kosmetika und Produkte aus dem Bereich der Körperpflege. Der mit über 50 % größte Anteil an derzeit erhältlichen Nanoprodukten entfällt auf diesen Bereich. Musee

schätzt, dass rund 95 % der Nanomaterialien aus diesen Produkten ins Abwasser und somit in Kläranlagen eingetragen werden (Musee, 2011).

Angaben zu Mengen an Nanomaterialien in der Abfallverbrennung finden sich zu unterschiedlichen Materialien und Szenarien. Für die USA schätzt Roes et al. in einer Modellstudie die über Nanokomposite (mit Nanomaterialien additivierte Kunststoffe) eingetragene Menge an Nanomaterialien in folgendem Umfang ein. Der Anteil an Kunststoffen in durchschnittlichem Siedlungsabfall beträgt etwa 12 %. Bis 2020 prognostiziert Roes et al. einen Zuwachs von Nanokompositen in dieser Kunststofffraktion auf ca. 7 %. Für das Nanomaterial Titanoxid ergibt sich ein Szenario von 0,09 kg (1 %) Nanotitandioxid bis 0,9 kg (10 %) Nanotitandioxid pro Tonne Abfall. Diese Abschätzung kann für andere Nanomaterialien gleichermaßen getroffen werden (Roes, 2012).

Im Mai 2013 veröffentlichte eine Gruppe von US-Wissenschaftlern die erste globale Bewertung der zu erwartenden Emissionen von Nanomaterialien (ENM) in die Umwelt und Deponien. Es wurde geschätzt, dass im Jahr 2010 260.000-309.000 Tonnen der weltweite produzierten Nanomaterialien in Deponien (63-91%), Böden (8-28%), in Gewässern (0,4-7%), und der Atmosphäre (0,1-1,5%) zu finden seien (s. Abbildung 3).

Abb. 3: Emissionspfade Nanomaterialien



Global erwartete Emissionspfade der zehn häufigsten Nanomaterialien (Keller et al., 2013)

Nach Angaben der Autoren konnten keine genauere Schätzungen der Nanomaterial-Emissionen eruiert werden, da keine ausreichende verfügbare Daten über den tatsächlichen Gehalt von Nanomaterialien in Produkten zugänglich sind (Keller et al., 2013).

Während bei einem speziellen Einsatz von Nanomaterialien in industriellen Prozessen (z. B. Filter oder Katalysatortechnologien) die ENM (engineered nanomaterials) sortenrein erfasst werden können, führt die Nutzung in Verbraucherprodukten, wie Kosmetika, Textilien, Farben und Lacke etc., zu einer diffusen Verteilung, die eine separate Erfassung erschwert.

Diese Daten zeigen, dass Nanomaterialien in Konsumgütern nicht als Nischenprodukte zu betrachten sind und weisen deshalb einen erheblichen Forschungsbedarf auf. Bisher ist wenig darüber bekannt, wie sich nanomaterialhaltige Stoffe bei der thermischen Verwertung verhalten

und ob diese in die Umwelt freigesetzt werden können. Sei es im Kompartiment Hausmüll oder Klärschlamm. Bisher lag der Fokus der Nanomaterialforschung von der Herstellung über die Verarbeitung bis hin zur Nutzung der Nanoobjekte. Der Entsorgungspfad thermische Verwertung von nanomaterialhaltigen Abfällen und nanomaterialhaltigen Klärschlamm wurde bisher nur in vereinzelt Studien betrachtet.

5.3 Verhalten von Nanomaterialien in Kläranlagen

Zunächst wird das Verhalten von Nanomaterialien dargestellt, welche mit dem Abwasserstrom in Kläranlagen eingetragen werden.

Vor allem für nanoförmiges Silber und TiO_2 scheint der Eintrag ins Wasser der vorwiegende Expositionspfad zu sein. Auch die Freisetzung von Silber aus Textilien beim Waschvorgang konnte in zahlreichen experimentellen Studien nachgewiesen werden. NanoTiO_2 , welches als Additiv in Wandfarben enthalten ist, kann z.B. durch Regen oder mechanische Einflüsse aus Fassaden herausgelöst werden. Im Falle von nanoTiO_2 wurde gezeigt, dass überwiegend eine Abscheidung durch den Klärschlamm erfolgt. Die Rückhalterate im Klärschlamm von Partikeln unter 700 nm betrug zwischen 85 bis 95 %. Die restliche Fraktion wird mit dem Klarlauf der Kläranlage in das nachfolgende Gewässer getragen. Ähnliche Erkenntnisse zeigten sich für Ceroxid-Partikel. Hier konnten zwischen 95 und 98 % der Partikel unter 200 nm in der Kläranlage zurückgehalten werden. Eine Exposition des Umweltkompartiments Boden mit Nanomaterialien ist bei Ausbringung von Klärschlamm auf landwirtschaftlichen Flächen möglich. Bei der thermischen Verwertung des Klärschlammes erfolgt ein Eintrag von Nanomaterialien in Verbrennungsanlagen. (Kuhlbusch et al., 2010)

Andere Untersuchungen stellten wesentlich geringere Rückhaltequoten für Nanomaterialien in Kläranlagen fest. Die Erkenntnisse beruhen auf Laborversuchen und sind stark materialabhängig. In diesen Experimenten konnten nur 0 bis 40 % der Nanomaterialien zurückgehalten werden. Durch reine Sedimentation gelang die Entfernung von nanoskaligen Partikeln aus Wasser zu 20 bis 60 %. Unterstützt durch Koagulation konnten bis zu 80 % der eingesetzten Partikel zurückgehalten werden. Die Abscheidung konnte durch Einsatz einer Membranfiltration (0,45 μm Porenweite) auf ca. 90 % verbessert werden. Diese Studien zeigten zudem, dass Nanomaterialien im Kläranlagenlauf im Wasser gelöste Chemikalien an sich binden können und diese durch die Abwasserbehandlungsanlage schleusen (Musee, 2011).

Neuere Ergebnisse bezüglich der Nanomaterialien Silber, Titan und Zink zeigten eine Einbindung in den Klärschlamm von 82 bis 88 %. Ein Anteil von 5 bis 9 % kann über den Klarlauf der Anlage in das Einleitgewässer gelangen (Maier et al. 2012).

5.4 Verhalten von Nanomaterialien in Abfallverbrennungsanlagen

Eine aktuelle Untersuchung der ETH Zürich um Walser et al. befasst sich mit dem Verhalten von Nanomaterialien bei der thermischen Abfallbehandlung in realen Anlagen in der Schweiz (Walser et al., 2012).

Demnach werden weltweit jährlich insgesamt über 100 Millionen Tonnen Siedlungsabfälle verbrannt. Es ist allerdings nicht weiter bekannt, wie sich darin enthaltene Nanomaterialien, welche den Verbrennungsprozess ebenfalls durchlaufen, verhalten. Neben Laborversuchen erfolgten Versuche an einer realen Abfallverbrennungsanlage. Als Modellsubstanz wurde nanoskaliges Ceroxid mit einem hydrodynamischen Durchmesser von 80 nm gewählt. Dies wurde

als Suspension auf den Müll im Bunker aufgegeben (Versuch 1) oder direkt über dem Feuerraum der Anlage eingedüst (Versuch 2). Insgesamt konnten in der Großanlage während der Messkampagne 39 % des eingesetzten Cers in Versuch 1 bzw. 34 % in Versuch 2 wiedergefunden werden.

In Versuch 1 wurden 81 % (Versuch 2: 53 %) des Cers in der Schlacke detektiert, 19 % (Versuch 2: 45 %) waren in der Flugasche und 0,02 % (Versuch 2: 1,7 %) im Quenchwasser zu finden. Im gereinigten Abgas konnte lediglich ein geringer Anteil von 0,0004 % des Cers detektiert werden.

Der Elektrofilter der Großanlage zeigte einen hohen Abscheidegrad bezüglich der Nanopartikel (> 99,9 % im ersten und > 99,6 % im zweiten Versuch). Ebenso konnte der Gaswäscher über 99,9 % der Nanopartikel aus dem Abgasstrom entfernen. Die Konzentration der Cerpartikel im Abgasstrom lag unter der Nachweisgrenze (0,6 ng / Filter).

Die Abgasreinigungsverfahren in einer Abfallverbrennungsanlage, deren Abgasreinigung dem Stand der Technik entspricht, lassen als Ergebnis dieser Studie keine relevanten Emissionen von inerten Cer-Nanopartikeln erwarten (Walser et al., 2012).

Modellierte Erkenntnisse über das Verhalten von vier Nanomaterialien während der Abfallverbrennung und anschließender Deponierung wurden durch eine weitere Schweizer Studie gewonnen. Als Modellsubstanzen dienten nanoskaliges TiO_2 , ZnO und Ag sowie Kohlenstoff-Nanoröhrchen. Es ergaben sich für die vier untersuchten Materialien nachfolgend beschriebene Erkenntnisse.

NanoTiO_2 zeigt im Verbrennungsprozess der Abfallverbrennungs- oder Klärschlammverbrennungsanlage, der (sauren) Gaswäsche oder auch anderen Vorgängen in Verbrennungsanlagen ein nahezu inertes und somit stabiles Verhalten. Der größte Anteil an nanoTiO_2 gelangt über die Rostasche in Deponien. Ebenso ist ein direkter Eintrag von nanoskaligem TiO_2 in Deponien über die Entsorgung von inerten Produkten möglich.

NanoZnO kann sich sowohl im sauren Milieu des Gaswäschers als auch im alkalischen Milieu von Zement bei der Zementherstellung auflösen, wenn Aschen oder Schlacken dort zur Anwendung kommen. Auf Deponien gelangt nanoZnO nur, wenn es in inerten Materialien eingeschlossen, dort abgelagert wird, oder wenn nanoZnO -haltige Rostaschen oder Schlacken deponiert werden.

Nanosilber kann während des Verbrennungsvorgangs oberflächlich oxidiert werden. Zudem kann sich Silber in der sauren Waschflüssigkeit des Gaswäschers lösen. Bedingt durch seinen niedrigen Schmelzpunkt kann es zu einem Aufschmelzen von Silber in der Feuerung kommen. Der Hauptstrom von Silber führt über die Rostasche zur Deponierung. Allerdings existieren bei nanoSilber kaum Daten, was die Modellierung erschwert.

Kohlenstoff-Nanoröhrchen werden unter den oxidierenden Bedingungen in der Feuerung nahezu komplett verbrannt und damit zerstört. Dieser Weg stellt den Hauptpfad für Kohlenstoff-Nanoröhrchen und andere kohlenstoffbasierte Nanopartikel dar. Ein sehr geringer Anteil wird deponiert. Nur Kohlenstoff-Nanopartikel, die fest in stabilen und inerten Materialien eingeschlossen sind, können die Verbrennung unbeschadet überstehen. Kohlenstoff-Nanopartikel, welche den Gaswäscher erreichen, werden von der dort anwesenden Säure nicht angegriffen.

Die vorliegende Form der Partikel, die in die Rostasche übergehen, ist nicht bekannt. Zudem besteht die Möglichkeit, dass über den Weg der Aschen und Schlacken deponierte Nanopartikel aus diesen ausgelaugt werden können. Eine Freisetzung der Partikel, sowohl aus Aschen und

Schlacken, als auch aus inerten Materialien, kann auch durch der Deponierung vorgelagerte Aufbereitungsschritte eintreten. Nicht in allen Ländern der Erde wird der anfallende Abfall vollständig verbrannt (z.B. in den USA nur ca. 12 %) und deshalb sind die Erkenntnisse der Schweizer Studie nicht ohne weiteres übertragbar. Für die Schweiz wurde die Konzentration von Nanopartikeln in Schlacken abgeschätzt. Sie liegt z.B. für nanoTiO₂ bei ca. 0,19 g/kg und bei etwa 0,006 g/kg für nanoZnO. Betrachtet man in diesem Kontext die Gesamtkonzentrationen von etwa 10 g/kg von Titan und ca. 4-5 g/kg von Zink, dann wird der geringe Anteil von nanoskaligem Material an der Gesamtmenge des betreffenden Elements deutlich (Mueller et al., 2012).

Etwas andere Ansichten vertritt die Forschergruppe um Roes et al. (2012) in ihrer Veröffentlichung. Darin wird beschrieben, dass es keine ausreichenden Beweise dafür gibt, dass alle Nanopartikel in befriedigendem Ausmaß durch die Abgasreinigung von Abfallverbrennungsanlagen zurückgehalten werden. Daher wurde auch hier das Verhalten von Nanomaterialien während der Verbrennung untersucht. Vor allem für Partikel mit einem Durchmesser von weniger als 100 nm scheint eine Abscheidung nicht mehr in ausreichender Form gegeben zu sein.

Für die Beschreibung des Verhaltens von Nanomaterialien in der Verbrennungsanlage können vier grundlegende Situationen unterschieden werden:

Zunächst kann eine Zerstörung der Nanopartikel während der Verbrennung erfolgen. Andererseits besteht die Möglichkeit, dass nanoskalige Teilchen während der Verbrennung nicht zerstört werden und sich in die Flug- oder Rostasche einlagern. Zusätzlich dazu können sie zwar durch die Feuerung zunächst zerstört, auf ihrem weiteren Weg durch den Feuerraum und die Abgasreinigung allerdings neue Nanopartikel aus den Verbrennungsprodukten gebildet werden. Schließlich ist die Neubildung von Nanopartikeln nicht zwingend an eine vorherige Zerstörung eben solcher gebunden, sondern kann auch direkt aus anderen Verbrennungsprodukten erfolgen.

Ob nun am Ende Nanopartikel aus der Verbrennungsanlage emittiert werden, hängt entscheidend von der Leistungsfähigkeit der Abgasreinigung ab. Elektrostatische Abscheider, auch E-Filter genannt, können Partikel in einem Größenbereich zwischen 3.000 und 10.000 nm im Regelfall zuverlässig abscheiden. Bei Gewebe- oder Tuchfiltern im Hochleistungsbereich lässt sich für Partikel von 100 nm bis 5000 nm durchaus ein Abscheidegrad von ca. 99 % verwirklichen. Andere Angaben sprechen von einer deutlich reduzierten Abscheidewirkung für kleinere Partikel im Bereich von 100 bis 1000 nm. Unterhalb einer Größe von ca. 100 nm sollen hierbei bis zu 20 % der Partikel nicht mehr vom Filter zurückgehalten werden. In ionisierenden Gaswäschern lassen sich dagegen auch sehr kleine Partikel aus dem Abgasstrom abscheiden. Bei Partikeln mit einem Durchmesser von etwa 100 nm liegt der Abscheidegrad bei ca. 65 % und unter 50 % bei Partikelgrößen bis 50 nm.

Das Ergebnis dieser Studie ist, dass bei Partikeln kleiner als 100 nm die Abscheidewirkung von Abgasreinigungsanlagen deutlich abnehmen kann. Bis zu 20 % dieser Materialien können die gesamte Abgasreinigung ungehindert durchlaufen (Roes et al., 2012).

Aus diesem Grund ist eine genauere Betrachtung bestimmter Nanopartikel, wie nanoTiO₂, sinnvoll, um deren Verteilungspfade innerhalb von Abfall- und Klärschlammverbrennungsanlagen zu ermitteln.

6 Praktische Untersuchungen im Rahmen des Forschungsvorhabens

Die bislang ungeklärten Fragen bedürfen auf Grund der steigenden Expositionswahrscheinlichkeit einer systematischen Untersuchung. Mögliche Gefahren müssen frühzeitig erkannt werden, um gegebenenfalls entsprechende Gegenmaßnahmen einleiten zu können. Besonders die Freisetzung in die Luft könnte auf Grund der hohen Mobilität von Nanopartikeln in Organismen Gesundheitsrisiken bergen. Das Umweltbundesamt hat sich mit dem Projekt »Untersuchung möglicher Umweltauswirkungen bei der Entsorgung nanomaterialhaltiger Abfälle in Abfallbehandlungsanlagen« dieser Fragestellung angenommen. Das dreijährige Forschungsvorhaben begann im Oktober 2012 und endet im Januar 2016.

6.1 Methodisches Vorgehen

Das Projekt ist methodisch gemäß Abbildung 4 aufgebaut. Durch systematische Versuche in Kleinf Feuerungsanlagen und Messungen an einer realen Abfall- und Klärschlammverbrennungsanlage soll das Verhalten von nanomaterialhaltigen Abfällen bei der Verbrennung untersucht werden. Dabei sollen Erkenntnisse über Verbleib, Verteilung sowie mögliche strukturelle Veränderungen der eingesetzten Nanomaterialien gewonnen werden. Es wird der gesamte Weg vom Abfallstoff über Verbrennung, Filterung des Abgases bis hin zu einer möglichen Freisetzung in die Umwelt betrachtet. Aus den Experimenten sollen letztendlich die Verteilungspfade der untersuchten Nanomaterialien in Schlacke und Flugstaub, sowie im Abgas nach den Filteranlagen, ermittelt und soweit realisierbar quantifiziert werden.

Abb. 4: Methodik im Forschungsvorhaben



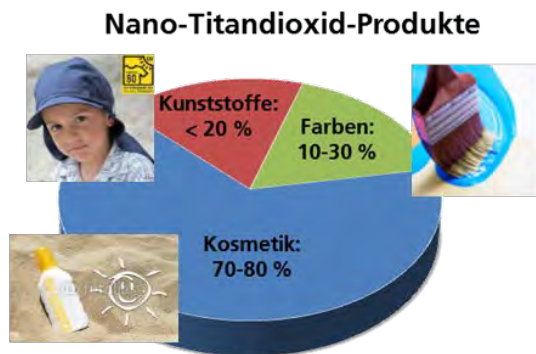
Methodik im Forschungsvorhaben (Bildquellen: www.gks-schweinfurt.de; www.klaerwerk-steinhaeule.de)

6.2 Wahl des Nanomaterials

Als Modellsubstanz in der Studie wurde nanopartikuläres Titandioxid gewählt. Gründe für die Wahl sind das hohe Aufkommen in Konsumgütern und somit der zunehmende Anfall bei Abfallverbrennungsanlagen und Kläranlagen am Ende des Lebensweges der Produkte.

Die Produktionsmengen von Nanotitandioxid entsprechen ca. 1 % des jährlich produzierten Titandioxids. Nanotitandioxid wird vorwiegend als Zusatzstoff in Farben und Lacken und als UV-Schutz in Kosmetika, Textilien und Kunststoffen verwendet (s. Abbildung 5). Zudem kommt es in seiner photokatalytischen Modifikation als selbstreinigende Oberflächenbeschichtung von beispielsweise Glas zum Einsatz. NanoTiO₂ wird nicht immer explizit genannt, ist jedoch allgegenwärtig in Kosmetik, Farben, Textilien, Kunststoffen, Nahrungsmitteln (Saucen, Dressing weiß, Mozzarella,...).

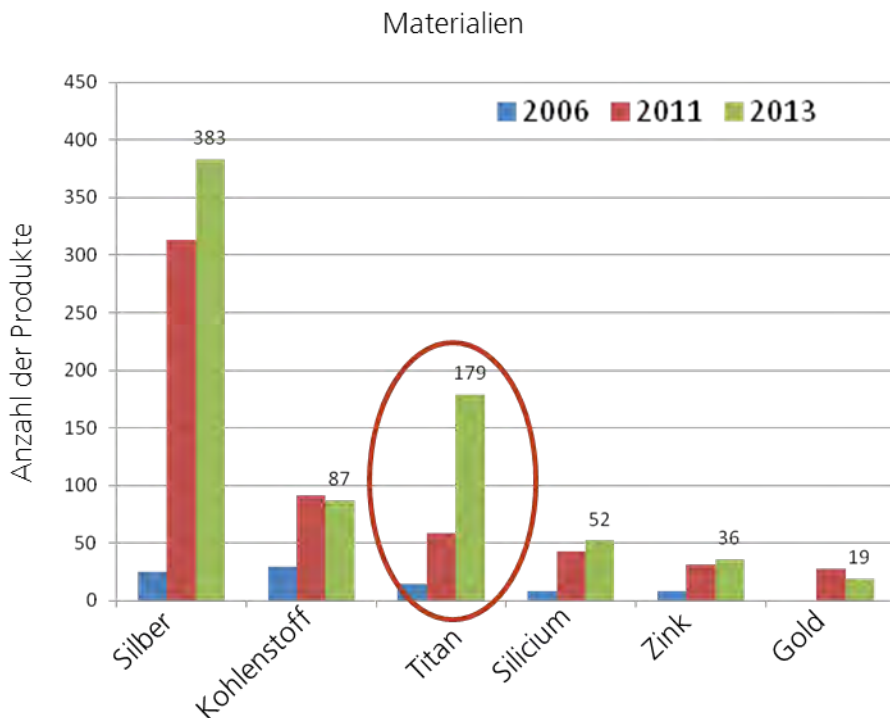
Abb. 5: Produkte mit Nanotitandioxid



Produkte die Nanotitandioxid enthalten (Bildquelle: www.nanotechproject.org; nanotrust dossiers Nr. 33)

Nach bisherigen Erkenntnissen bilden Silber und Titandioxid hinsichtlich ihrer Marktverbreitung die relevantesten synthetischen Nanomaterialien, wobei der Anschaffungspreis von Nanotitandioxid im Vergleich zu Nanosilber deutlich günstiger ist. Nach der Liste des Woodrow Wilson Center (nanotechproject.org) wurden Nanomaterialien im Jahr 2013 in 1317 Nanotechprodukten bzw. Produktionslinien eingesetzt. Gegenüber 2006 entspricht dies einem Zuwachs von 512 % (Abbildung 6).

Abb. 6: Einsatz von Nanomaterialien in Nanotechprodukten



Einsatz von Nanomaterialien in Nanotechprodukten (Woodrow Wilson Center)

Der Mensch nimmt täglich ca. 5,4 mg Titanoxid auf. Da im Körper nur eine geringe Menge TiO_2 akkumuliert wird, wird ein Großteil ausgeschieden und gelangt so in die Kläranlage (DaNa, 2015).

Untersuchung der verwendeten Modellsubstanz

Als Modellsubstanz für die im Rahmen dieses Projektes durchgeführten Versuche wurde nanopartikuläres Titandioxid mit einer Primärpartikelgröße von ca. 10 nm der Firma Huntsman (Hombikat UV 100 WP) verwendet. Aus sicherheitstechnischen Gründen und der einfacheren Handhabung insbesondere bei der Dosierung wurde das Nanomaterial als stabile, wässrige Suspension eingesetzt (s. Abbildung 7). Weitere Vorteile bei der Verwendung von Nanotitandioxid sind die chemische Stabilität sowie das inerte Verhalten von Titandioxid. Der Hersteller gibt für das in der Suspension verwendete nanopartikuläre Titandioxid (Hombikat UV 100) einen Schmelzpunkt von $> 1800\text{ °C}$ an (Huntsman, 2015). Nanoskalige Materialien weisen gegenüber mikro- und makroskaligen Materialien mitunter differierende Eigenschaften auf. Ein Unterschied stellt beispielsweise das Schmelzverhalten dar. Buffat und Borel (1976) zeigten, dass es bei nanoskaligen Goldpartikeln mit abnehmender Partikelgröße zu einer Erniedrigung des Schmelzpunktes kommt. Dieser Effekt ist aber nicht nur auf Gold bzw. Metalle beschränkt, sondern kann bei einer Vielzahl unterschiedlichster Nanomaterialien beobachtet werden. In Schüttungen kann es bedingt durch einsetzende Sintervorgänge zu Veränderungen in der Partikelgrößenverteilung kommen (Lang & Meyer-Plath, 2012). Titandioxid kann in verschiedenen Modifikationen vorliegen. Von technischer Relevanz sind insbesondere Anatas und Rutil. Bei höheren Temperaturen (ca. 915 °C) kommt es zu einer Umwandlung von Anatas zu Rutil (Winkler, 2003). In Hombikat UV 100 liegt das Titandioxid in der Anatas Modifikation vor. In den

Versuchen von Li et al. (2004) wurde nanopartikuläres Titandioxid Temperaturen zwischen 700 und 800 °C ausgesetzt. Mit steigender Temperatur wurde eine Zunahme der Partikelgröße beobachtet. Kleinere nanoskalige Partikel erfuhren einen schnelleren Zuwachs als größere. Es konnte gezeigt werden, dass bei Rutil die Zunahme der Partikelgröße schneller erfolgt als bei Anatas.

Aufgrund des im Projekt eingesetzten Materials (Anatas), der homogenen Vermischung des Nanomaterials im Einsatzstoff, den Verbrennungstemperaturen deutlich unter dem angegebenen Schmelzpunkt des eingesetzten Nanotitandioxids und der kontinuierlich bewegten Rostelemente der Feuerung, wird der Einfluss der beschriebenen Effekte, die zu einer Vergrößerung der Partikel führen können, als nicht wesentlich eingeschätzt. Detaillierte Untersuchungen dazu waren nicht Bestandteil des Projektes.

Abb. 7: Wässrige TiO₂-Suspension

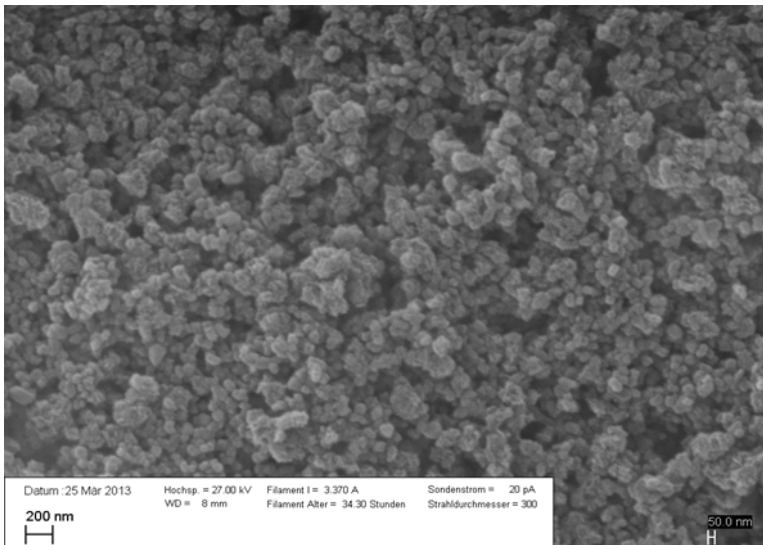


Projektspezifisches Nanomaterial: Wässrige TiO₂-Suspension

Neben den vorliegenden Herstellerdaten wurde die verwendete Modellsubstanz mittels REM (hausintern) analysiert und eine Vermessung der luftgetragenen Partikelgrößen durch Einsatz der Messtechnik Nebulizer (IUTA) durchgeführt.

Abbildung 8 zeigt eine REM-Aufnahme getrocknete Suspension mit Partikeln im Nanometerbereich (Konzentration in Suspension 50 % Nanotitandioxid). Da der Abgasweg und somit die luftgetragenen Partikel im Projekt untersucht werden, wurde am IUTA eine Messung der luftgetragenen Partikelgrößen der eingesetzten Titandioxidsuspension durchgeführt. Zur Vermessung wurde eine Verdünnungsreihe durchgeführt. Man erkennt, dass die luftgetragenen Partikel durch die Verdünnung kleiner werden, was vermutlich daran liegt, dass die bei der Verneblung entstehenden Tröpfchen bei geringerer Verdünnung mehrere Partikel enthalten, die nach dem Trocknen des Tröpfchens als ein einzelnes größeres Partikel vorliegen. Man erkennt aber in jedem Fall, dass die Modalwerte der Verteilung deutlich < 100 nm sind, es sich also per Definition um Nanopartikel handelt (s. Abbildung 9).

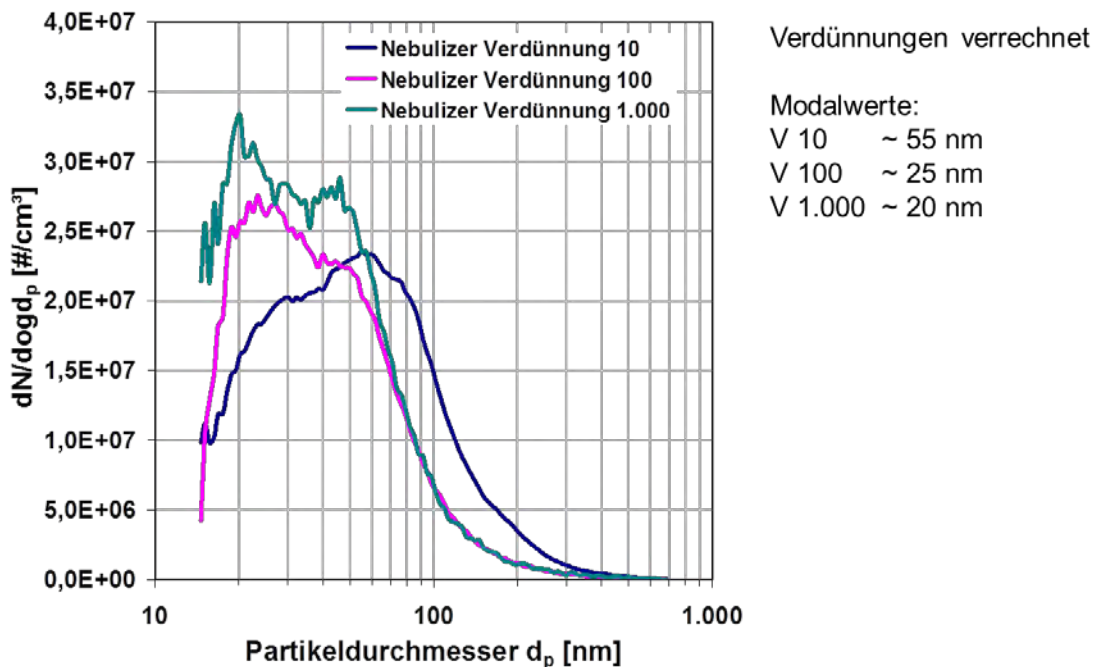
Abb. 8: NanoTiO₂ bei 20.000-facher Vergrößerung (REM)



NanoTiO₂ bei 20.000-facher Vergrößerung (REM)

Durch die Verdünnungsreihen konnte gezeigt werden, dass die Partikel nicht als Agglomerat oder Aggregat vorliegen, sondern wirklich als einzelne Nanopartikel. Bei Nanomaterialsuspensionen, die von Grund auf aus Agglomeraten/Aggregaten von Partikeln bestehen, können diese auch nicht durch Verdünnung in den Nanobereich verkleinert werden.

Abb. 9: Partikelanzahl und Partikeldurchmesser in verschiedener Verdünnung der eingesetzten Nanotitandioxidsuspension



Partikelanzahl und Partikeldurchmesser in verschiedener Verdünnung der eingesetzten Nanotitandioxidsuspension

6.3 Messtechnik

Zur Detektion von potentiell aus der Feuerung emittierten Nanopartikeln wurde der in Abbildung 10 (links) zu sehende, 13-stufige Kaskadenimpaktor der Firma Dekati verwendet. In Abbildung 10 (rechts) ist eine einzelne Impaktorstufe zu sehen.

Abb. 10: Kaskadenimpaktor von Dekati



Links: Teilzerlegter Kaskadenimpaktor von Dekati, Rechts: Einzelne Stufe des Impaktors

Die Bezeichnung „Dekati® Low Pressure Impactor“, oder kurz DLPI, rührt daher, dass in den Stufen des Impaktors Unterdruck anliegt. Mit diesem Gerät kann die Größenverteilung von Partikeln in Luft oder einem anderen untersuchten Gas (wie z.B. Abgas) in einem Partikelgrößenbereich von 0,03 bis 10 μm erfasst werden. Die gesammelten Partikel werden dabei anhand ihres aerodynamischen Durchmessers eingeteilt und nach Größe sortiert abgeschieden. Der aerodynamische Durchmesser entspricht dabei dem Durchmesser einer Kugel mit der Dichte 1 g/cm^3 und gleich großer Sinkgeschwindigkeit, wie die des betrachteten Partikels. Wird zusätzlich zu den Impaktorstufen noch eine Filterstufe unterhalb der letzten Impaktorstufe verwendet, so können auch Partikel bis zu einem Durchmesser von nahezu 0 nm abgeschieden werden. Beim hier verwendeten Impaktor ist eine solche Filterstufe eingebaut (letzte Stufe mit Anschluss zur Druckmessung, siehe Abbildung 10 (links)).

Die Abbildung 11 verdeutlicht das Funktionsprinzip des Impaktors. Die einzelnen Stufen des Impaktors bestehen im Wesentlichen aus zwei Platten, die parallel zueinander angeordnet sind. Die obere Platte bzw. Stufe besitzt eine oder mehrere zentrierte Bohrungen, die untere ist in der Mitte geschlossen und besitzt nur am Rand Öffnungen für das durchströmende Gas. Sie fungiert als Auffangplatte. Wird nun Gas durch den Impaktor geleitet, so strömt es mit hoher Geschwindigkeit durch die Bohrung(en) der oberen Platte. Es muss dem nachfolgend angebrachten unteren, geschlossenen Plattenteil ausweichen, um daran vorbei strömen zu können. Im Gas befindlichen Partikeln gelingt es oberhalb einer bestimmten Partikelgröße, aufgrund der auf sie wirkenden Fliehkraft bzw. ihrer Trägheit, nicht mehr dem die Platte umströmenden Gasstrom zu folgen. Sie prallen stattdessen auf diese und werden aus dem Gas abgetrennt. Bei einem Kaskadenimpaktor, wie dem hier verwendeten, folgen mehrere solcher Abscheidestufen aufeinander. In der obersten Impaktorstufe werden dabei die größten Partikel

abgeschieden, in der untersten die kleinsten. Von oben nach unten verringert sich der Durchmesser abgeschiedener Partikel jeweils (Dekati Ltd., 2010).

Abb. 11: Funktionsprinzip des Impaktors

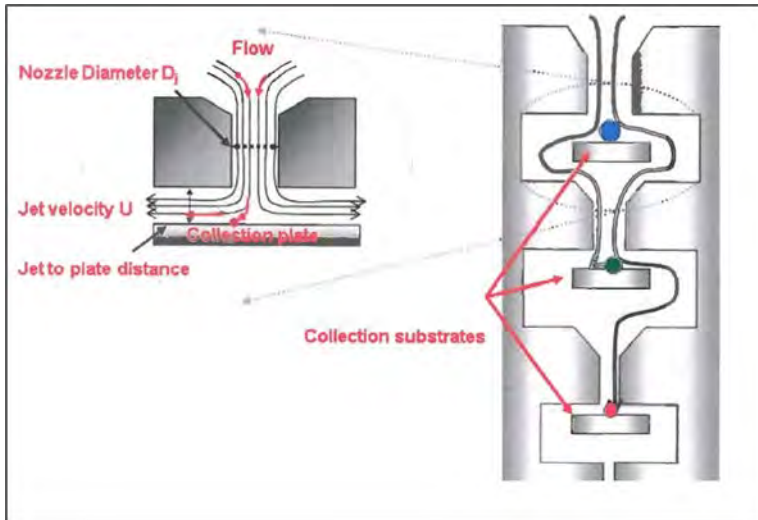
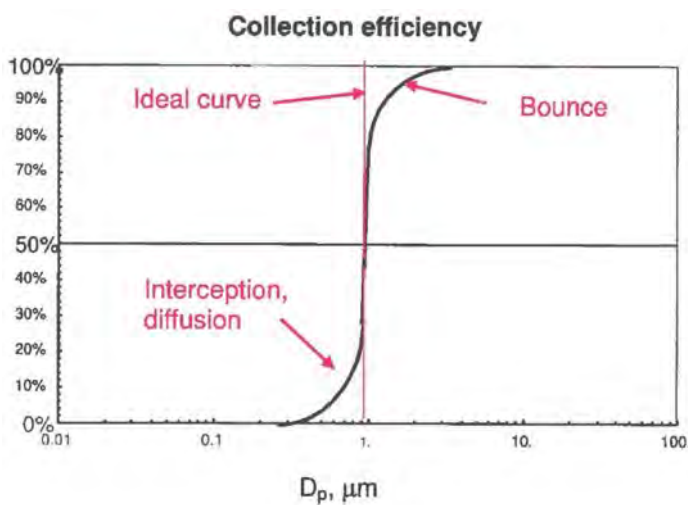


Abbildung : Funktionsprinzip des Impaktors (Dekati Ltd., 2010)

Die Größe von Partikeln, die mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % von einer Impaktorstufe zurückgehalten werden, wird als Trenngrenze oder Trennkorngröße bezeichnet. Trägt man die Abscheidewahrscheinlichkeit über die Partikelgröße auf, so erhält man die sog. Trennkurve. Bei einer idealen Trennung würde der Wert der Abscheidewahrscheinlichkeit bei Partikelgrößen unterhalb der Trenngrenze bei 0 % liegen und bei Erreichen der Trenngrenze auf 100 % steigen. Das heißt alle Partikel kleiner als die Trenngrenze würden die jeweilige Stufe ungehindert passieren können und alle größeren Partikel würden abgeschieden. In der Realität ist dies aber nicht zu beobachten, die Kurve besitzt vielmehr einen S-förmigen Verlauf, wie in Abbildung 12 dargestellt ist (Dekati Ltd., 2010).

Abb. 12: Trennkurve einer Impaktorstufe



Beispielhafte Trennkurve einer Impaktorstufe (Dekati Ltd., 2010)

Die Abweichungen von der Idealform der Trennkurve haben verschiedene Ursachen. Größere Partikel können beispielsweise von der Auffangplatte wieder herunterspringen oder vom

Gasstrom weggeblasen (in Abbildung 13 mit „Bounce“ bezeichnet) und damit nicht erfasst werden. Kleinere Partikel können durch Diffusion auf einer nicht ihrem aerodynamischen Durchmesser entsprechenden Auffangplatte fehldepositioniert werden. Durch Präparieren der Auffangplatten bzw. darauf als Trägermaterial angebrachter Sammelmedien (Aluminiumfolien) mit speziellem Fett, lässt sich zumindest das Abspringen oder Wegblasen von Partikeln weitgehend unterbinden. Während der Messung selbst wird der benötigte Gasvolumenstrom von ca. 10 l/min, welcher den Impaktor durchströmen muss, durch Einstellen eines (Absolut)Drucks von 100 mbar zwischen der letzten Impaktorstufe und der Filterstufe sichergestellt. Als Richtwert für die maximale Beladung einer Impaktorplatte bzw. -Folie wird eine Masse von ca. 1 mg angegeben. Staubablagerungen an der Unterseite der Impaktorstufen sind ein Hinweis auf zu hohe Beladung, verursacht durch eine zu groß gewählte Messdauer bzw. unzureichende Probegasverdünnung (Dekati Ltd., 2010).

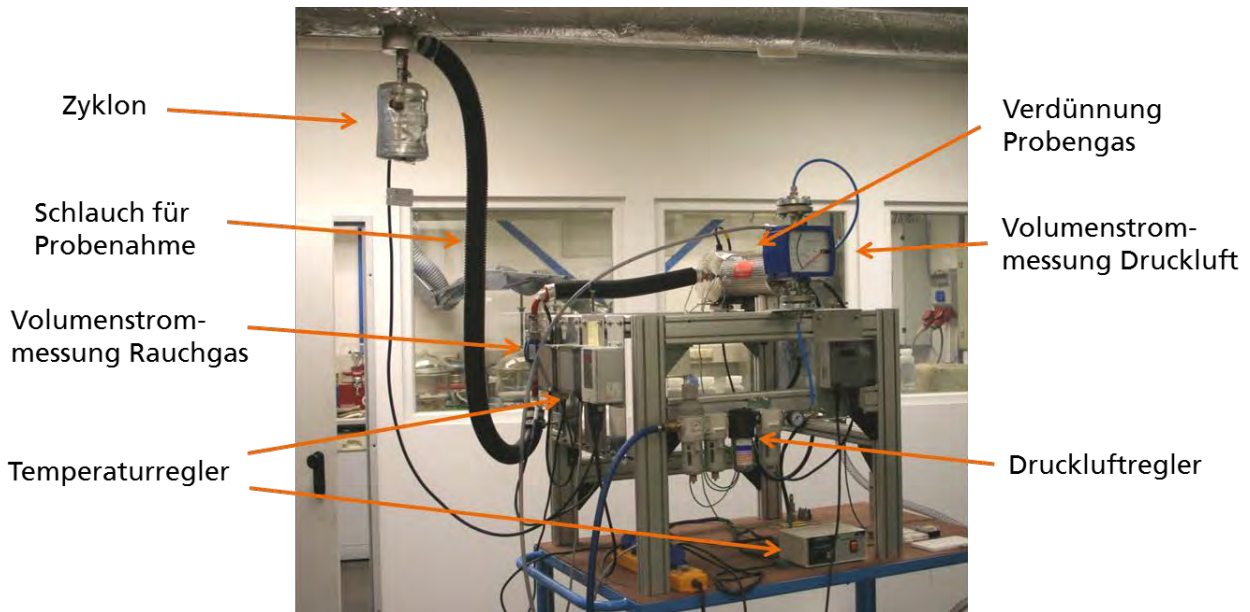
Die Trennkorngrößen der einzelnen Impaktorstufen bei Kalibrierbedingungen sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Die exakten Werte können für die jeweiligen Bedingungen bei der Messung mit Hilfe eines von Dekati mitgelieferten Berechnungsalgorithmus für jede Messung bestimmt werden. Die Berechnungsmethodik ist hierzu vom Hersteller in Form eines Datenblattes in Excel programmiert. Stufe 1 stellt die unterste und Stufe 13 die oberste Stufe des Impaktors dar.

Tab. 3: Trennkorngrößen der Impaktorstufen (nach: (Dekati Ltd., 2010))

| Impaktorstufe | Trennkorngröße | | Impaktorstufe | Trennkorngröße | |
|---------------|----------------|----|---------------|----------------|----|
| 1 | 28 | nm | 8 | 942 | nm |
| 2 | 56 | nm | 9 | 1590 | nm |
| 3 | 94 | nm | 10 | 2380 | nm |
| 4 | 155 | nm | 11 | 3970 | nm |
| 5 | 260 | nm | 12 | 6640 | nm |
| 6 | 380 | nm | 13 | 9850 | nm |
| 7 | 609 | nm | | | |

Für erfolgreiche Messungen sind zusätzlich zum Impaktor noch einige weitere Geräte und Zubehörteile erforderlich (vgl. Abb. 13). So sollte zur Abtrennung von größeren Partikeln ein Vorabscheider eingesetzt werden. Bei den Versuchen kam zu diesem Zweck ein Gaszyklon (Firma Dekati) zum Einsatz. Auch der Zyklon besitzt eine charakteristische Trenngrenze, oberhalb derer Partikel aus dem Gasstrom abgeschieden werden. Mehrere Einflussgrößen, wie z.B. der Volumenstrom durch den Zyklon, Temperatur- oder Druckverhältnisse führen zu einer Verschiebung der Trenngrenze.

Abb. 13: Messaufbau Impaktor



Messaufbau Impaktor mit vorgeschaltetem Zyklon und Verdünnner

Der exakte Wert wird bei jeder Messung, jeweils in Abhängigkeit der vorherrschenden Bedingungen, unter Anwendung einer auch für den Zyklon von Dekati zur Verfügung gestellten Berechnungsmethodik ermittelt. Die Berechnungsschritte sind auch hier wieder in Excel programmiert. Vom Hersteller wird die Trenngrenze des Zyklons mit etwa 10 μm angegeben, bei der im Rahmen des Projekts durchgeführten Messungen lag sie in einem Bereich um 20 μm . Das Trennprinzip des Zyklons beruht auf der tangential in das Gerät geführten Gasströmung. Dadurch bildet sich eine wirbel- bzw. strudelförmige Strömung im Inneren des Zyklons aus. Im Gas enthaltene Partikel mit ausreichend großer Masse respektive Trägheit werden nach außen an die Wandung geschleudert, von wo sie weiter in den unten angebrachten Auffangbehälter gelangen. Die Absaugung des Probengases aus dem (Rauch-)Gasstrom muss dazu isokinetisch erfolgen, d.h. die Strömungsgeschwindigkeit im Abgasrohr und in der zur Absaugung verwendeten Düse muss gleich groß sein. Nachdem der Volumenstrom durch den Impaktor und damit auch durch den Zyklon aber konstant gehalten wird, muss die Anpassung der Strömungsgeschwindigkeit in der Absaugdüse über den Düsendurchmesser erfolgen. Der im jeweiligen Anwendungsfall zu verwendende Durchmesser lässt sich ebenfalls mit besagter Berechnungsmethode zum Zyklon ermitteln (Dekati Ltd., 2010).

6.4 Analytik

Alle Fraktionen und Rückstände der Verbrennung und Abgasreinigung wurden mittels ICP-MS (Inductively Coupled Plasma mit Mass Spectroscopy) auf ihren Elementgehalt Titan analysiert. Das Nanomaterial wird als Titandioxid in allen Versuchen zugegeben, mittels ICP-MS wird der Gehalt an Titan erfasst. Daher wird einheitlich, auch bei den nachfolgenden Technikums- und Großversuchen, Titan und nicht TiO_2 als Referenzgröße herangezogen. Proben mit erhöhten Konzentrationen wurden zusätzlich mit Hilfe von Rasterelektronenmikroskopie untersucht.

Zur Auswertung der beschriebenen Versuche und Messreihen wurden die gesammelten Proben auf ihren Gehalt an Titan untersucht. Zur Analyse wurden dabei sowohl die auf den Aluminiumfolien der Impaktorstufen gesammelte Stäube, als auch Asche- und Schlackeproben

aus den Feuerungsanlagen gegeben. Die Untersuchungen erfolgten größtenteils bei externen Anbietern von Labordienstleistungen. Vor der Beschreibung der durchgeführten Versuche folgt an dieser Stelle zunächst ein kurzer Abriss über die verwendete Analysetechnik.

Bei der Untersuchung einer Probe mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) wird das zu analysierende Versuchsstück mit einem Elektronenstrahl beschossen. Die Probenoberfläche wird dabei mit dem Strahl in einem vorgegebenen Muster abgerastert. Durch die Wechselwirkung der Elektronen mit den Atomen an der Oberfläche, kann deren Struktur abgebildet werden. Auf diese Weise lässt sich z.B. die Form von Partikeln und deren Größe bzw. Größenverteilung ermitteln. Die Probe muss zur Untersuchung in kleiner Menge auf einem speziellen Substrat angebracht werden, beispielsweise kommen hier Silizium-Einkristalle in hochreiner Form zur Anwendung. Wird eine energiedispersive Röntgenanalyse (EDX) an das REM gekoppelt (REM-EDX), so kann auch die Zusammensetzung der Probe(noberfläche) ermittelt werden. Dadurch ist es möglich Verunreinigungen zu detektieren (Kuhlbusch, et al., 2010).

Bei der Massenspektroskopie nach Plasmaaufschluss (ICP-MS) wird die Probe in einem induktiv gekoppelten Plasma (ICP) zersetzt und ionisiert. Nach der Ionisierung folgt ein Massenspektrometer (MS), in diesem werden Metalle und weitere Elemente durch Bestimmung des Verhältnisses aus Masse und Ladung erfasst. Die ICP-MS gehört zum Bereich der Multielementanalytik und kann die Zusammensetzung von z.B. Böden oder Flüssigkeiten ermitteln. Auch die Analyse von Nanomaterialien ist mit dieser Technik möglich. Der Vorteil der Multielementanalytik liegt darin, dass mehrere Elemente gleichzeitig bestimmt werden können und die Empfindlichkeit verglichen mit optischen Analysenmethoden wesentlich größer ist (Kuhlbusch, et al., 2010).

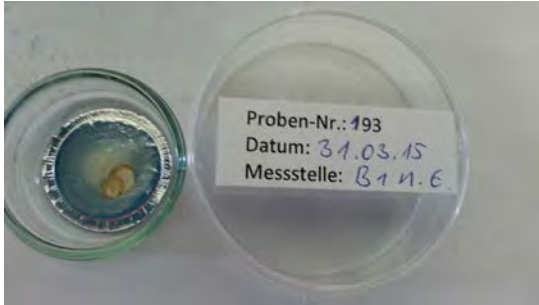
6.5 Fehlerdiskussion

Die Genauigkeit der Messergebnisse beeinflussende Faktoren betreffen die gesamte Prozesskette von den Anlagenparametern, der Probenahme und -handling bis zur Analytik. Für die durchgeführten praxisrelevanten Versuche sind mögliche Fehlerquellen prinzipiell nicht auszuschließen bzw. quantitativ zu erfassen. In den untersuchten Feuerungsanlagen, sowohl im Technikum als auch die Großanlagen zur Abfall- und Klärschlammverbrennung können keine absolut konstanten, im Wesentlichen vom Brennstoff und den Verbrennungsverhalten abhängigen Betriebsbedingungen eingestellt werden. Dies hat einen wesentlichen Einfluss auf Emissionen (z.B. Staub) und Verbrennungsrückstände (z.B. Asche). Insbesondere bei den Großanlagen sind zudem aufgrund von Zugänglichkeit und Leitungsführung kaum optimale Probenahmebedingungen zu realisieren. Auch eine repräsentative Probenahme aus den Aschen kann zu abweichenden Ergebnissen führen.

Bei der Messung der Staubpartikelgrößenverteilung mit Impaktoren sind einerseits die Wandverluste zu berücksichtigen, andererseits können die Messwerte z.B. durch die Bildung von Kondensat verfälscht werden. Letzteres ist beispielhaft für eine Impaktorstufe in Abb. 14 zu sehen. Weiterhin kann die gravimetrische Bestimmung äußerst geringer Staubmassen auf den Impaktorstufen trotz Einsatz einer hochpräzisen Waage zu z.T. erheblichen Fehlergrößen führen. Eine gravimetrische Bestimmung des Absolutfilters, soweit bei den einzelnen Impaktoren vorhanden, konnte aufgrund messtechnischer Probleme nicht realisiert werden. Die im

Folgenden getroffenen Aussagen beziehen sich daher auf die impaktierten Staubmassen in einem Bereich von ca. 28nm - 10 µm (Trennkorngröße), gemäß den einzelnen Impaktorstufen.

Abb. 14: Bildung von Kondensat auf einer Impaktorstufe



Bildung von Kondensat: Stufe 13 mit Kondensat erste Referenzmessung nach E-Filter

Letztendlich ist auch die Analytik vor allem bei geringen Probemengen auf den Impaktorstufen und TiO₂-Konzentrationen an der Nachweisgrenze problematisch.

6.6 Modellversuche im Technikumsmaßstab

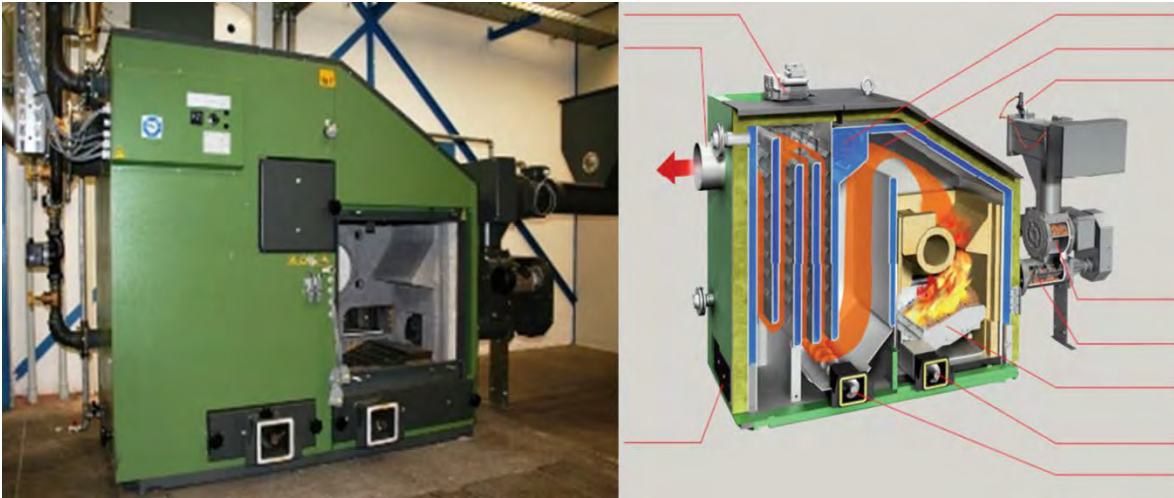
Bei Fraunhofer UMSICHT werden Verbrennungsversuche mit gezielter Aufgabe von nanoTiO₂ in einer Rostfeuerung mit 100 kW Feuerungswärmeleistung durchgeführt. Dadurch sollen Erkenntnisse sowohl für die Versuchsdurchführung, das Einbringen des Nanomaterials in die Feuerung, das Handling des Impaktors als auch hinsichtlich der Analytik zur Detektion von Titan in den Ascheproben und den jeweiligen Filterstufen gewonnen werden.

6.6.1 Festbettfeuerung

Für die Verbrennungsversuche im Technikumsmaßstab wurde eine Feuerungsanlage der Firma HDG Bavaria eingesetzt. Die Feuerung verfügt über einen automatischen Stufenrost ihre Nennwärmeleistung liegt bei 90 kW_{th}, in Spitze kann sie eine Leistung von 100 kW_{th} erzeugen. Der Wirkungsgrad der Anlage liegt bei etwa 91 %. Wird die Anlage bei Volllast betrieben, erreicht das Abgas eine maximale Temperatur von ca. 200 °C, der maximale Abgasvolumenstrom liegt bei ca. 260 m³ i.N./h. Der benötigte Brennstoff wird mittels einer Stokerschnecke aus dem Brennstoffbunker in den Feuerraum transportiert und über ein Heißluftgebläse gezündet. Der Austrag der bei der Verbrennung anfallenden Asche erfolgt über eine automatische Schnecken-Entaschungseinrichtung. Die zur Verbrennung erforderliche Luft wird in zwei Stufen als Primär- und Sekundärluft zugegeben. Der Kessel ist von einem wassergekühlten Mantel umgeben, außerdem erfolgt die Wärmenutzung des Abgases über einen dreizügigen Wärmetauscher, welcher automatisch von anhaftender Flugasche gereinigt wird. Die Abgase werden mit Hilfe eines beschichteten Kerzenfilters und eines Aktivkohlefilters gereinigt.

Zur Versuchsüberwachung wird kontinuierlich die Zusammensetzung des Abgases (CO, CO₂, NO, NO₂, NH₃, O₂, SO₂, HCl, H₂O) erfasst. Außerdem ist ein Flammenionisationsdetektor (TOC) vorhanden, ebenso eine optische Staubsonde zur Versuchsüberwachung. In den Abgasleitungen sind entsprechende Messstrecken angebracht, um gravimetrische Staub- und Impaktormessungen durchzuführen. Der Verbrennungsprozess im Feuerraum kann über ein Schauglas beobachtet werden.

Abb. 15: Für Verbrennungsversuche eingesetzte Rostfeuerung der Firma HDG Bavaria



Für Verbrennungsversuche eingesetzte Rostfeuerung der Firma HDG Bavaria (Ansicht und Schnittdarstellung)

Die Rückstandsbehälter sind unterteilt in Rostasche und Flugasche aus dem Bereich der Wärmeübertrager. Durch die Erfassung der gesamten Aschemenge kann zusammen mit den erfassten Staubmengen des Abgases eine Massenbilanz über den gesamten Versuch ermittelt und somit der Verbleib des aufgegebenen Titans nachvollzogen werden.

6.6.2 Versuchsplanung

Um das Verhalten von Nanomaterialien in einem Verbrennungsprozess abschätzen zu können, ist es wichtig die Bindung der Nanomaterialien in und an der jeweiligen Matrix zu betrachten. Abbildung 16 veranschaulicht die prinzipiellen Bindungsarten von Nanomaterialien.

Freie Nanomaterialien besitzen das größte Potential, bei der Abfallbehandlung in die Umgebung freigesetzt zu werden. Die Beschichtung einer Matrix mittels Nanomaterialien kann z.B. durch Abrieb zur Freisetzung einzelner Nanoobjekte oder auch strukturierter Nanomaterialien führen. Das Maß der Bindung der Nanomaterialien an die Matrix wird stark durch die Qualität der Beschichtung bestimmt. Die Einbindung von nanoskaligen Materialien in einer Produktmatrix verringert das Freisetzungspotential von Nanomaterialien durch Abrieb. Bei der Behandlung der eingebundenen Nanomaterialien bspw. in der Abfallverbrennung ist jedoch eine Freisetzung der Nanomaterialien durch die Auflösung der Matrix denkbar. Das Maß der Freisetzung von Nanomaterialien ist grundsätzlich durch die Nutzung und die Art der Abfallbehandlung bestimmt.

Abb. 16: Bindungsarten von Nanomaterialien

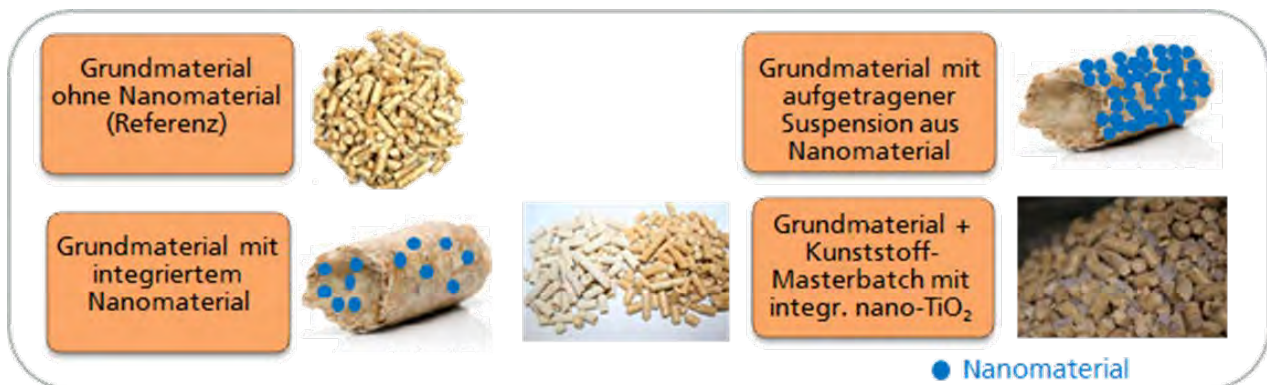


Bindungsarten von Nanomaterialien an verschiedenen Matrizes

Auf Basis des im ersten Projektabschnitt ausgewählten Nanomaterials Titandioxid wurden verschiedene Arten der Nanotitandioxid Zugabe und Aufbringung analysiert. Zur Einbringung des Nanomaterials mit dem Brennstoff in die Feuerung sind hinsichtlich der nachfolgenden Versuchskampagnen an realen Verbrennungsanlagen für Abfall und Klärschlamm drei verschiedene Varianten untersucht worden - die Aufbringung des Nanotitandioxid in Form einer wässrigen Titandioxid-Suspension auf Holzpellets, die Einpelletierung der Titandioxid-Suspension in Pellets sowie die Vermischung von Titandioxid versetztem Kunststoffgranulat (Masterbatch) mit Holzpellets.

Als Grundbrennstoff kamen Holzpellets zum Einsatz. Es wurde die Konzentration an Titan im Brennstoff (0,075 %, 0,5 %, 1 %) variiert, um eine Abhängigkeit des Titangehalts zu bewerten.

Abb. 17: Varianten der Aufbringung von Nanomaterial



Eingesetzte Brennstoffe mit Varianten der Aufbringung des Titandioxides

Die bei den Versuchen eingesetzten Brennstoffe wurden auf verschiedene Arten mit nanoTiO₂ versetzt. In Abbildung 18 sind auf der rechten Bildhälfte unbehandelte Holzpellets und auf der linken Seite oberflächlich mit nanoTiO₂ beaufschlagte Holzpellets zu sehen. Es handelt sich dabei auf die Masse bezogen um einen Titangehalt von 10.000 mg/kg.

Abb. 18: Holzpellets mit (l.) und ohne oberflächlicher nanoTiO₂-Auftragung (r.)



Holzpellets mit (l.) und ohne oberflächlicher nanoTiO₂-Auftragung (r.)

In Abbildung 19 sind Rapspresskuchenpellets zu sehen, auf der rechten Seite das Ausgangsmaterial und auf der linken Seite mit ebenfalls 10.000 mg nanoTi /kg versetzt. Die Pelletierung der Holzpellets zusammen mit dem Titandioxid hat keine akzeptablen Ergebnisse hinsichtlich der Pelletqualität geliefert. Im Gegensatz dazu hat der eingesetzte Rapspresskuchen bei der Pelletierung besonders günstige Eigenschaften aufgewiesen. Hier ist das Titan als nanoTiO₂-Suspension mit dem Brennstoff vermischt und zusammen pelletiert worden, sodass das Nanomaterial fest in der Brennstoffstruktur eingebunden ist.

Abb. 19: Rapspresskuchenpellets mit (l.) und ohne einpelletiertes nanoTiO₂ (r.)



Rapspresskuchenpellets mit (l.) und ohne einpelletiertes nanoTiO₂ (r.)

Als weitere Form der Nanomaterialeinbringung in den Verbrennungsprozess wurde Kunststoffgranulat, sogenanntes Masterbatch, mit einem Gehalt von 5.000 mg nanoTi /kg hergestellt und dieses mit Holzpellets vermischt (siehe Abbildung 20). Aufgrund der verfahrenstechnisch begrenzten Zumischung auf ca. 15 % Masterbatch zu Holzpellets beläuft sich der Titangehalt der Mischung auf 750 mg/kg.

Abb. 20: Gemisch aus Holzpellets und nanoTiO₂-haltigem Kunststoffgranulat bei Förderversuch in Technikumsanlage



Gemisch aus Holzpellets und nanoTiO₂-haltigem Kunststoffgranulat bei Förderversuch in Technikumsanlage

Zur Untersuchung der hergestellten TiO₂-haltigen und Referenzbrennstoffe wurden bei Fraunhofer UMSICHT die in Tab. 4 aufgelisteten Verbrennungsversuche und Analysen durchgeführt.

Tab. 4: Versuchs- und Analyseplan für die Technikumsversuche bei Fraunhofer UMSICHT

| Versuch-Nr. | Brennstoff | EDX/REM | ICP-Analyse | Impaktor |
|-------------|---|---------|-------------|----------|
| V1 | Holzpellets | | | x |
| V2 | Holzpellets + ca. 4.000 mg Ti/kg, Oberflächenauftrag | x | x | x |
| V3 | Holzpellets | x | | x |
| V4 | Holzpellets + ca. 4.000 mg Ti/kg, Oberflächenauftrag | x | x | x |
| V5 | Rapspresskuchen (RPK)-Pellets | | | x |
| V6 | Rapspresskuchen (RPK)-Pellets | | x | x |
| V7 | RPK-Pellets + ca. 5.000 mg Ti/kg, einpelletiert | | x | x |
| V8 | RPK-Pellets + ca. 5.000 mg Ti/kg, einpelletiert | x | | x |
| V9 | Holzpellets + ca. 10.000 mg Ti/kg, Oberflächenauftrag | x | | x |
| V10 | Holzpellets + ca. 10.000 mg Ti/kg, Oberflächenauftrag | | x | x |
| V11 | Holzpellets + 15-20 % Kunststoff (KS)-Granulat | | x | x |
| V12 | Holzpellets + 15 % KS-Masterbatch á 5.000 mg Ti/kg (750 mg Ti _{ges} /kg) | | x | x |
| V13 | Holzpellets + ca. 10.000 mg Ti/kg, Oberflächenauftrag | | x | x |
| V14 | RPK-Pellets + 10.000 mg Ti/kg, einpelletiert | | x | x |
| V15 | Holzpellets + 750 mg Ti/kg, Oberflächenauftrag | | x | x |

6.6.3 Ergebnisse der Modellversuche

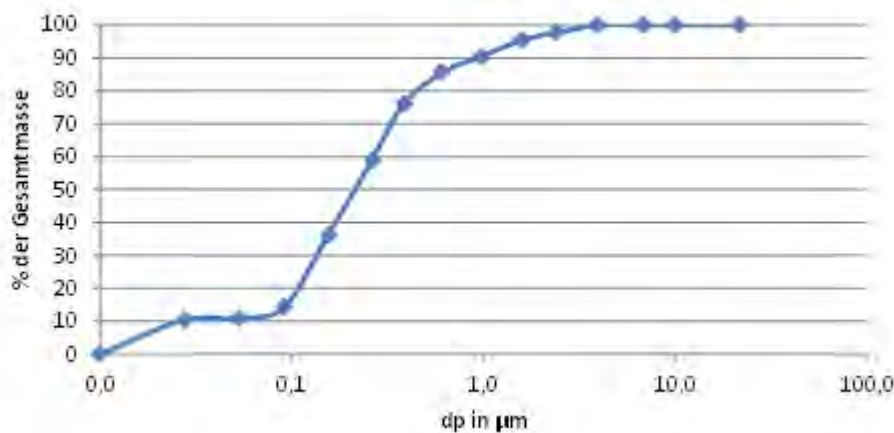
Im Folgenden werden die Ergebnisse dreier repräsentativer Versuche mit verschiedenen Arten der Nanomaterialzugabe anhand der Massenverteilung sowie des Titangehaltes beschrieben.

- oberflächliche Auftragung auf Pellets
- Einpelletierung in Rapspresskuchen
- Mischung mit nanoversetzten Kunststoffgranulatpellets

Versuche Holzpellets mit 10.000 mg nanoTi /kg oberflächlich aufgebracht (V13)

In Abbildung 21 ist die aus der Impaktormessung resultierende Massenverteilung des mit dem Abgas ausgetragenen Staubes für den Versuch mit Holzpellets und 10.000 mg nanoTi /kg, welches oberflächlich als nanoTiO₂ auf die Pellets aufgebracht wurde, dargestellt. Die Massenverteilung zeigt die Verteilung der gesamten impaktierten Staubmasse über die einzelnen Stufen sowie den Absolutfilter am Austritt des Impaktors. Nach einem ersten kleinen Anstieg für Partikel bis ca. 30 nm ist ab 100 nm ein deutlicher Anstieg der impaktierten Staubmasse zu sehen. Bis zu einer Partikelgröße von 1,0 µm sind bereits 90 % der gesamten Staubmasse abgeschieden, so dass die größeren Partikel nur einen Anteil an der Gesamtstaubmasse von ca. 10 Ma.-% beitragen.

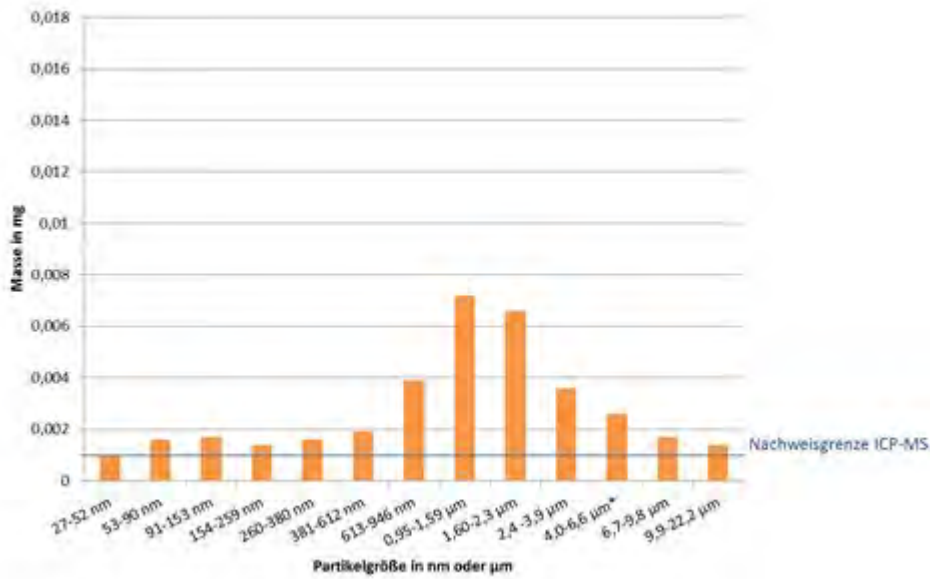
Abb. 21: Massenverteilung des impaktierten Staubes für Versuch V13: Holzpellets mit 10.000 mg nanoTi /kg (Oberflächenaufrag)



Massenverteilung des impaktierten Staubes für Versuch V13: Holzpellets mit 10.000 mg nanoTi /kg (Oberflächenaufrag)

Titan wurde im Wesentlichen in den in den Partikelgrößen der Impaktorstufen 7 bis 12 abgeschieden (siehe Abbildung 22). Dabei ist zwischen Stufe 7 und 12 mehr Titan detektiert worden. Für die ersten sechs Impaktorstufen bis ca. 0,6 µm liegt der angegebene Titanwert nur geringfügig über der Nachweisgrenze der IPC-MS-Analyse von 1 µg.

Abb. 22: Masse an detektiertem Titan je Impaktorstufe für Holzpellets mit 10.000 mg nanoTi /kg (Oberflächenauftrag)

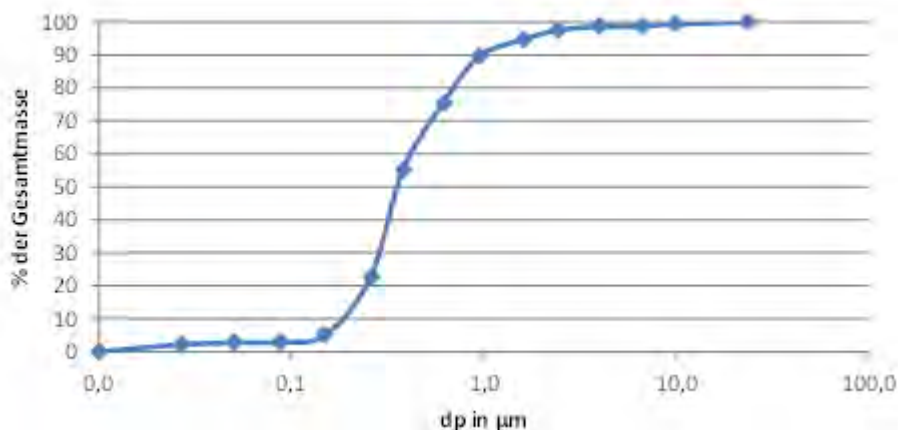


Masse an detektiertem Titan je Impaktorstufe für Holzpellets mit 10.000 mg nanoTi /kg (Oberflächenauftrag)

Versuche Rapspresskuchenpellets mit 10.000 mg nanoTi /kg einpelletiert (V14)

Hinsichtlich der Staubpartikel ergab sich für den Versuch mit Rapspresskuchen mit 10.000 mg nanoTi/kg, welches als nanoTiO₂-Suspension zusammen mit dem Brennstoff pelletiert wurde, eine ähnliche Verteilung (Abbildung 23). Hier ist wiederum ein Anteil von über 90 % der impaktierten Staubmasse bei einer Partikelgröße zwischen 0,1 µm und 1,0 µm zu sehen.

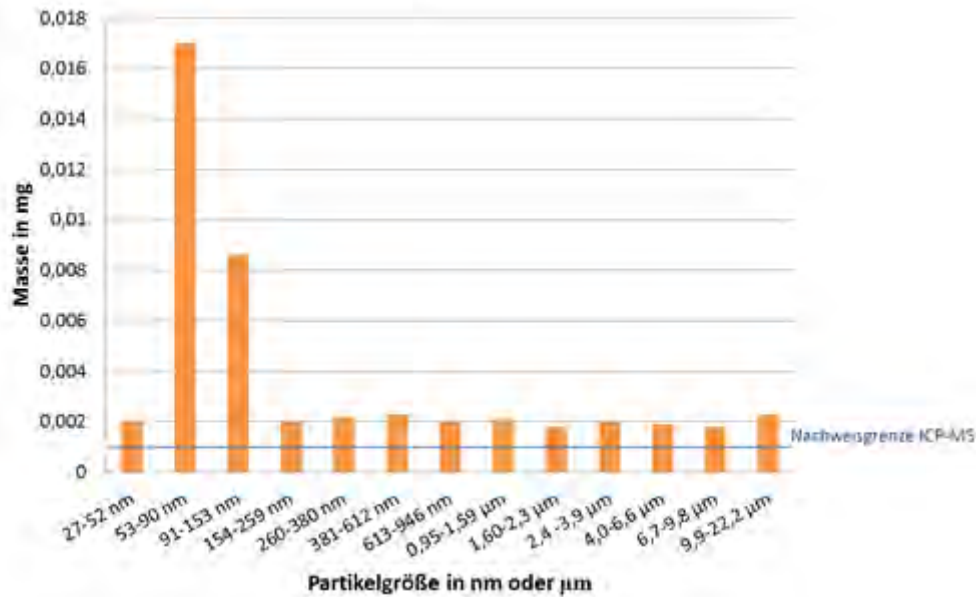
Abb. 23: Massenverteilung des impaktierten Staubes für Versuch V14: Rapspresskuchenpellets mit 10.000 mg nanoTi /kg, einpelletiert



Massenverteilung des impaktierten Staubes für Versuch V14: Rapspresskuchenpellets mit 10.000 mg nanoTi /kg, einpelletiert

Für die detektierte Titanmasse über den einzelnen Impaktorstufen war eine Verschiebung in die Bereiche von 53-153 nm mit deutlichen Titanmengen bis über 16 µg zu verzeichnen (Abbildung 24). In den weiteren Stufen handelt es sich um Werte nahe der Bestimmungsgrenze.

Abb. 24: Masse an detektiertem Titan je Impaktorstufe für Rapspresskuchen mit 10.000 mg nanoTi /kg, einpelletiert

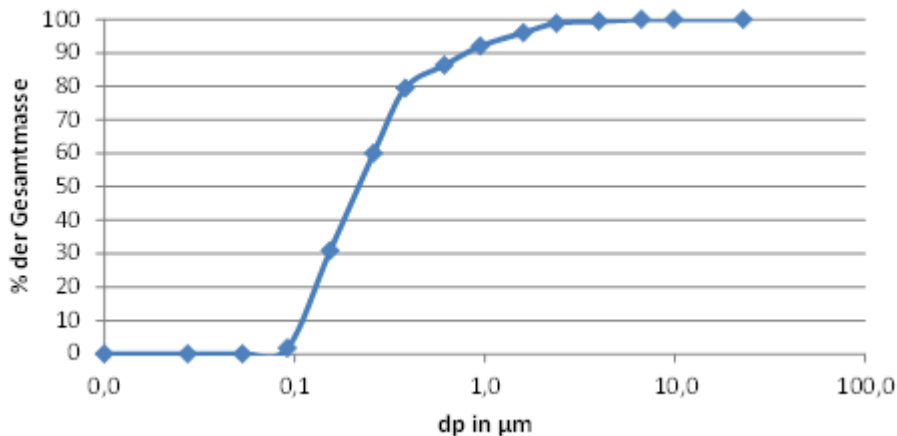


Masse an detektiertem Titan je Impaktorstufe für Rapspresskuchen mit 10.000 mg nanoTi /kg, einpelletiert

Versuche Holzpellets mit Kunststoffgranulat (enthält 5.000 mg nanoTi /kg) gemischt; Titangehalt von 750 mg/kg in Brennstoffmischung (V12)

Beim Versuch mit der Mischung von Holzpellets und mit Nanomaterial versetztem Kunststoffgranulat sind die Untersuchungen ebenfalls analog ausgeführt worden. Aufgrund der Randparameter der Verbrennungsanlage konnte das Kunststoffgranulat nur zu einem Anteil von 15 Ma.-% den Holzpellets zugemischt werden. Bei einem Grundgehalt von 5.000 mg nanoTi /kg des Kunststoffgranulats ergibt sich für die Brennstoffmischung ein Titangehalt von 750 mg nanoTi /kg.

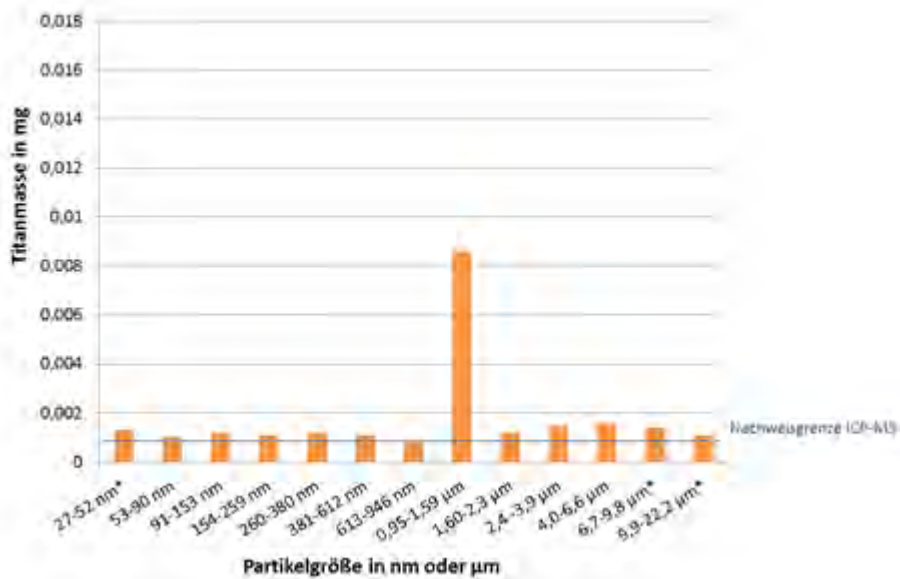
Abb. 25: Massenverteilung des impaktierten Staubes



Massenverteilung des impaktierten Staubes für Versuch V12: Holzpellets mit Masterbatch, 750 mg nanoTi /kg in der Mischung

Die Verteilung der impaktierten Staubmasse beim Versuch mit Holzpellets und Kunststoffgranulat (siehe Abbildung 25) ist ähnlich den beiden vorherigen Versuchen. Auch hier ist zwischen 0,1 µm und 1,0 µm die höchste Massenzunahme. Bei 1,0 µm sind wiederum ca. 90 % der gesamten impaktierten Masse bereits abgeschieden.

Abb. 26: Masse an detektiertem Titan je Impaktorstufe für Holzpellets mit Kunststoffgranulat



Masse an detektiertem Titan je Impaktorstufe für Holzpellets gemischt mit Kunststoffgranulat (Mischung: 750 mg nanoTi /kg)

Für die Holz/Kunststoffgranulat-Mischung mit 750 mg nanoTi /kg ist tendenziell ein sehr geringer Titangehalt ermittelt worden. Für die ersten sieben Impaktorstufen bis ca. 0,95 µm entspricht der angegebene Titanwert etwa der Nachweisgrenze des ICP-MS-Analysegerätes von 1 µg. Die Stufen 9 - 12 zeigen Werte leicht über der Nachweisgrenze. Der Wert für die Stufe 8 ist analog zum Versuch mit Holzpellets und oberflächlich aufgetragenen TiO₂ erhöht und könnte auch auf einen Messfehler hindeuten.

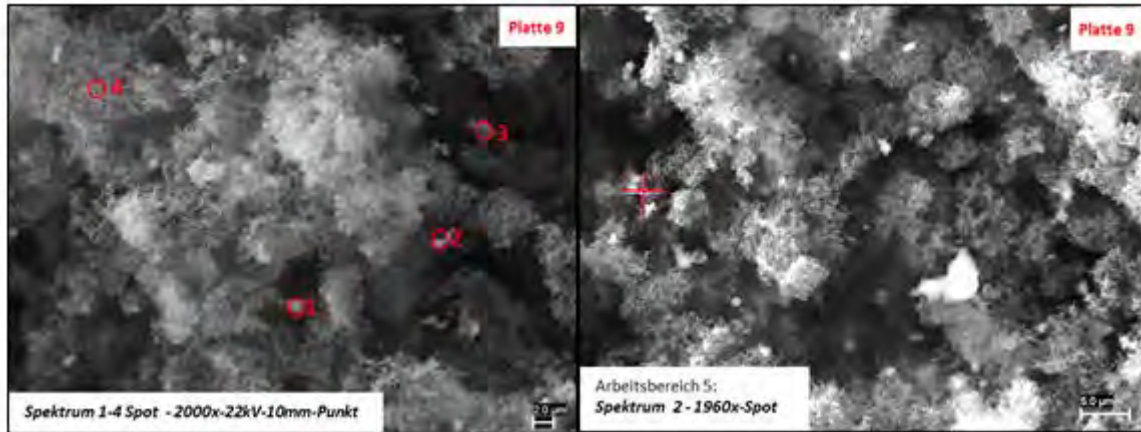
Untersuchungen mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) und der Energie dispersen Röntgenspektroskopie (EDX)

Anhand der Ergebnisse aus den ICP-MS-Analysen war das Vorhandensein von Titan auf bestimmten Filterplatten des Impaktors bekannt. Daraufhin wurden damit detailliertere Untersuchungen mit REM und EDX durchgeführt.

Bei den Referenzversuchen mit den jeweiligen Brennstoffen ohne nanoTiO₂-Zugabe konnte jeweils das Vorhandensein von Titan ausgeschlossen werden, bzw. wurden nur Gehalte in der Nähe der Nachweisgrenze gefunden. Daraus kann abgeleitet werden, dass die detektierten Titangehalte bei den mit nanoTi beaufschlagten Verbrennungsversuchen auf das zugegebene Nanomaterial zurückzuführen sind. Das Titan konnte vorwiegend auf Sammelplatten des Impaktors gefunden werden, welche eine mittlere Abscheidegröße der Partikel von größer 0,9 µm aufweisen. Daher wurde von agglomerierten Titanpartikeln, welche dem Brennstoff mit einer Größe des Grundmaterials von ca. 10 nm zugegeben wurde, ausgegangen. Dies konnte durch die REM-Aufnahmen und zugehörigen EDX-Analysen bestätigt werden. In Abbildung 27 ist

die REM-Aufnahme einer Sammelplatte (Partikelgröße 1,6 - 2,3 µm) aus Versuch V4, Holz mit ca. 4.000 mg nanoTi /kg (Oberflächenauftrag), dargestellt.

Abb. 27: REM-Aufnahme



REM-Aufnahme der Sammelplatte mit Partikelgröße 1,6 – 2,3 µm aus Versuch V4: Holz mit ca. 4.000 mg nanoTi/kg, Oberflächenauftrag

Wie in der Abbildung gezeigt sind in den REM-Aufnahmen neben der fein verästelten Struktur des Staubes auch deutliche Einschlüsse an hellen Partikeln ersichtlic. Die auf der linken Bildhälfte markierten Bereiche wurden gezielt mit dem EDX analysiert und das Vorhandensein von Titan bestätigt (siehe Tabelle 5). Die detektierten Gehalte an Aluminium sind eine Folge der Sammelplatte aus Aluminiumfolie.

Tab. 5: EDX-Analysespektrum der in Abbildung 27 dargestellten Messpunkte, Werte in Atomprozent

| Spektrum | C | O | Na | Mg | Al | Si | P | S | Cl | K | Ca | Ti | Mn | Fe | Zn |
|----------------|-------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------------|------|------|------|
| Punkt 1 | 86,45 | 8,64 | 0,15 | 0,00 | 1,54 | 0,38 | 0,01 | 0,02 | 0,13 | 0,07 | 0,01 | 2,58 | 0,01 | 0,01 | 0,00 |
| Punkt 2 | 85,76 | 8,15 | 0,11 | 0,00 | 4,02 | 0,40 | 0,01 | 0,03 | 0,15 | 0,10 | 0,01 | 1,23 | 0,01 | 0,03 | 0,00 |
| Punkt 3 | 82,83 | 10,67 | 0,14 | 0,00 | 3,59 | 0,41 | 0,02 | 0,03 | 0,14 | 0,09 | 0,02 | 2,02 | 0,01 | 0,02 | 0,00 |
| Punkt 4 | 90,34 | 5,78 | 0,10 | 0,00 | 2,89 | 0,34 | 0,01 | 0,02 | 0,11 | 0,06 | 0,01 | 0,31 | 0,01 | 0,02 | 0,00 |

Bilanzierung ausgewählter Versuche hinsichtlich des Verbleibes des Titans

Ein wesentlicher Aspekt bei den Untersuchungen im Rahmen dieses Projektes ist der Verbleib des Nanomaterials nach dem Verbrennungsprozess. Zur Bestimmung des Anteils an Titan in der Rostasche und im Abgas bzw. Flugstaub wurde eine Bilanz ausgewählter Technikumsversuche gezogen. Es handelt sich dabei um den Versuch V13: Holzpellets mit 10.000 mg nanoTi/kg (oberflächlich aufgetragen) und Versuch V14: Rapspresskuchen mit 10.000 mg nanoTi /kg (einpelletiert).

Konkret wurde bei den beiden Versuchen der durchgesetzte Brennstoff und zudem die vorab zugegebene nanoTiO₂-Menge ausgewogen. Feuerungsseitig wurde der gesamte Brennraum, die Ascheaustragsschnecke und der Aschebehälter vor dem jeweiligen Versuche gereinigt, um anschließend die gesamten beim Versuch entstandenen Rückstände erfassen zu können. Zur Bestimmung der Abgasmenge, die während der Versuchslaufzeit die Feuerung durchströmt hat,

werden die Daten der Anlagensteuerung ausgewertet. Gemessen wird der Abgasvolumenstrom in Normkubikmeter pro Stunde, welcher von Beginn bis zum Ende der Brennstoffaufgabe zum Gesamtabgasvolumen summiert werden kann. Zusammen mit der gravimetrisch erfassten Staubkonzentration im Abgas in mg/ m³ i.N. ergibt sich somit die über den Abgasweg ausgetragene Staubmenge. In Tabelle 6 sind die ermittelten Brennstoff-, Asche- und Staubmengen angegeben. Bei der Brennstoffmenge ist sowohl der zum Aufheizen der Feuerung benötigte Brennstoff als auch der mit Nanomaterial versetzte Brennstoff zusammengefasst, da nach Abschluss des Versuches auf der Rückstandsseite keine Unterscheidung zwischen den Inputs gemacht werden kann. Der Ascheanteil aus den zum Aufheizen der Feuerung eingesetzten Holzpellets ist relativ gering.

In Tabelle 6 sind für die Technikumsversuche V13 und V14 die ermittelten Brennstoff-, Asche- und Staubmengen einschließlich der darin enthaltenen Titananteile zusammengestellt.

Tab. 6: Übersicht der Massenbilanzen und Titananteile zu Versuchen mit Holz und Rapspresskuchen mit jeweils 10.000 mg nanoTi/kg

| Einheit | Holz mit 10.000 mg nanoTi /kg (oberflächlich aufgetragen) | | RPK mit 10.000 mg nanoTi /kg (einpelletiert) | |
|------------------------------|---|-------|--|-------|
| | g | % | g | % |
| Brennstoffmenge | 93.900 | | 82.000 | |
| Brennstoffmenge, Titananteil | 543 | 0,58 | 510 | 0,62 |
| Rostasche | 1.590 | | 7.140 | |
| Rostasche, Titananteil | 431 | 27,11 | 639 | 8,95 |
| Staub im Abgas | 55 | | 83 | |
| Staub im Abgas, Titananteil | 2,3 | 4,18 | 13 | 15,66 |

Anhand der Titananalytik kann zusammen mit den aufgegebenen Brennstoff- und Titanmengen eine Bilanz über den gesamten Versuch gezogen werden.

Die Wiederfindungsrate des aufgegebenen Titans konnte dabei nicht eindeutig bestimmt werden. Bei dem Versuch mit Holz und 10.000 mg nanoTi/kg sind ca. 80 % des Titans wiedergefunden worden. Bei dem Versuch mit Rapspresskuchen sind laut Analyse über 100 % Wiederfindungsrate erreicht worden. Abweichungen können dabei aufgrund der Probenahme aus der Rostasche, von Messfehlern bei der Auswaage und Staubmessung sowie Messfehlern bei der Titananalytik auftreten.

Bezogen auf die wiedergefundene Titanmenge wurde nur ein Anteil von unter 2 Ma.-% in das Abgas überführt. Mit dem analysierten Titangehalt in der Rostasche ist aufgrund der relativ kleinen beprobten Aschemenge und den dadurch bedingten Unsicherheiten keine exakte Bilanzierung gegeben. Es kann jedoch prinzipiell davon ausgegangen werden, dass über 98 Ma.-% des Titans in der Rostasche verbleiben.

6.6.4 Schlussfolgerungen aus den Modellversuchen

Aus den Ergebnissen der Vorversuche konnten wesentliche Erkenntnisse im Hinblick auf die Ziele des Gesamtprojektes gewonnen werden. Die Einbringung des Nanomaterials hat einen begrenzten Einfluss auf die Freisetzung beim Verbrennungsprozess. Aufgrund der bisherigen Erfahrungen ist keine einheitliche Tendenz sichtbar. Beispielsweise hat die Verdoppelung des TiO_2 -Gehalts im Brennstoff von 5.000 mg/kg auf 10.000 mg/kg keine analoge Erhöhung der detektierten Titangehalte der impaktierten Staubproben hervorgerufen.

Die Handhabung der Nanomaterialzugabe zum Brennstoff ist bei der oberflächlichen Aufbringung in Form einer Suspension deutlich einfacher als die Einpelletierung oder die Einbringung in Kunststoffgranulat. Darüber hinaus würde durch die Zugabe von Pellets oder Kunststoffgranulat in den benötigten Mengen für die erforderlichen TiO_2 -Gehalte den Heizwert des Inputs und somit das Verbrennungsverhalten der Großanlagen (Abfallverbrennungsanlage und Klärschlammverbrennungsanlage) deutlich beeinflussen. Aus diesen Gründen ist die oberflächliche Aufbringung des Nanomaterials auf den Brennstoff von Seiten Fraunhofer UMSICHT favorisiert.

Die Ergebnisse haben gezeigt, dass Titandioxid, welches mit einer Partikelgröße von 10 nm dem Brennstoff zugeführt wurde, überwiegend in den Impaktorstufen > 300 nm detektiert werden konnte. Dies weist darauf hin, dass das zugegebene nano TiO_2 agglomeriert bzw. aggregiert.

6.7 Messkampagnen zum Emissionsverhalten von Nanotitandioxid im GKS Schweinfurt

6.7.1 Rahmenbedingungen und Vorversuche

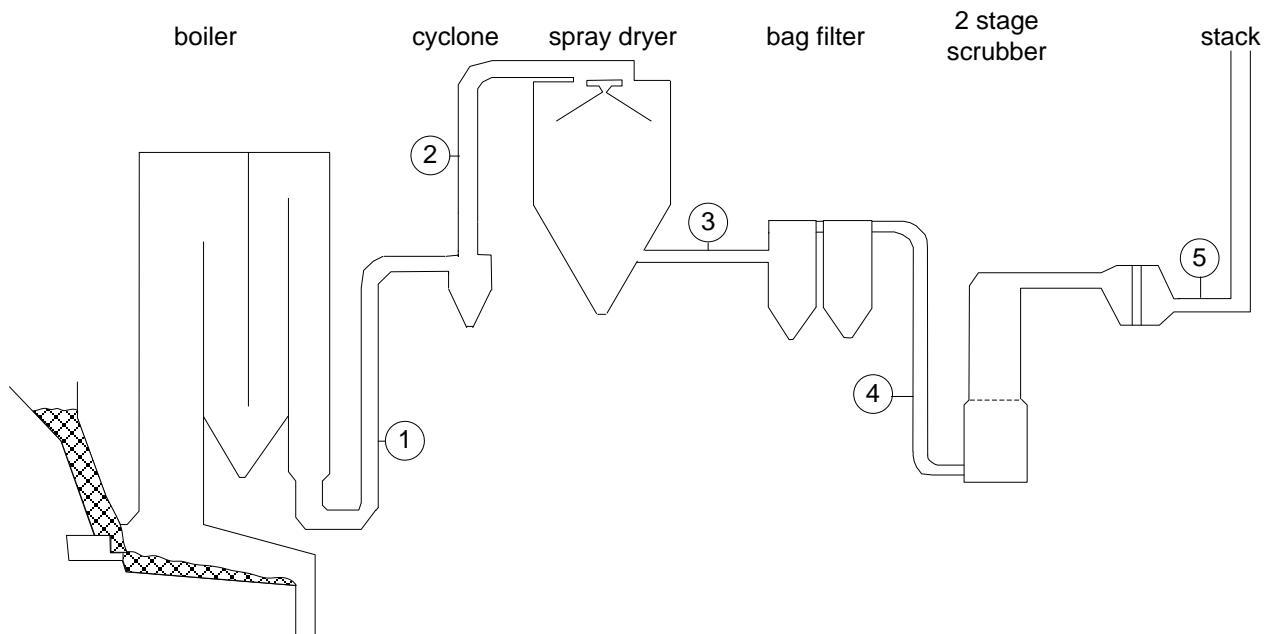
Der Müllteil im Schweinfurt, GKS, besitzt drei Linien mit einem Abfalldurchsatz von ca. 8 Mg/h pro Linie. Da jede Linie ihre separate Abgasreinigungsstrecke besitzt, können die Versuche auf eine Linie beschränkt werden. Zur Abgasreinigung durchläuft das Abgas aus der Abfallverbrennung die Komponenten SNCR zur Entstickung, Multizyklon, Sprühtrockner, Gewebefilter und Wäscher.

Die Vorversuche im Technikum von Fraunhofer UMSICHT haben gezeigt, dass die Art der Einbringung des Nanomaterials in den Brennraum - einpelletiert in den Brennstoff, als Kunststoffgranulat oder als Suspension auf die Brennstoffoberfläche aufgebracht - keinen signifikanten Einfluss auf die anschließende Freisetzung der Nanopartikel im Feuerraum hat. Daher wird die Aufbringung des Nanomaterials Titandioxid für die Großversuche am GKS sowie der ZVK Neu-Ulm, durch die Eindüsung einer Titandioxid-Suspension umgesetzt. Dieses Vorgehen wurde mit dem Auftraggeber und dem Nanomaterialhersteller abgestimmt. Es wird eine 50 %-ige Titandioxid-Suspension verwendet, welche mit Polyacrylat stabilisiert und durch die geringe Viskosität leicht pumpfähig und über Düsen einsprühbar ist.

Im Rahmen des Vorversuchs an der Abfallverbrennungsanlage des GKS Schweinfurt wurde zunächst eine Referenzmessung der Staubbeladung des Abgas ohne Zugabe von Nanomaterial durchgeführt, um die Gegebenheiten vor Ort zu ermitteln und die Referenzwerte der Titanbeladung des Abgases bei der Verbrennung des unbehandelten Abfalls zu bestimmen.

Bei einem Abfalldurchsatz von 8 Mg/h und einer gewünschten Zugabe von 0,5 % Titandioxid wurde bei den weiteren Versuchen eine 50 %ige Titanoxidlösung mit einem Massenstrom von 80 kg/h zugegeben. Eine gleichmäßige Zugabe des Nanomaterials erfolgt über die Eindüsung in den Abfallaufgabetrichter der Verbrennungslinie. Dieser wird von oben mit dem Kran befüllt und am unteren Ende mit einem Stößel quasi-kontinuierlich auf den Verbrennungsrost entleert. Somit ist eine gleichmäßige Bewegung des Abfalls im Aufgabetrichter gegeben und durch die konstante Eindüsung des Nanomaterials über sechs Düsen eine gute Vermischung von Abfall und Nanomaterial zu erwarten. In Zusammenarbeit mit den beteiligten Partnern wurden Messpunkte in der Verbrennungsanlage festgelegt. Abbildung 28 zeigt einen schematischen Querschnitt der Abfallverbrennungsanlage im GKS Schweinfurt mit der Abgasreinigungsstrecke einer der drei baugleichen Linien. Die im Projekt herangezogenen Messpunkte sind direkt nach Austritt aus dem Kessel (1), nach Austritt aus dem Zyklon (2), nach dem Sprühabsorber (3), nach Austritt aus dem Gewebefilter (4) und direkt vor dem Eintritt des Abgases in den Kamin (5).

Abb. 28: Mögliche Messpunkte für die Impaktormessungen am GKS: 1) nach Kessel, 2) nach Zyklon, 3) nach Sprühabsorber, 4) vor Wäscher, 5) vor Kamin (Bildquelle: GKS)



Mögliche Messpunkte für die Impaktormessungen am GKS: 1) nach Kessel, 2) nach Zyklon, 3) nach Sprühabsorber, 4) vor Wäscher, 5) vor Kamin (Bildquelle: GKS)

Die gewählten Messstellen werden jeweils mit einem 13-stufigen Kaskadenimpaktor der Firma Dekati, welcher bereits bei den Technikumsversuchen eingesetzt wurde, beprobt und die impaktierten Stäube mittels ICP (Inductively Coupled Plasma) auf ihren Titangehalt analysiert. Zudem werden ausgewählte Proben mittels Rasterelektronenmikroskop (REM) und energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) analysiert.

Zusätzlich zu den Impaktormessungen erfolgt parallel eine Probenahme der festen Rückstände aus dem Verbrennungs- und Abgasreinigungsprozess. Dabei handelt es sich um die Probenahmestellen für Rostasche/-schlacke, Kesselasche (eine gemeinsame Entnahmestelle der Züge 2 und 3 sowie einer Entnahmestelle des 4. Zuges), Zyklonasche, Rückstände des Sprühabsorbers und Gewebefilterasche. Zudem werden Proben des Waschwassers genommen.

Neben der Ermittlung der Blind-/Referenzwerte wurde die Handhabung und die Unterschiede der Technikumsversuche zu den Großversuchen getestet. Die zum Teil deutlich höheren Staubgehalte nach Kessel und nach Zyklon sowie die hohen Schadstoffgehalte (Chlor, Schwefel etc.) im Abgas der MVA erfordern angepasste Maßnahmen an der Messausrüstung. Zur Vermeidung von Kondensation gasförmiger Abgasbestandteile bis zum Impaktor ist eine Beheizung aller Leitungen bis zum Impaktor sowie des Impaktors selbst nötig. Zudem ist eine Kühlfalle vor der Vakuumpumpe einzusetzen, um diese vor Kondensation zu schützen.

Die hohen Staubgehalte des Abgases bis zum Eintritt in den Gewebefilter von über 1.500 mg/m^3 i.N. erfordern eine Verdünnung des Abgases und eine wesentlich kürzere Messzeit als bei den Technikumsversuchen. Bei der ersten Versuchskampagne wurden kurze Messzeiten von 5 min (nach Kessel) bzw. 7 min (nach Zyklon) gewählt, um eine Überladung der Impaktorstufen zu verhindern. Diese haben sich in der Praxis jedoch als zu gering erwiesen, sodass die Beladungen der ersten Referenzmessung zu gering waren. Daher erfolgte eine Wiederholung der Referenzmessung unter Anpassung der Messzeiten. An den Messstellen „Nach Kessel“ wurde eine neue Messzeit von 25 Minuten und „Nach Zyklon“ eine Messzeit von 40 Minuten gewählt. Diese Zeiten wurden durch einen weiteren Vorversuch in der Müllverbrennung verifiziert. Zudem gab es bei der ersten Messreihe am GKS Probleme mit dem verwendeten Fett der beschichteten Aluminiumfolien, welche als Träger des impaktierten Staubes je Impaktorstufe dienen. Die Temperaturen des Abgases waren mit bis zu $210 \text{ }^\circ\text{C}$ deutlich höher als bei den Technikumsversuchen mit max. $150 \text{ }^\circ\text{C}$. Daher hat sich das verwendete Fett zur Beschichtung der Aluminiumfolien verflüchtigt und somit die Masse des impaktierten Staubs verfälscht. Somit musste ein hochtemperaturbeständiges Fett herangezogen werden, welches bis $220 \text{ }^\circ\text{C}$ stabil ist. Um das Sammelmedium zu beschichten, wird das Fett Apiezon H in einem Lösemittel in Lösung gebracht. Apiezon H zeigt die beste Löslichkeit in Trichlormethan. Neben diesem gesundheits- und umweltschädigenden Lösemittel können weitere Kohlenwasserstoffe zur Lösung des Fettes genutzt werden. Hierzu wurde Xylol gewählt. Es wurden verschiedene Temperaturbeständigkeitstests mit Variation der Konzentration des Fettes im Lösemittel durchgeführt. Als Ergebnis dieser Versuche wird für weitere Impaktormessungen eine Fett-Lösemittelkonzentration von $0,2 \text{ g Apiezon H in } 10 \text{ mL Xylol}$ gewählt. Die Fettlösung wird in einer dünnen Schicht mit einem Pinsel auf die Sammelmedien aufgetragen. Die Ergebnisse der Untersuchungen mit und ohne hochtemperaturbeständigem Fett sind in Abbildung 29 zu sehen.

Abb. 29: Beschichtete Aluminiumfolien für die Impaktorstufen nach den Probemessungen



Beschichtete Aluminiumfolien für die Impaktorstufen nach den Probemessungen am GKS ohne (l.) und mit (r.) hochtemperaturbeständigem Fett

Parallel zu den Impaktormessungen wurden Feststoffproben aller relevanten Messstellen genommen. Die Beprobung fand am Anfang, in der Mitte und am Ende der Impaktormessdauer statt. Die in Tabelle 7 gezeigten Ergebnisse sind die Mittelwerte aus den drei Proben je Messstelle. Die Analysen zeigen eine tendenziell geringe Titanbeladung von max. 1 Massenprozent, welche in der Kesselasche sowie dem Zyklonrückstand detektiert wurde. In der Rostasche beträgt der Titangehalt ca. 0,6 Ma.-% und die Rückstände aus Sprühabsorber rund Gewebefilter weisen Titangehalte von unter 0,2 Ma.-% auf.

Tab. 7: Titangehalte der Feststoffproben als Mittelwert je Messstelle aus den Vorversuchen

| Probenahmestelle | Probennummer | Titangehalt | Einheit |
|------------------------------|----------------------|-------------|---------|
| Schlacke von Rost | 501-503 (Mittelwert) | 0,56 | Ma.-% |
| Asche aus Kessel, Zug 2+3 | 511-513 (Mittelwert) | 0,97 | Ma.-% |
| Asche aus Kessel, Zug 4 | 515-517 (Mittelwert) | 1,01 | Ma.-% |
| Asche aus Zyklon | 521-523 (Mittelwert) | 1,02 | Ma.-% |
| Rückstände aus Sprühabsorber | 531-533 (Mittelwert) | 0,17 | Ma.-% |
| Asche aus Gewebefilter | 541-543 (Mittelwert) | 0,11 | Ma.-% |

In einer zweiten Probemessung wurde die Messzeit erhöht und für die Messstelle nach Zyklon am GKS mit 30 min Messdauer getestet. Die Ergebnisse haben die neue Messdauer bestätigt. Die Beladung der Impaktorstufen war nun im gewünschten Bereich. Am Beispiel der Stufen 6 und 7 ist die Beladung nach der Probemessung in Abbildung 30 dargestellt.

Abb. 30: Ausgewählte Impaktorstufen nach Probemessung



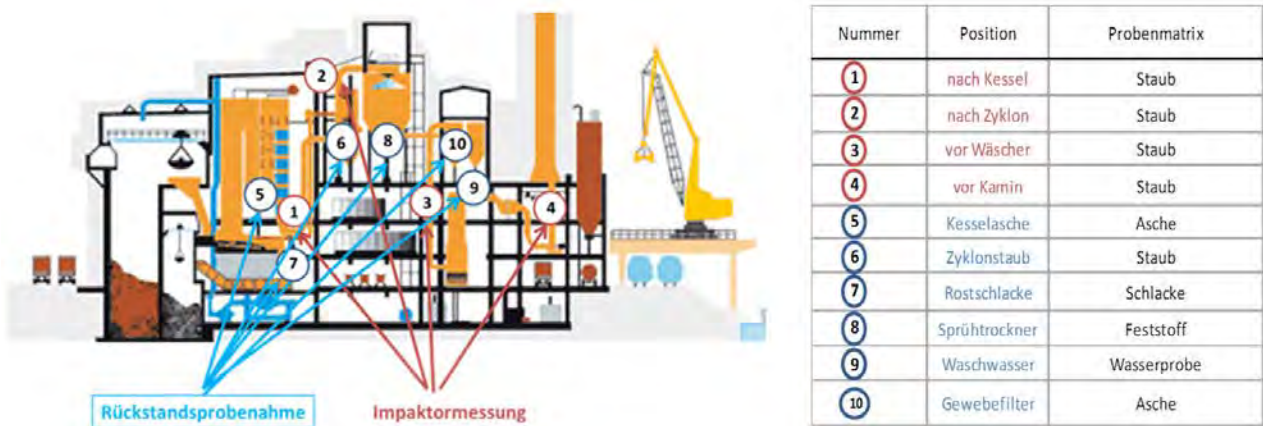
Impaktorstufen 6 und 7 nach der erneuten Probemessung mit angepasster Messzeit am GKS, Messstelle nach Zyklon

6.7.2 Versuchsplanung

Im Rahmen der durchgeführten Messkampagnen wurden nach Referenzmessreihen zur Bilanzierung des Ist-Standes der Flugstäube und Verbrennungsrückständen und zur Messung der Hintergrundbelastung an Titan zwei Messkampagnen mit Einbringung an Nanomaterial in der MVA durchgeführt.

Zur möglichst vollständigen Bilanzierung und Ermittlung der Verteilungspfade der Nanopartikel wurden sowohl verschiedene Verbrennungsrückstände, anfallende Feststoffe und Wasserproben der Abgasreinigungsanlagen, sowie das Abgas mittels Kaskadenimpaktoren untersucht. Abbildung 31 zeigt die herangezogenen Messpunkte in der Müllverbrennungsanlage. Die roten Ziffern zeigen die kontinuierlichen Impaktormessungen im Abgas, die blauen Zahlen die diskontinuierliche Rückstandsprobenahme.

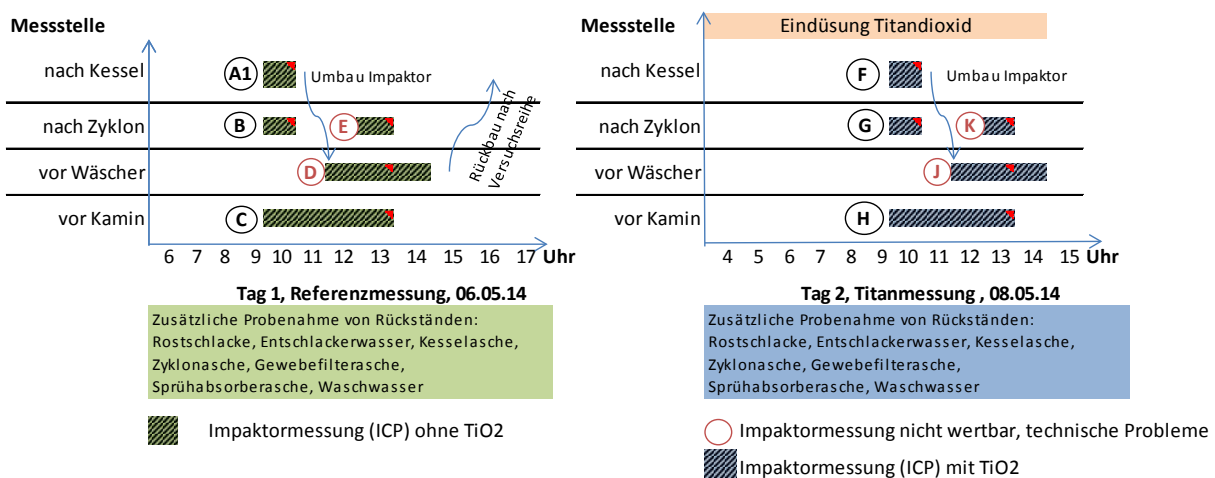
Abb. 31: Messstellenplan für die Messkampagnen im GKS Schweinfurt



Messstellenplan für die Messkampagnen im GKS Schweinfurt

Folgender Versuchsablaufplan (Abb. 32) zeigt die beprobten Messstellen für die Referenzmessung und die anschließende Messung mit Einbringung des Nanomaterials Titandioxid (Messkampagne 1):

Abb. 32: Übersicht des zeitlichen Ablaufs für die Messkampagne 1 im GKS Schweinfurt



Versuchsplanung Messkampagne 1, Links: Ablauf der Referenzmessung, Rechts: Ablauf der Titanmessung

Zur Beprobung des Abgases standen drei Niederdruck-Kaskadenimpaktoren der Firma DEKATI zur Verfügung. Für die Messstellen „Nach Kessel“ A1 und F und „Vor Wäscher“ D und J wurde der 13-stufige Impaktor (mit Endfilter) von Fraunhofer UMSICHT verwendet. Für die Messstelle „Nach Zyklon“ wurde ein 12-stufiger Impaktor (mit Endfilter), eine Leihgabe der Technischen Universität München (TUM), verwendet. An der Messstelle „Vor Kamin“ C und H wurde ein weiterer 13-stufiger Niederdruck-Kaskadenimpaktor (ohne Endfilter, Leihgabe Firma Junker Filter) verwendet. Da an der letztgenannten Messstelle ein Staubgehalt von 0-1 mg/m³ i.N.,tr. zu erwarten ist, wurde ein Impaktor mit höherem Gasvolumenstrom gewählt (Dekati-Impaktor „UMSICHT“, Dekati-Impaktor „TUM“: 10 l/min, Dekati-Impaktor „Junker“: 30 l/min). Der Dekati-Impaktor „Junker“ hat dabei eine ähnliche Trennkorngrößenverteilung wie die beiden anderen Impaktoren (s. Tab 8), jedoch wird durch einen höheren Abgasmassenstrom über die einzelnen Platten eine höhere Beladung bei gleicher Messdauer erreicht. Somit kann trotz geringer Staubbeladung an der Messstelle vor Kamin (< 2 mg/m³ i.N.) eine brauchbare Messung während der angesetzten Versuchsdauer realisiert werden. In der Tabelle 8 sind die Trennkorngrößen der eingesetzten Impaktoren aufgeführt.

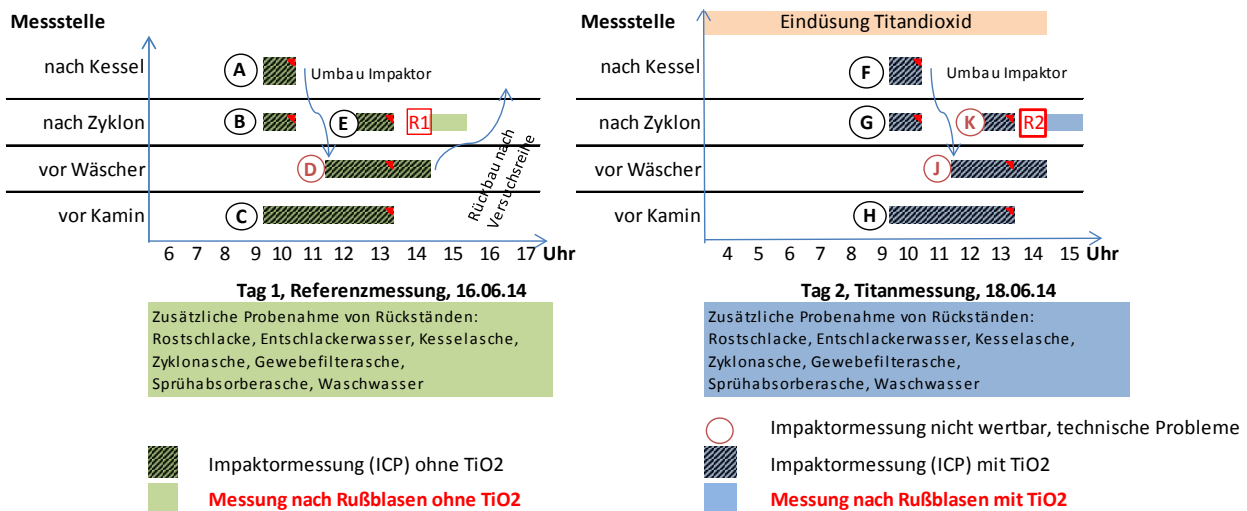
Tab. 8: Trennkorngrößen der eingesetzten Impaktoren

| Impaktorstufe | Trennkorngröße / [nm] | | |
|---------------|---------------------------|-----------------------|--------------------------|
| | Dekati-Impaktor „Umsicht“ | Dekati-Impaktor „TUM“ | Dekati-Impaktor „Junker“ |
| 1 | 27,9 | 28,7 | 28,6 |
| 2 | 55,7 | 55,7 | 56,9 |
| 3 | 94,0 | 93,4 | 94,7 |
| 4 | 155 | 158 | 157 |
| 5 | 260 | 265 | 264 |
| 6 | 380 | 386 | 384 |
| 7 | 609 | 619 | 616 |
| 8 | 942 | 957 | 952 |
| 9 | 1590 | 1610 | 1610 |
| 10 | 2380 | 2410 | 2400 |
| 11 | 3970 | 4030 | 4010 |
| 12 | 6640 | 6740 | 6610 |
| 13 | 9850 | | 9990 |

Zudem wurden die Rückstände aus der Verbrennung und Abgasreinigung sowohl in der Referenzmessung als auch in der Messung mit Einbringung von Nanotitandioxid beprobt. Es wurden je Rückstand drei Proben über den gesamten Messtag genommen und diese anschließend mit ICP-MS-, bzw. REM/EDX Analytik auf ihren Titangehalt untersucht.

Zu Zwecken der Vergleichbarkeit wurde die genannte Messstellen-Impaktor-Konfiguration auch in der 2. Messkampagne zur Verifizierung der Ergebnisse verwendet. Zur Abreinigung der Wärmetauscher des Kessels wird nach gewissen Zeitabständen die abgelagerte Staubschicht mittels Druckluft abgeblasen. Während diesem Rußblasen können sehr hohe Staubgehalte detektiert werden. Um mögliche Ablagerungserscheinungen des eingebrachten Nanomaterials zu ermitteln, erfolgte in der zweiten Messkampagne eine weitere Impaktorbeprobung direkt nach dem Multizyklon während des Rußblasens. In Abbildung 33 ist der Versuchsablaufplan für die Messungen der Versuchskampagne 2 dargestellt.

Abb. 33: Übersicht des zeitlichen Ablaufs für die Messkampagne 2 im GKS Schweinfurt



Versuchsplanung Messkampagne 2, Links: Ablauf der Referenzmessung, Rechts: Ablauf der Titanmessung

Abbildung 34 und 35 zeigen die Messstellen zur Abgasbeprobung und Entnahmepunkte zur Beprobung der Rückstände Rostschlacke, Kesselasche und Gewebefilterrückstand.

Abb. 34: Messstellen Abgasbeprobung im GKS Schweinfurt



Messstellen Abgasbeprobung, Links: Messstelle nach Kessel, Mitte: nach Zyklon, Rechts: vor Kamin

Abb. 35: Probenahmestellen Rückstände im GKS Schweinfurt

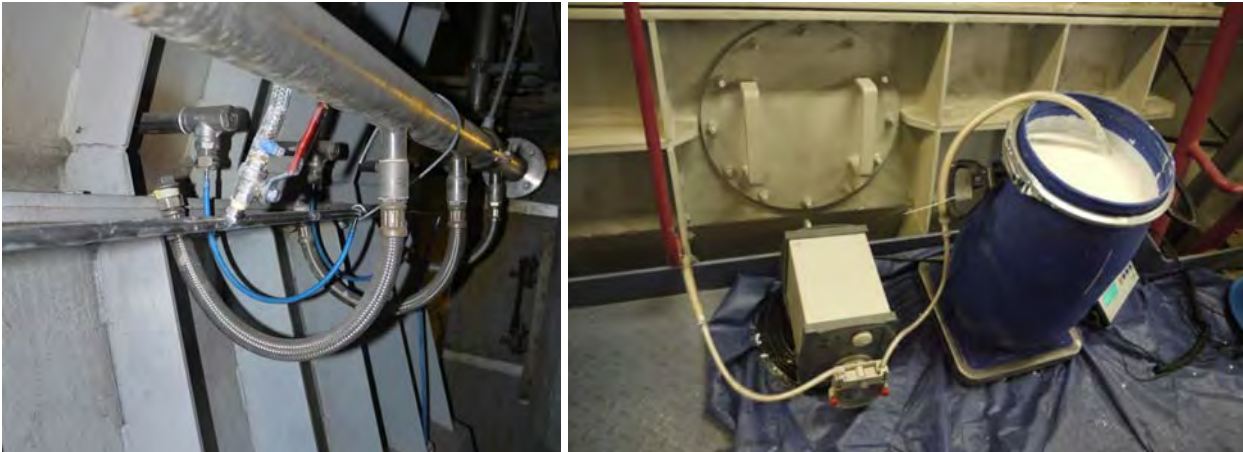


Probenahmestellen Rückstände: Links: Probenahmestelle Schlacke, Mitte: Kesselasche, Rechts: Gewebefilterrückstand

6.7.3 Einbringung des Nanomaterials in den Inputstrom

Das Ziel der Untersuchungen ist eine realitätsnahe Betrachtung der Verteilungspfade von nanomaterialhaltigen Abfällen bei der thermischen Verwertung. Eine Einbringung des Nanomaterials nach der Feuerung als möglicher Eintragungsort des Nanotitandioxids wurde aus diesem Grund ausgeschlossen. Basierend auf den Ergebnissen der Versuche im Technikumsmaßstab wurde eine oberflächliche Auftragung des Nanomaterials auf den Brennstoff Müll gewählt. Eine gleichmäßige Zugabe konnte über die Löschwassereindüsung in den Aufgabetrichter der Verbrennungslinie erreicht werden (s. Abb. 36). Das Nanomaterial wurde automatisiert mit einer Pumpe mit konstanter Drehzahl in die Wasserleitung eingebracht. Die Auftragung des Nanomaterials durch manuelles Aufsprühen der Suspension direkt in den Mülltrichter wurde aus sicherheitstechnischen Gründen ausgeschlossen. Zudem erfolgt die Beschickung des Mülltrichters im Dreiviertelstundentakt, sodass keine homogene Verteilung des Nanomaterials im Brennstofffluss möglich wäre. Um einen stationären Zustand während der Versuchsreihen in der Abfallverbrennungsanlage zu erreichen und Anlagerungseffekte des Nanomaterials an Anlagenteilen zu minimieren, wurde die Suspension insgesamt über einen Zeitraum von zehn Stunden gleichmäßig zugegeben. Die Dosierung des Nanomaterials zum Brennstoff wurde sechs Stunden vor der ersten Messung gestartet.

Abb. 36: Eindüsung des Nanomaterials im GKS Schweinfurt



Eindüsung des Nanomaterials, Links: Löschwasserdüsen zur Einbringung der Titandioxid-Suspension in den Brennstofftrichter, Rechts: Vorrichtung zur Einbringung der Nanomaterial-Suspension mit Vorlagebehälter, Waage und Schlauchpumpe

Folgende Tabelle zeigt die angestrebten (Annahmen) und die tatsächlich verwendeten Nanomaterialmengen und korrespondierenden Titangehalte während der beiden Messtage mit Titandioxid Einbringung (s. Tab. 9).

Tab. 9: Berechnung Nanotitandioxidmengen und Titangehalte

| | Einheit | Annahmen | Messtag 1 | Messtag 2 | Mittelwert (Messtag 1 und 2) |
|---|-------------|-------------|-------------------|-------------------|------------------------------------|
| Hintergrund Titangehalt im Müll | Ma-% | 0,20 | 0,14 ¹ | 0,17 ¹ | 0,16 |
| Menge Müll/Linie | kg/h | 8000 | 8373 ² | 7545 ² | 7959 |
| Stündliche Zugabe nanoTiO ₂ -Lsg. | kg/h | 80 | 70 | 78 | 74 |
| Zugabedauer | h | 10 | 11 | 10 | 10 |
| Gesamt Zugabemenge nanoTiO ₂ -Lsg. | kg | 802 | 751 | 783 | 767 |
| Erreichter Titangehalt im Müll | Ma-% | 0,5 | 0,40 | 0,48 | 0,44 |
| Erhöhung des Titangehalts durch nanoTiO₂-Zugabe | Ma-% | 0,30 | 0,26 | 0,31 | 0,28 |

¹ Detektierte Titangehalte der jeweiligen Referenzmessung, ² 24 Stunden Mittelwert des jeweiligen Messtages

Aus bereits durchgeführten Staubmessungen des beteiligten Partners GKS Schweinfurt war ein Titangehalt in Aschen, Schlacken und Abgas bekannt (ca. 0,2 Massen-%). Um eine deutliche Erhöhung des Titangehalts durch Zugabe von Nanotitandioxid detektieren zu können, wurde bei

einem Abfalldurchsatz von 8 Mg/h eine Erhöhung des vorhandenen Titangehalts um ca. 0,3 Ma-% auf 0,5 Ma-% angestrebt.

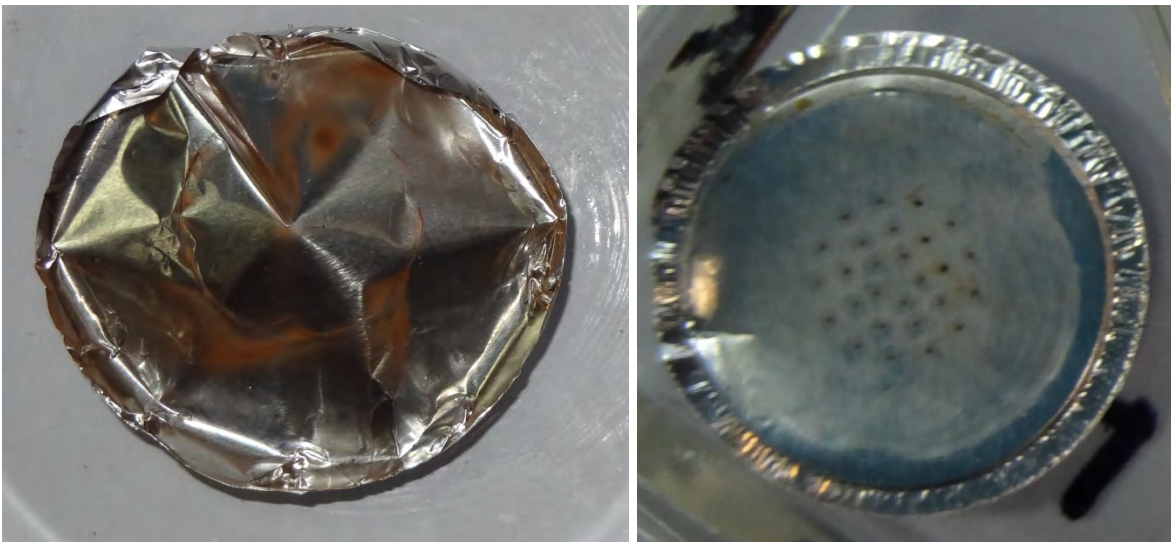
Die Referenzmessungen zeigten, dass der tatsächliche Hintergrundwert des Titans im Input an den beiden Messtagen im Mittel bei 0,16 Ma-% lag. Die geplante Erhöhung des Titangehalts um ca. 0,3 Ma-% konnte an beiden Messtagen erreicht werden.

6.7.4 Ergebnisse der Impaktormessungen

Bis zum Eintritt in den Gewebefilter weist das Abgas Staubgehalte von bis zu 1500 mg/Nm³, trockenes Abgas auf. Diese hohen Staubkonzentrationen machen eine vorgeschaltete Verdünnung des Abgasstromes vor der Impaktormessung notwendig. An der Messstelle direkt nach dem Multizyklon wurden mehrere aufeinanderfolgende Partikelsammlungen mit einem 12-stufigen Impaktor, eine Leihgabe der TU München durchgeführt. Dieser Impaktor ist mit einer automatischen Verdünnereinheit ausgestattet. Die Messung „E“ während der ersten Referenzmessung und die Messungen „K“ während der Messungen mit Titandioxid Einbringung können aufgrund eines technischen Problems mit dieser Dilutereinheit nicht gewertet werden.

Bei allen Impaktormessungen werden Plättchen aus Aluminiumfolie als Medium auf den Sammelplatten verwendet. An der Messstelle vor Wäscher zeigten sich auf den Sammelmedien Korrosionserscheinungen (Abbildung 37). An dieser Messstelle herrschen Temperaturen von maximal 160 °C. Vermutlich unterschreitet dieses Temperaturniveau den Kondensationspunkt bestimmter gasförmiger Abgasbestandteile. Die genannten Korrosionspunkte wurden möglicherweise durch chemische Reaktionen mit der Aluminiumfolie erzeugt und so die Masse der impaktierten Partikel verfälscht. Deshalb konnte keine gravimetrische Bewertung der einzelnen Impaktorstufen erfolgen.

Abb. 37: Messstelle vor Wäscher: Korrosion auf Sammelmedien des Impaktors



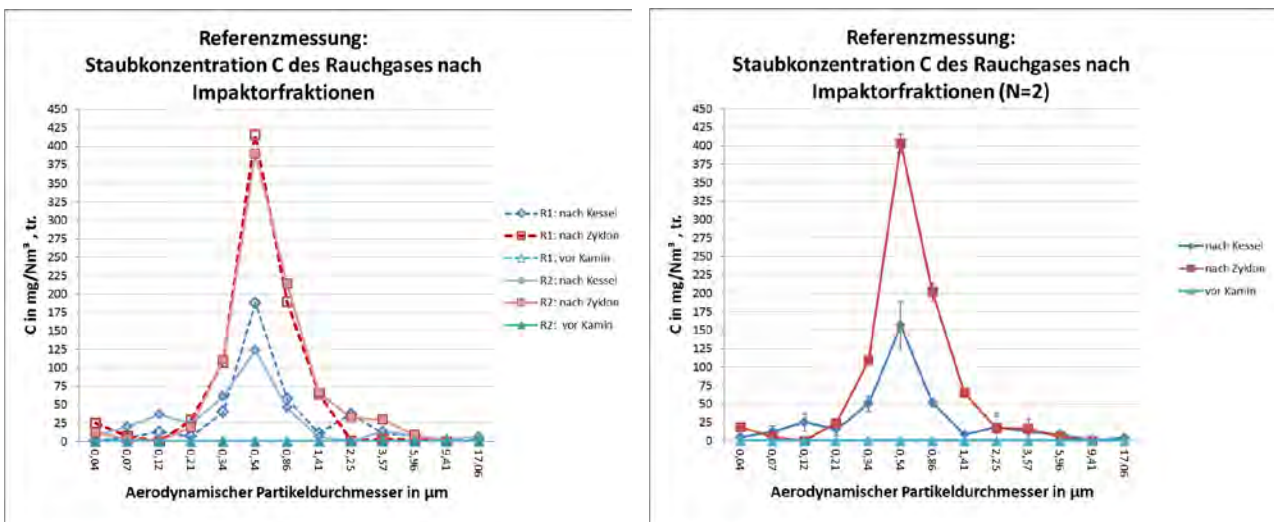
Korrosionsprodukte auf Sammelmedien nach Zyklon (links) und einer Impaktorstufe vor Wäscher (rechts)

Referenzmessungen

Zur Validierung der Reproduzierbarkeit der Messungen werden folgend exemplarisch die Staubkonzentrationen und Titankonzentrationen des impaktierten Staubes der Referenzmessungen vergleichend gegenübergestellt.

Die Abbildung 38 zeigt die Staubkonzentration C der Referenzmessungen im Abgas für verschiedene Stationen entlang des Abgasweges. In den beiden Diagrammen wird die Staubkonzentration C gegen den aerodynamischen Partikeldurchmesser (siehe auch Kap. 6.3) der einzelnen Impaktorstufen aufgetragen. Es sind keine Werte für den Absolutfilter und den Zyklon dargestellt. Die Abbildung 38 links gibt die Staubkonzentration C der beiden Referenzmessungen im Abgas an verschiedenen Messstellen wieder. Die gestrichelte Linie entspricht der ersten Referenzmessung, die durchgezogene Linie der zweiten Referenzmessung. Die verschiedenen Messstellen werden durch unterschiedliche Farben dargestellt. Die blaue Linie zeigt die Messungen nach dem Kessel, die rote Linie die Messungen nach dem Zyklon und die türkise Linie die Messungen im Reingas vor dem Kamin. Rechts sind die aus den 2 Messungen gebildeten Mittelwerte sowie die Standardabweichung für die jeweiligen Messstellen bezogen auf den aerodynamischen Partikeldurchmesser der einzelnen Impaktorstufen dargestellt.

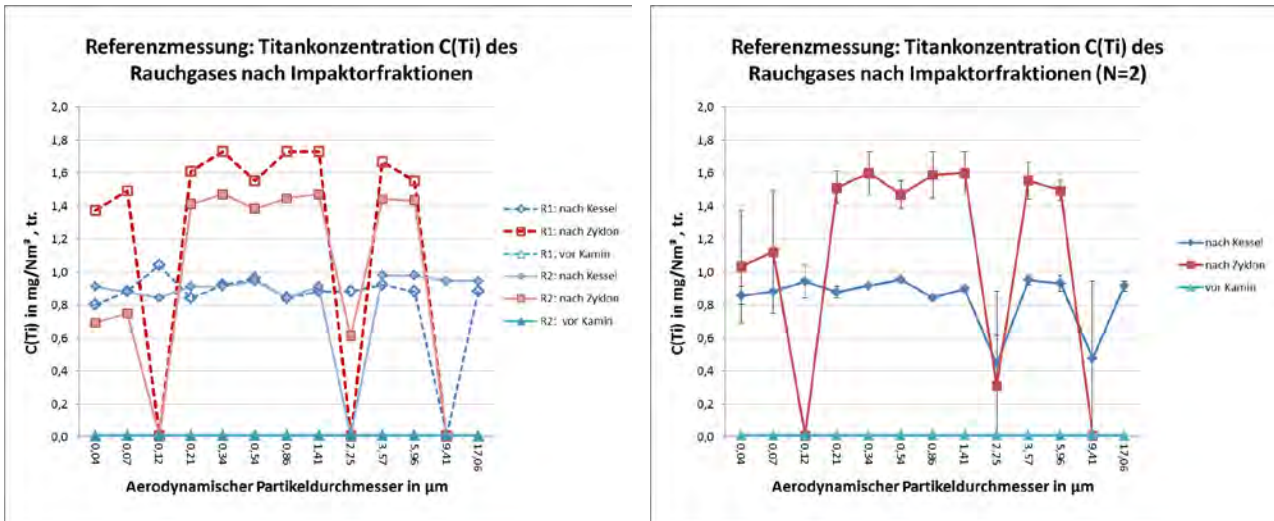
Abb. 38: Reproduzierbarkeit Referenzmessung: Staubkonzentration



Vergleich der Staubkonzentration: Einzelwerte (links) und Mittelwerte (rechts) der Partikelgrößenverteilung entlang des Abgaswegs in mg/Nm³

In Abbildung 39 sind die Titankonzentrationen und die Standardabweichungen des impaktierten Staubes der Referenzmessungen gegenübergestellt.

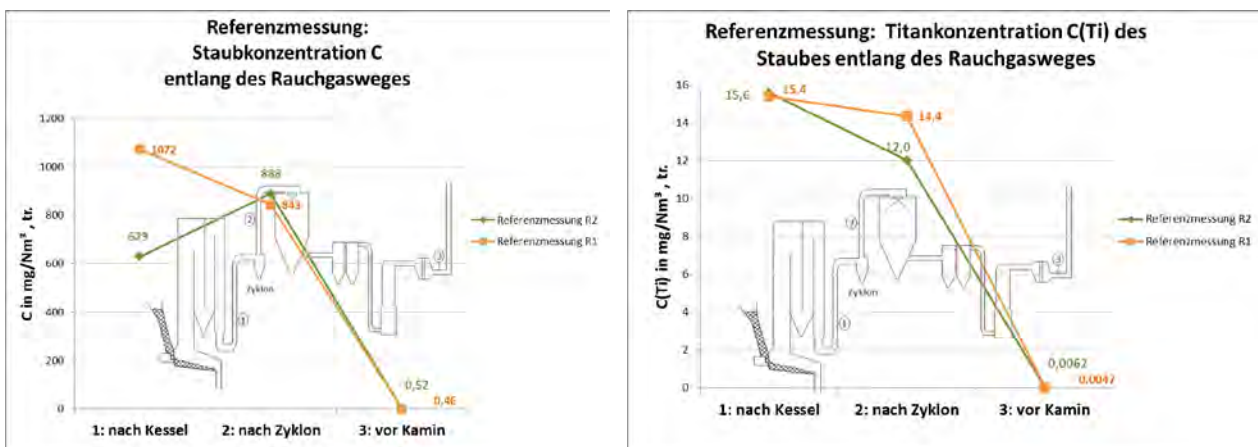
Abb. 39: Reproduzierbarkeit Referenzmessung: Titankonzentration



Vergleich der Titankonzentration: Einzelwerte (links) und Mittelwerte (rechts) der Partikelgrößenverteilung entlang des Abgasweges in mg/Nm³

Abbildung 40 zeigt jeweils die gesamte Staubkonzentration C (links) und die Titankonzentration (rechts) entlang des Abgasweges und den beprobten Messstellen. Referenzmessung 1 wird mit einer orangen Linie und Referenzmessung 2 mit einer grünen Linie dargestellt.

Abb. 40: Reproduzierbarkeit Referenzmessung



Reproduzierbarkeit Referenzmessung: Vergleich der Staubkonzentrationen und Titankonzentrationen entlang der Messstellen

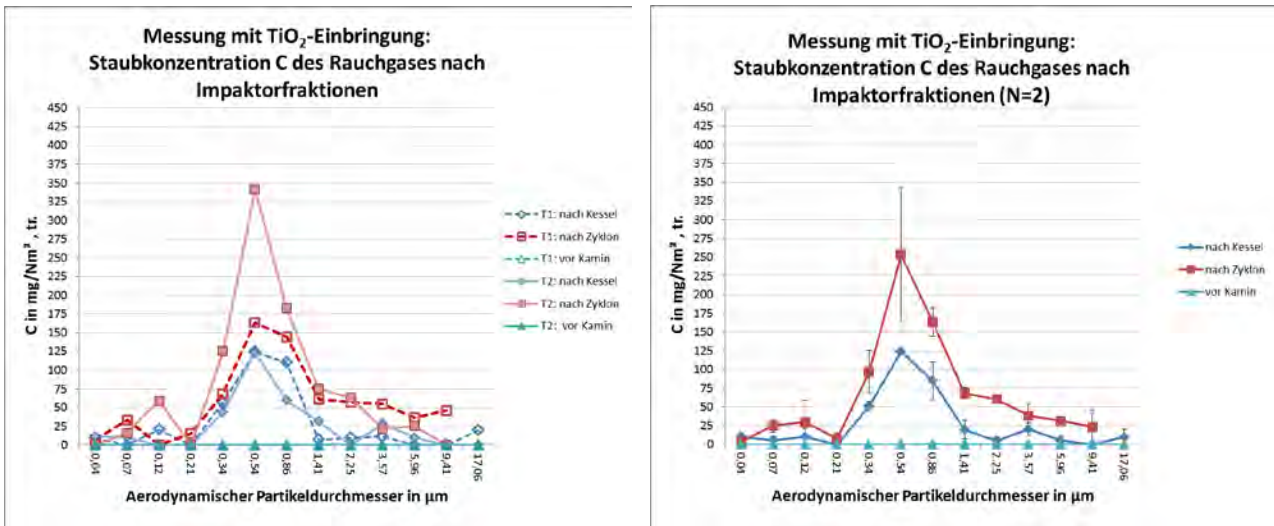
An beiden Messtagen konnten vergleichbare Partikelverteilungen und Titangehalte des Staubes auf den einzelnen Impaktorstufen, sowie entlang des Abgasweges detektiert werden. Diese Vergleichbarkeit ist auch bei allen nachfolgend dargestellten Messungen mit Titanoxid-Einbringung gegeben. Die Ergebnisse zeigen, dass die Beprobung mittels Impaktoren an allen Messtagen reproduzierbar durchgeführt werden konnte.

Messungen mit Titanoxideinbringung im Abgas

Die Abbildung 41 links zeigt die Staubkonzentration C des Abgases der 2 Messungen mit Titanoxideinbringung bezogen auf den aerodynamischen Partikeldurchmesser der einzelnen Impaktorstufen. Die gestrichelten Linien entsprechen der ersten Messung mit Titanoxideinbringung, die durchgezogenen Linien der zweiten Messung. Die verschiedenen

Messstellen werden durch verschiedene Farben dargestellt. Die blaue Linie zeigt die Messungen nach dem Kessel, die rote Linie die Messungen nach dem Zyklon und die türkise Linie die Messungen im Reingas vor dem Kamin. In der rechten Abbildung ist für die Staubkonzentration der Mittelwert sowie die Standardabweichung der jeweiligen Messergebnisse dargestellt.

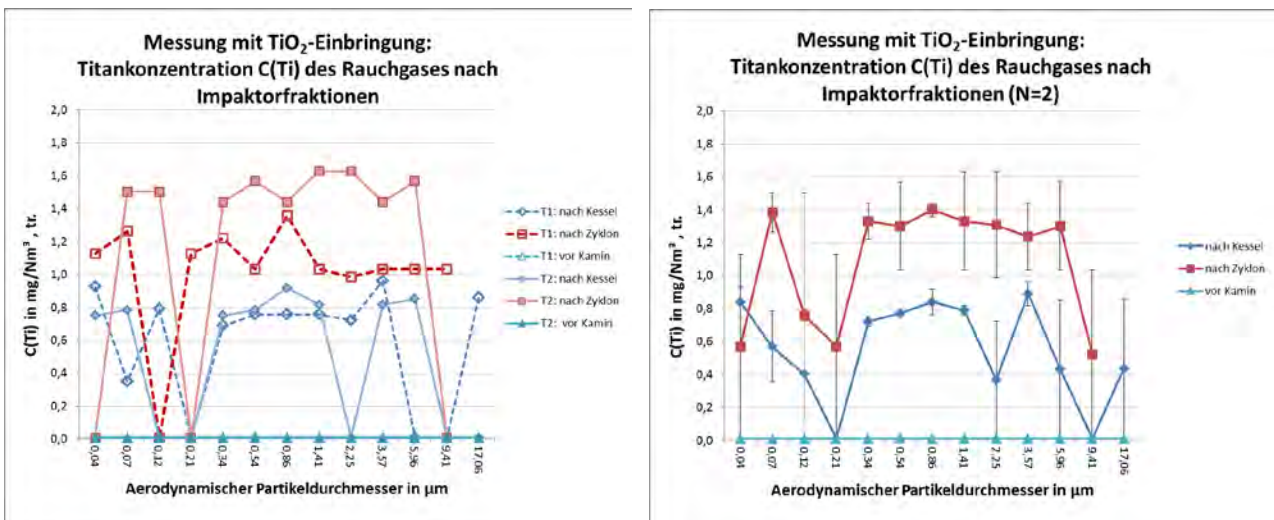
Abb. 41: Reproduzierbarkeit der Messungen mit nanoTiO₂-Einbringung: Staubkonzentration



Vergleich der Staubkonzentration: Einzelwerte (links) und Mittelwerte (rechts) der Partikelgrößenverteilung an ausgewählten entlang des Abgaswegs in mg/Nm³

In Abbildung 42 sind die Titankonzentrationen (links) und die Standardabweichungen (rechts) der Messungen mit Titanoxid einbringung gegenübergestellt. Bei den relativ geringen Titanoxidkonzentrationen im Abgas ist eine, unter anderem analytisch bedingte, größere Standardabweichung im Vergleich mit den Referenzmessungen erkennbar.

Abb. 42: Reproduzierbarkeit der Messungen mit nanoTiO₂-Einbringung: Titankonzentration



Vergleich der Titankonzentration: Einzelwerte (links) und Mittelwerte (rechts) der Partikelgrößenverteilung entlang des Abgaswegs in mg/Nm³

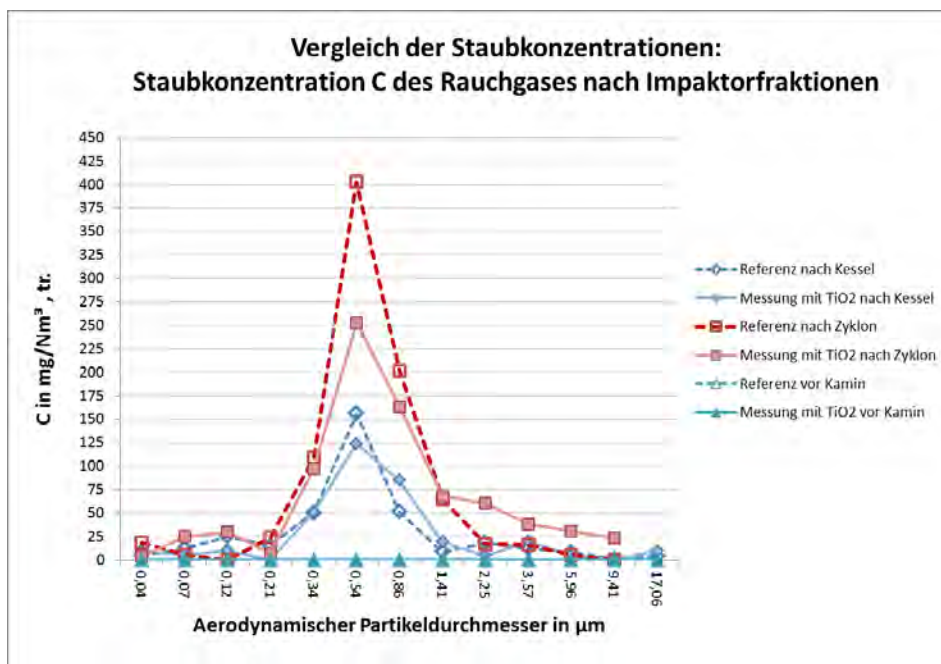
Verteilungspfade des Nanotitandioxid im Abgas

Zur Erfassung der Verteilungspfade des Nanotitandioxid im Abgas werden folgend die Referenzmessungen und die Messungen mit Titandioxid Einbringung vergleichend gegenübergestellt. Die ermittelten Daten werden als Mittelwert aus zwei unabhängigen Messungen dargestellt.

Vergleich der Staubkonzentration im Abgas

Abbildung 43 zeigt für die Referenzmessung und die Messung mit Titanoxideinbringung den Vergleich der detektierten Staubkonzentrationen des Abgases bezogen auf die Partikelgröße der einzelnen Impaktorstufen, angegeben als aerodynamischer Durchmesser. Die gestrichelte Linie entspricht den Referenzmessungen, die durchgezogene Linie den Messungen mit Titandioxideinbringung. Die verschiedenen Messstellen werden durch verschiedene Farben dargestellt. Die blaue Linie zeigt die Messungen nach dem Kessel, die rote Linie die Messungen nach dem Zyklon und die türkise Linie die Messungen im Reingas vor dem Kamin.

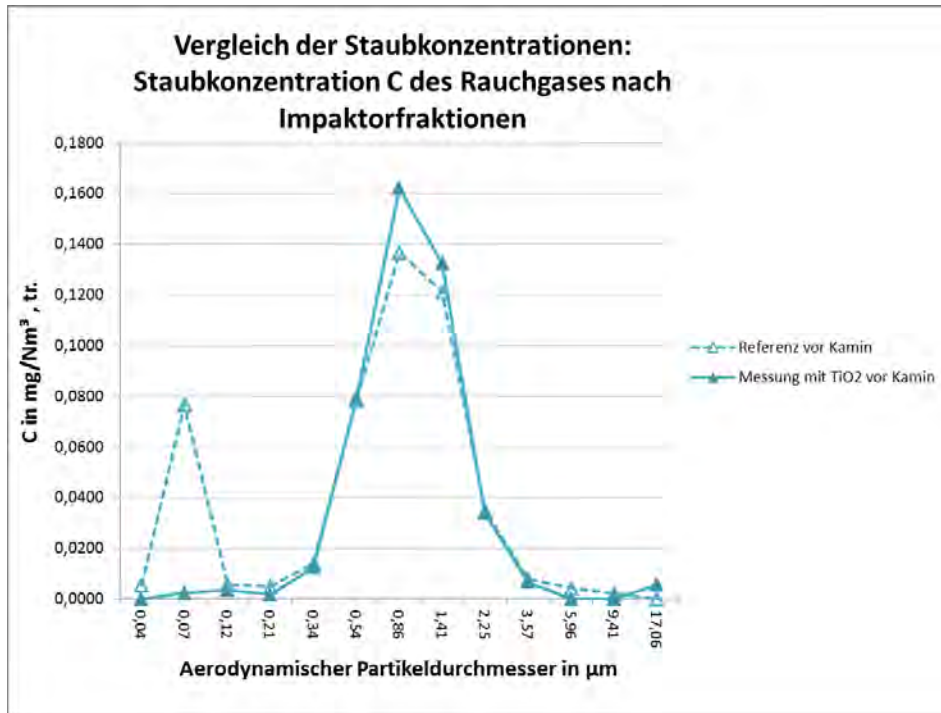
Abb. 43: Vergleich der Staubkonzentrationen



Vergleich der Staubkonzentrationen zwischen Referenz und Messung mit Titandioxid Einbringung

Zur Veranschaulichung der emissionsrelevanten Werte sind in Abbildung 44 die Ergebnisse der Messung vor Kamin in einer abweichenden Skalierung explizit herausgezogen.

Abb. 44: Vergleich der Staubkonzentrationen



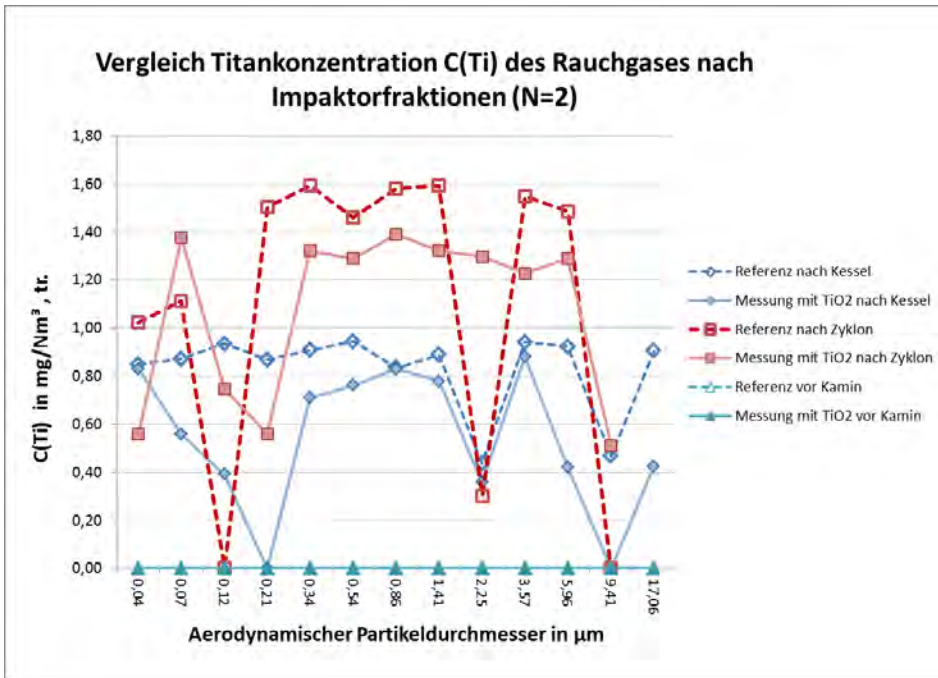
Vor Kamin: Vergleich der Staubkonzentrationen zwischen Referenz und Messung mit nanoTiO₂-Einbringung

Der direkte Vergleich der Messreihen Referenz und mit nanoTiO₂-Einbringung zeigt keine Erhöhung der Staubkonzentration durch die Zugabe von Nanotitandioxid. Es zeigt sich bei den Messungen außerdem das gleiche Profil der Partikelgrößenverteilung, wobei die Konzentration der Partikel bei den Referenzmessungen sogar etwas höher lag. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass die nanoTiO₂-Einbringung keine Auswirkungen auf den Staubaustrag aus der Feuerung in das Abgas hat. Die höchsten Staubmassen konnten an den Messstellen nach Kessel und nach dem Multizyklon zwischen den Partikelgrößen 0,3 µm bis 1,4 µm, mit einem Maximum bei 0,5 µm, detektiert werden. In allen Messungen wurden sehr geringe Staubkonzentrationen an der Messstelle direkt vor dem Kamin, also im Reingas, detektiert. Da diese Messstelle der Schnittpunkt zur umgebenden Umwelt ist, wurde die Datenreihe vergrößert in Abbildung 45 dargestellt. Auch hier konnte zwischen Referenzmessung und der Messung mit Titandioxid Einbringung ein ähnliches Partikelgrößenprofil mit einem Maximum der Staubmassen zwischen 0,3 µm bis 2,2 µm (höchste Staubkonzentration bei 0,9 µm) ermittelt werden. Die Referenzmessung zeigt eine erhöhte Massenkonzentration an Partikel im Größenbereich von ca. 70 nm. Hierbei ist aber die enorm geringe Konzentration von 0,08 mg/m³ i.N.,tr. zu beachten.

Vergleich der Titankonzentration im Abgas

Abbildung 45 zeigt den Vergleich der Titankonzentrationen im Abgas zwischen Referenz und Messung mit Titandioxid Einbringung bezogen auf den aerodynamischen Partikeldurchmesser der einzelnen Impaktorstufen. Die gestrichelte Linie entspricht den Referenzmessungen, die durchgezogene Linie den Messungen mit Titandioxideinbringung. Die verschiedenen Messstellen werden durch verschiedene Farben dargestellt. Die blaue Linie zeigt die Messungen nach dem Kessel, die rote Linie die Messungen nach dem Zyklon und die türkise Linie die Messungen im Reingas vor dem Kamin.

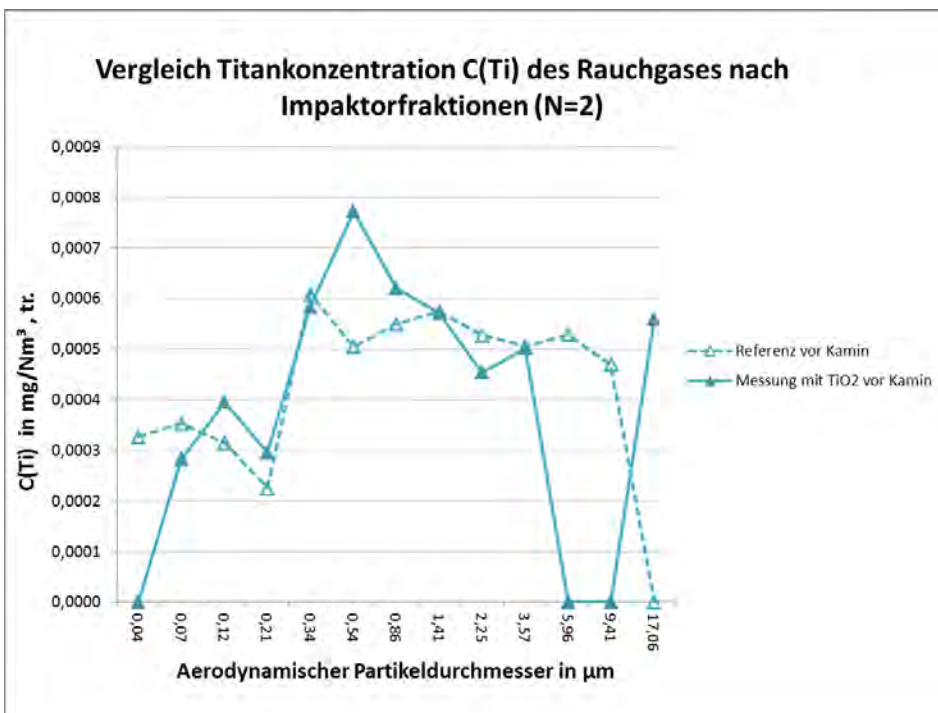
Abb. 45: Vergleich der Titankonzentrationen



Vergleich der Titankonzentrationen zwischen Referenz und Messung mit nanoTiO₂-Einbringung

Abbildung 46 ist ein Auszug aus Abbildung 45. Hierbei werden nur die Titankonzentrationen der Impaktorstufen an der emissionsrelevanten Messstelle vor Kamin betrachtet. Zu beachten ist die Skalierung der jeweiligen y-Achse.

Abb. 46: Vergleich der Titankonzentrationen



Vergleich der Titankonzentrationen zwischen Referenz und Messung mit nanoTiO₂-Einbringung

Der direkte Vergleich der Messreihen Referenz und mit nanoTiO₂-Einbringung zeigt keine Erhöhung der Titankonzentration durch die Zugabe von Nanotitandioxid. Es zeigt sich bei den

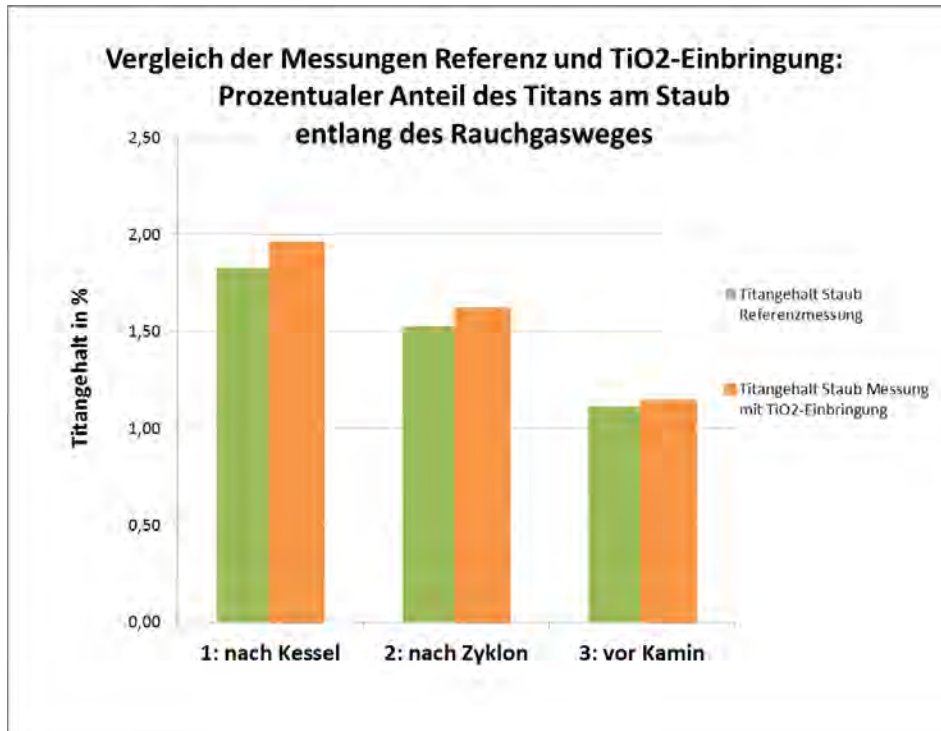
Messungen das gleiche Profil der Titankonzentration, wobei die Konzentration des Titans analog zur Partikelkonzentration bei den Referenzmessungen partiell etwas höher lag. Das Verhältnis des Titans am Staub ist ca. 1:150-250. Die höchsten Titangehalte konnten an der Messstelle nach dem Multizyklon zwischen den Partikelgrößen 0,2 µm bis 1,4 µm und 3,6 µm bis 6 µm detektiert werden. In allen Messungen wurden sehr geringe Staubkonzentrationen an der Messstelle direkt vor dem Kamin, also im Reingas, detektiert. Da diese Messstelle der Schnittpunkt zur umgebenden Umwelt ist, wurde die Datenreihe vergrößert in Abbildung 46 dargestellt. Auch hier konnte zwischen Referenzmessung und der Messung mit Titandioxid-Einbringung ein ähnliches Partikelgrößenprofil mit einem Maximum des Titangehalts bei 0,5 µm ermittelt werden. Bei Bewertung der Ergebnisse ist aber die Skalierung der y-Achse zu beachten (Titankonzentration: 0-0,0008, Staubkonzentration 0-0,16 mg/Nm³, tr.). Im Nanometerbereich bei 70 nm bis 120 nm konnten bei der Messung mit Titandioxid-Einbringung und während der Referenzmessungen geringe Titangehalte detektiert werden.

In allen Impaktormessung wurde abgasseitig keine signifikante Menge des eingebrachten Titandioxids wiedergefunden. Es wurden in allen Impaktorproben geringe Titangehalte detektiert. Diese wiesen aber beim Vergleich der Referenzmessung und während der Messung mit Titandioxid-Eindüsung keine erhebliche Erhöhung des Titangehalts im ausgetragenen Staub auf.

Verteilungspfade des Nanotitandioxid im Abgas

Abbildung 47 zeigt den prozentualen Anteil des Titans am Staub an den jeweiligen Messstellen. Hierbei werden die Messungen Referenz und Titandioxid-Einbringung vergleichend gegenüber gestellt. Der grüne Balken zeigt die Referenzmessung und der orange Balken stellt die Titangehalte während der Titandioxid-Eindüsung dar. Der Titangehalt liegt sowohl bei der Referenzmessung als auch bei der Messung mit Titandioxid-Eindüsung bei etwa 1- 2 Massen-% im impaktierten Staub. Die Titandioxid-Einbringung zeigt keine Erhöhung des detektierten Titangehalts an den jeweiligen Messstellen. Das zusätzliche Titan wird größtenteils in die Kesselasche eingebunden (vgl. kap. 6.7.5). Zudem zeigt diese Grafik, dass durch die vorhandenen Abgasreinigungsanlagen der Titangehalt abgesenkt werden kann.

Abb. 47: Prozentualer Anteil des Titans am Staub entlang des Abgasweges



Prozentualer Anteil des Titans am Staub entlang des Abgasweges

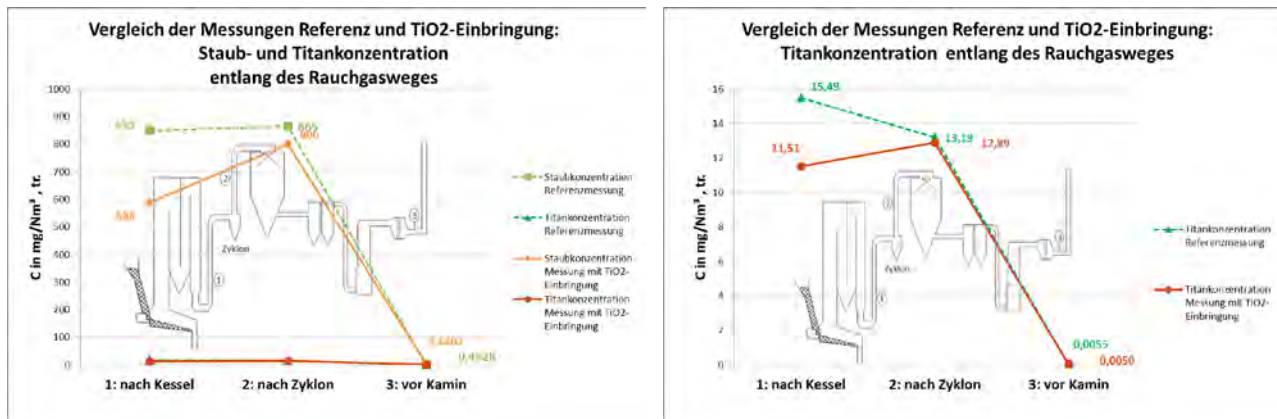
Nachfolgende Tabelle zeigt die einzelnen Messwerte in mg/m^3 i.N. von Staub, dem Titananteil sowie dem prozentualen Titananteil im Staub (vgl. Tab 10).

Tab. 10: Werte der einzelnen Impaktor-Messungen am GKS Schweinfurt

| | Nach Kessel | | | Nach Zyklon | | | Vor Kamin | | |
|-------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------|--------------------------------|-----------------------------|--------|--------------------------------|--------------------------------|--------|
| | Staub | Titan | Anteil | Staub | Titan | Anteil | Staub | Ti | Anteil |
| Einheit | mg/m^3 i.N. | mg/m^3 i.N. | % | mg/m^3 i.N. | mg/m^3 i.N. | % | mg/m^3 i.N. | mg/m^3 i.N. | % |
| Referenz 1 | 1.072 | 15,40 | 1,44 | 843 | 14,36 | 1,70 | 0,4611 | 0,0047 | 1,02 |
| Referenz 2 | 629 | 15,58 | 2,48 | 888 | 12,02 | 1,35 | 0,5245 | 0,0062 | 1,19 |
| Titan-Eindüsung 1 | 622 | 11,56 | 1,86 | 689 | 12,14 | 1,76 | 0,4956 | 0,0046 | 0,94 |
| Titan-Eindüsung 2 | 555 | 11,45 | 2,06 | 911 | 13,63 | 1,50 | 0,3847 | 0,0054 | 1,41 |

Die Abbildung 48 links zeigt die mittleren Staubkonzentration C und im unteren Teil des Diagramms die mittlere Titankonzentration C(Ti) des Abgases. Die mittlere Titankonzentration des Abgases wurde im rechten Diagramm in vergrößertem Maßstab dargestellt. Hierbei ist auf die jeweilige Skalierung der y-Achse zu achten.

Abb. 48: Vergleich der Staub und Titankonzentration entlang des Abgasweges



Vergleich der Staub- und Titankonzentration (links) und die Titankonzentration in einem vergrößerten Maßstab (rechts) entlang des Abgasweges

Die Ergebnisse der Referenzmessungen sind durch gestrichelte grüne Linien und die Ergebnisse während der Titandioxid-Einbringung sind durch durchgezogene rote Linien dargestellt. Die impaktierte Staubkonzentration an den jeweiligen Messstellen wird durch eine hellgrüne Linie (Referenzmessung) und eine orange Linie (Messung während Titandioxid-Einbringung) abgebildet. Die Darstellung der jeweiligen Titankonzentration des impaktierten Staubes wird im unteren Teil des linken und vergrößert im rechten Diagramm durch eine dunkelgrüne gestrichelte Linie (Referenzmessung) und eine durchgezogene rote Linie (Messung während Nanomaterial-Eindüsung) beschrieben.

Die Abbildung links zeigt, dass durch die vorhandene Abgasreinigung die Staubkonzentration im Abgas effektiv von ca. 588 (mit TiO₂-Eindüsung 622 bzw. 555 mg/m³ i.N.,tr.) bis ca. 850 mg/m³ i.N.,tr. (bei der Referenzmessung 1072 bzw. 629 mg/m³ i.N.,tr.) auf 0,4-0,5 mg/m³ i.N., trockenem Abgas reduziert werden kann. Durch Verwendung des Multizyklon werden hauptsächlich grobe Partikel abgetrennt. Dies hat nur einen geringen Einfluss auf die impaktierten Staubmassen, die zwischen 0 und ca. 15 µm liegen. Während der Bestimmung der Staubmassen bei der Nanotitandioxid-Einbringung erhöhte sich die impaktierte Staubkonzentration von 588 auf ca. 800 mg/m³ i.N.,tr. Dies kann dadurch erklärt werden, dass grobe Partikel durch die Zentrifugalkraft im Multizyklon zu kleineren Partikeln aufgetrennt werden können und sich somit die Staubkonzentration dieser kleinen Partikel erhöht. Nach Durchlaufen der Abgasreinigungseinheiten Sprühabsorber, Gewebefilter und Wäscher wird die Staubkonzentration um das 1000-fache auf einen Wert von ca. 0,4 - 0,5 mg/m³ i.N.,tr., sowohl bei der Referenzmessung (0,46 bzw. bzw. 0,52 mg/m³ i.N.,tr.) als auch bei der Messung mit TiO₂-Eindüsung (0,50. bzw. 0,38 mg/m³ i.N.,tr.) reduziert. Der Verlauf dieser Staubminimierung ist während der Referenzmessung und der Nanomaterial-Einbringung identisch.

Betrachtet man den Verlauf der Titankonzentrationen des Staubes entlang des Abgasweges ist das gleiche Profil analog der Staubreduzierung zu erkennen. Die Titangehalte im Abgas werden in Kombination mit dem Staubgehalt effektiv im Abgas reduziert. Die Abgasmessung direkt vor dem Kamin ergab für die Referenzmessung 1 bzw. 2 eine Gesamttitankonzentration von 4,7 µg/m³ i.N.,tr. bzw. 6,2 µg/m³ i.N.,tr. und für die Messung mit TiO₂-Eindüsung 1 bzw. 2 einen Wert von 4,6 µg/m³ i.N.,tr. bzw. 5,4 µg/m³ i.N.,tr. Der detektierte Titangehalt der untersten drei Impaktorstufen mit einer Trennkorngröße kleiner 100 nm betrug für die Referenzmessung 1 bzw. 2 in Summe 0,47 µg/m³ i.N.,tr. bzw. 1,51 µg/m³ i.N.,tr. und für die Messung mit TiO₂-

Eindüsung 1 bzw. 2 in Summe $0,55 \mu\text{g}/\text{m}^3$ i.N.,tr. bzw. $0,80 \mu\text{g}/\text{m}^3$ i.N.,tr. Wird der Anteil an Titandioxid der untersten drei Impaktorstufen mit einer Trennkorngröße kleiner 100 nm vor Kamin ins Verhältnis zu dem jeweiligen Gesamtstaubgehalt vor Kamin gesetzt, ergibt sich für die Referenzmessung 1 bzw. 2 ein Anteil von 0,10 % bzw. 0,29 % und für die Messung mit TiO_2 -Eindüsung 1 bzw. 2 ein Anteil von 0,11 % und 0,21 %. Das Nanomaterial kann somit massenmäßig effektiv in der MVA abgeschieden werden. Die Probemengen der einzelnen Impaktorstufen liegen zum Teil nahe an der Nachweisgrenze.

Zur Abreinigung der Wärmetauscher wird nach gewissen Zeitabständen die abgelagerte Staubschicht mittels Druckluft abgeblasen. Während diesem Rußblasen können sehr hohe Staubgehalte detektiert werden. Um mögliche Ablagerungserscheinungen des eingebrachten Nanomaterial zu ermitteln, erfolgte in der zweiten Messkampagne eine weitere Impaktorbeprobung direkt nach dem Multizyklon während des Rußblasens. Das Rußblasen zeigte keine Auswirkung auf die Erhöhung des Titangehalts des Flugstaubs, es wurde kein erhöhter Titangehalt gemessen.

Reproduzierbarkeit der Messungen

Zur vollständigen Erfassung der Verteilungspfade des Nanomaterials Titandioxid wurden bei den Messkampagnen entlang des Abgasweges drei parallele Impaktormessungen durchgeführt. Die Messungen erfolgten direkt nach dem Kessel, nach dem Zyklon und die Bewertung der gereinigten Abluft durch eine Langzeit-Impaktormessung direkt vor dem Kamin.

6.7.5 Bilanzierung des Titans entlang der Müllverbrennung

Verteilungspfade des Titans in den Rückständen

Zur möglichst vollständigen Bilanzierung und Ermittlung der Verteilungspfade der Nanopartikel wurden sowohl das Abgas mittels Kaskadenimpaktoren als auch verschiedene Verbrennungsrückstände, anfallende Feststoffe und Wasserproben der Abgasreinigungsanlagen, untersucht.

Es wurden Proben von den Verbrennungsrückständen Rostschlacke, Kesselasche aus dem 2. bis 4. Zug und Entschlackerwasser entnommen. Zur Beurteilung der Abscheideleistung der einzelnen Filterstufen wurden ebenfalls die Rückstände aus der Abgasreinigung untersucht. Hier wurden die Zyklonasche, die Sprühabsorberasche, die Gewebefilterasche und das Waschwasser der 1. und 2. Stufe des Wäschers beprobt.

Die Beprobung wurde zu Anfang, während und zum Ende der parallel laufenden Impaktormessungen durchgeführt. Die in Tabelle 11 gezeigten Werte für die Titangehalte in Massen-% sind die Mittelwerte der ICP-MS Ergebnisse aus zwei Messkampagnen, jeweils für Referenzmessung und die Messung mit Einbringung von Titandioxid. Zusätzlich wurden REM/EDX Analysen von ausgewählten Rückständen durchgeführt. Die Ergebnisse der REM/EDX und ICP-MS zeigten eine gute Übereinstimmung.

Zur Verifizierung der Ergebnisse wurden zusätzlich Analysen des GKS von 2011 herangezogen. Die damaligen Untersuchungsergebnisse der festen Rückstände bezüglich Titan liegen sehr nahe an den ermittelten Ergebnissen aus den Referenzmessungen dieses Projektes. Bei der Rostasche wurde ein Titangehalt von 0,74 Ma-%, bei der Flugasche (Kesselasche und Zyklonasche

kombiniert) von 1,21 Ma-% und bei den weiteren Abgasreinigungsprodukten von 0,029-0,085 Ma-% ermittelt (GKS, 2011). Sowohl Waschwasser als auch Entschlackwasser wurden bei diesen Untersuchungen nicht analysiert.

Tab. 11: Vergleich der Titangehalte der Rückstände während der Referenzmessung und der Titandioxid-Einbringung

| Probenahmestelle | Referenzmessungen | | Titandioxid Einbringung | |
|--------------------------|-------------------|------------|-------------------------|------------|
| | 06.05.14 | 16.06.14 | 08.05.14 | 18.06.14 |
| Rostschlacke | 0,5 Ma.-% | 0,6 Ma.-% | 1,8 Ma.-% | 1,4 Ma.-% |
| Entschlackwasser | 0,0 Ma.-% | 0,0 Ma.-% | 0,0 Ma.-% | 0,0 Ma.-% |
| Washwasser | 0,0 Ma.-% | 0,0 Ma.-% | 0,0 Ma.-% | 0,0 Ma.-% |
| Flugasche | | | | |
| - Kesselasche, 2.+3. Zug | 1,2 Ma.-% | 1,0 Ma.-% | 1,9 Ma.-% | 2,8 Ma.-% |
| - Kesselasche, 4. Zug | 1,1 Ma.-% | 1,0 Ma.-% | 1,8 Ma.-% | 1,7 Ma.-% |
| - Zyklonasche | 1,3 Ma.-% | 1,1 Ma.-% | 1,6 Ma.-% | 1,5 Ma.-% |
| Abgasreinigungsprodukte | | | | |
| - Sprühabsorberasche | 0,08 Ma.-% | 0,19 Ma.-% | 0,25 Ma.-% | 0,21 Ma.-% |
| - Gewebefilterasche | 0,03 Ma.-% | 0,08 Ma.-% | 0,07 Ma.-% | 0,09 Ma.-% |

Vergleicht man die Analysenergebnisse der Referenzmessung mit der Messung bei Eindüsung des Nanomaterials Titandioxid, so kann man eine deutliche Erhöhung des Titangehalts in der Rostschlacke (in der 1. Messkampagne um 1,3 Massen-% und in der 2. Messkampagne um 0,8 Massen-%) und der Kesselaschen (Kesselasche 2.+3. Zug: Erhöhung um 0,7 Massen-% bzw. 1,8 Massen-%), Kesselasche 4. Zug: Erhöhung jeweils um 0,7 Massen-%) erkennen. Im Entschlackwasser und im Washwasser konnte in beiden Messreihen kein Titan detektiert werden. Die Zyklonasche wies beim Vergleich der Analysenwerte eine leichte Erhöhung des Titangehalts um 0,3 bzw. um 0,4 Massen-% auf. Bei Eindüsung des Titandioxids konnte in der Sprühabsorberasche ein höherer Titangehalt (um 0,17 Massen-% bzw. um 0,02 Massen-%) und in der Gewebefilterasche eine Erhöhung des Titangehalts um 0,04 bzw. um 0,01 Massen-% Titan detektiert werden.

Diese Erkenntnisse bilden die Grundlage zur Erfassung der Verteilungspfade des zugegebenen Nanomaterials Titandioxid.

Massenbilanz des Titans entlang der Anlage

Auf Basis einer vorhandenen Bilanzierung der Massenströme und der Zusammensetzung des Inputmaterials im GKS Schweinfurt für das Jahr 2011 wurde eine Massenbilanz für das Element Titan innerhalb der Verwertungsanlage für die durchgeführten Messkampagnen erstellt.

Folgende Tabelle 12 fasst die, für die Auswertung, herangezogenen Daten der Massenströme zusammen:

Tab. 12: In- und Outputströme des GKS Schweinfurt für das Jahr 2011

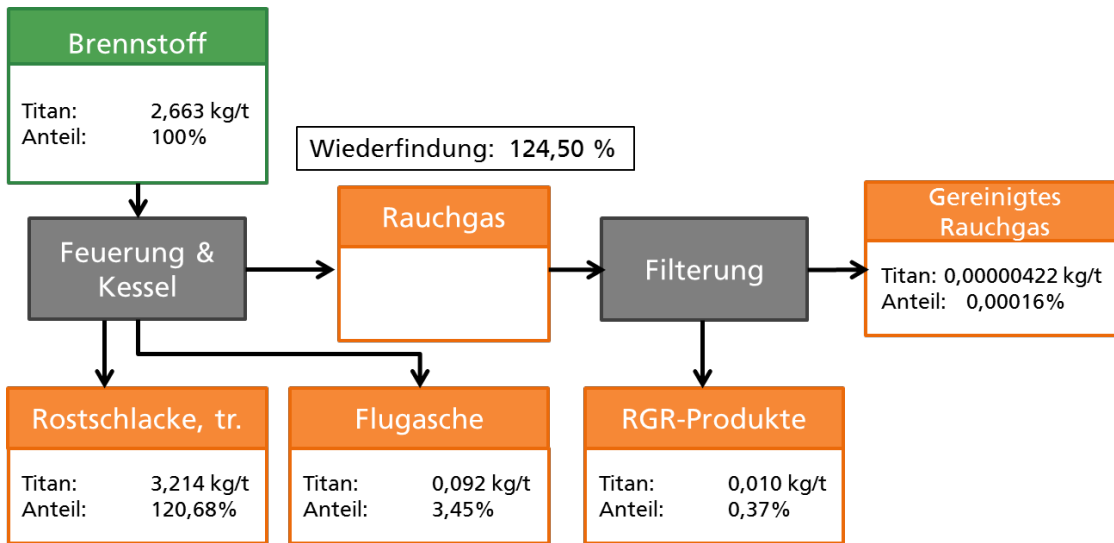
| Inputstrom | Massenanteil pro Tonne Müll |
|---------------------------------------|------------------------------------|
| + Input Müll | 100 Ma.-% |
| + Luft | 500,00 Ma.-% |
| + Entschlackerwasser | 3,63 Ma.-% |
| Outputstrom | |
| - Rostasche (Schlacke),tr. | 24,19 Ma.-% |
| - Flugasche | 1,83 Ma.-% |
| - Abgasreinigungsprodukte (RGR-Prod.) | 2,06 Ma.-% |
| - Abgas (Reingas vor Kamin) | 571,91 Ma.-% |

Die angegebenen Werte in Massen-% beziehen sich auf jeweils eine Tonne Müll (t, M). Zur Verbrennung des Mülls muss Luft zugeführt werden. Diese wird in der Bilanz als Inputstrom geführt. Zudem werden Additive (bspw. Kalk) in der Abgasreinigung eingesetzt. Diese Additive werden nicht verbraucht und gehen deshalb nicht mit in die Massenbilanz des Titans mit ein. Die Titananalytik wurde am trockenen Rückstand Rostschlacke durchgeführt. Deshalb wird dieser Posten für die Erfassung des Titans verwendet. Die Flugasche wird mit jeweils 50 % durch die Zyklon- und Kesselasche dargestellt. Der Grobanteil der Kesselasche (2.+3. Zug) beträgt 90 %. Nur 10 % fallen als Feinanteil (4. Zug) an. Die Abgasreinigungsprodukte (RGR-Produkte) setzen sich zu 90 % aus der Gewebefilterasche und zu 10 % aus der Sprühabsorberasche zusammen. Der Bilanzposten Abgas wird durch die fraktionierte Abgasprobennahme mittels Impaktor direkt vor dem Kamin dargestellt.

Es erfolgte eine Bilanzierung der Titanmassenströme der beiden Messungen mit Titaneindüsung. Zu beachten ist hierbei, dass in der Bilanz jeweils die Werte der dazugehörigen Referenztage abgezogen wurden, um nur die zugegebene Masse an Titan zu bewerten.

In Abbildung 49 ist die Bilanz der ersten Messung mit Titanzugabe dargestellt. Der Großteil des zugegebenen Titans (120,68 %) wurde in der Rostschlacke und in der Flugasche (3,45 %) wiedergefunden. Ein geringer Anteil des Titans (0,37 %) konnte in den RGR-Produkten nachgewiesen werden. Der Anteil von Titan im gereinigten Abgas betrug 0,00016 %. Die Wiederfindungsrate für Titan betrug 124,50 %.

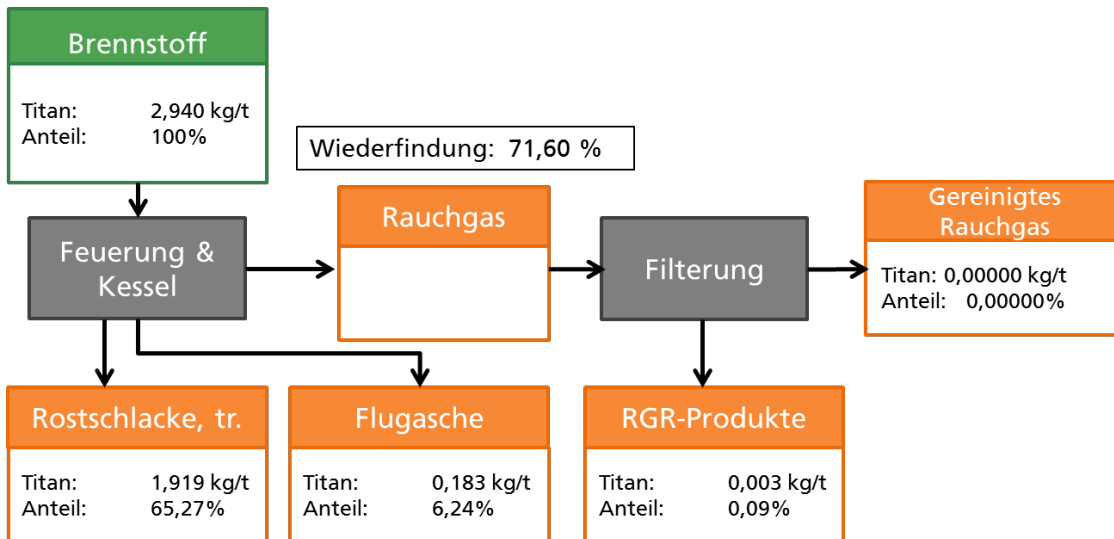
Abb. 49: Titan-Bilanz der ersten Messkampagne mit Titanzugabe im GKS Schweinfurt.



Übersicht der Titan-Bilanz der ersten Messkampagne mit Titanzugabe im GKS Scheinfurt; Titanwerte aus Referenzmessung sind abgezogen.

In Abbildung 50 ist die Bilanz der zweiten Messung mit Titanzugabe dargestellt. Demnach verblieb das eingesetzte Titan zu 65,27 % in der Rostschlacke, zu 6,24 % in der Flugasche und zu 0,09 % in den RGR-Produkten. In dem gereinigten Abgas wurde kein Titan nachgewiesen. Von dem eingesetzten Titan wurden 71,60 % wiedergefunden.

Abb. 50: Titan-Bilanz der zweiten Messkampagne mit Titanzugabe im GKS Schweinfurt.



Übersicht der Titan-Bilanz der zweiten Messkampagne mit Titanzugabe im GKS Scheinfurt; Titanwerte aus Referenzmessungen sind abgezogen.

Aus den dargestellten Ergebnissen kann die Annahme getroffen werden, dass das eingebrachte Nanomaterial Titandioxid hauptsächlich in den Rückständen der thermischen Verwertung aufkonzentriert wird. Eine strukturelle Untersuchung der Verbrennungsrückstände wurde bisher nicht durchgeführt. Im Reingas und somit direkt in der Umwelt ist der Titananteil vernachlässigbar gering. Die relativ großen Unterschiede bei den Wiederfindungsraten aus den beiden Versuchen sind vor allem auf die analysierten Titangehalte in der Rostschlacke zurückzuführen. Trotz Sammlung und Mischung mehrerer Ascheproben ist eine repräsentative

Probenahme aus großen Aschemengen bei Großanlagen nur eingeschränkt realisierbar. Durch die eingesetzte Abgasreinigung (vor allem Gewebefilter) wird eine hohe Staub- und Titanabscheidung gewährleistet. Diese Ergebnisse lassen darauf schließen, dass das Nanomaterial Titandioxid, wie auch der als Hintergrund vorhandene Titangehalt während der thermischen Verwertung von Abfällen in der Müllverbrennung nicht in die gereinigte Abluft gelangen und effektiv durch die Abgasreinigung abgeschieden werden.

6.7.6 Schlussfolgerungen aus der Messkampagne im GKS Schweinfurt

Die Messungen im Abgas liefern keinen Hinweis darauf, dass nanoTiO₂-Partikel in signifikanten Mengen ins Abgas übergehen bzw. über das Abgas emittiert werden. Bei den Messungen ging die Ti-Konzentration entlang des Abgasweges weiter zurück, was darauf hindeutet, dass in den Filteranlagen eine effektive Abscheidung erfolgt. Dahingegen ist mit einer Anreicherung bzw. einem Verbleib des Titans in der Asche, insbesondere der Rostasche zu rechnen.

6.8 Messkampagnen zum Emissionsverhalten von Nanotitandioxid im der ZVK Neu-Ulm

Im Klärwerk Steinhäule in Neu-Ulm (ZVK Neu-Ulm) wird das Abwasser von fast 0,5 Millionen Einwohnern aus der Region gereinigt. Jährlich fließen rund 40 Millionen m³ Abwasser dorthin. Die Abwasserreinigung erfolgt in drei Stufen, ehe es dem Wasserkreislauf wieder zugeführt wird. Bei der Abwasserreinigung entsteht ca. eine Million Tonnen Rohschlamm. Durch Entwässerung über Dekanter und Zentrifuge sowie Trocknung mit Hilfe von Prozessdampf wird die Masse des Schlammes auf jährlich 10 Tausend Tonnen reduziert. Die nach der thermischen Behandlung verbleibenden Aschen summieren sich auf ein Gewicht von ca. 2,5 Tausend Tonnen pro Jahr.

Thermische Klärschlammverwertung

Die Verbrennung des Schlammes erfolgt in einem Wirbelschichtofen bei ca. 850°C. In einem Abhitzeessel werden die Verbrennungsgase abgekühlt, der entstehende Dampf wird zur Trocknung von Klärschlamm, als Produktionsdampf oder durch eine Dampfturbine zur Stromerzeugung genutzt.

Die Reststoffe der Wirbelschichtverbrennung werden einer Wiederverwertung zugeführt: Asche und Filterstaub werden als Kiesersatzstoff im Bergbau eingesetzt.

Bevor das Abgas in die Atmosphäre abgegeben wird, durchläuft es eine vielstufige Abgasreinigung mit einer Entstickungsanlage (SNCR), einem Elektrofilter, einem zweistufigen Abgaswäscher und einem Gewebefilter.

Bei der selektiven nichtkatalytischen Reduktion (SNCR) von Stickstoffoxiden werden Reduktionsmittel, wie beispielsweise Harnstofflösung oder Ammoniakwasser, hauptsächlich in wässriger Lösung dem heißen Abgas zugegeben. Dabei werden Stickoxide abgebaut und Wasserdampf sowie molekularer Stickstoff gebildet.

Die Abscheidung von Partikeln erfolgt vor allem in einem Trockenelektrofilter. Im Elektrofilter werden die Staubpartikel elektrostatisch aufgeladen und durch die Wirkung eines elektrischen Feldes an der Niederschlagselektrode abgesondert. Durch mechanisches Abklopfen der Elektrode fallen die Staubteilchen ab und werden in der Aschevorrichtung gesammelt.

Das Abgas wird danach in zwei Wäscherstufen gereinigt: HCl- und SO₂-Stufe. Dabei sollen dem Gas restliche Feinstäube sowie gasförmige Säurebildner entzogen werden. In der ersten Stufe erfolgt eine Abkühlung und Reinigung des Abgases mit Waschwasser im Gegenstrom. Durch das Lösen von HCl entsteht Salzsäure als Kreislaufwaschwasser, in dem Schwermetallverbindungen oder Salze aufgelöst bzw. zurückgehalten werden.

In der zweiten Stufe wird SO₂ ausgewaschen und reagiert im Kreislaufwaschwasser zu Schwefelsäure, die dann wiederum mit Natronlauge neutralisiert wird.

Das Abwasser der ersten Stufe wird in der Wasserbehandlungsanlage neutralisiert, in der Eindampfanlage aufkonzentriert und zusammen mit dem Wasser der 2. Stufe zur Abkühlung der Schlacke verwendet. Nach der zweistufigen Gaswäsche wird das wassergesättigte Abgas zur nächsten Reinigungsstufe geführt.

Im Aktivkohlefilter werden die restlichen organischen Stoffe, wie z. B. Dioxine, Quecksilberreste oder Halogenkohlenwasserstoffe, durch Zugabe von Aktivkohle adsorbiert. Dabei wird in den Gasstrom staubförmige Aktivkohle zugegeben, die mit angelagerten Schadstoffen an den Filterschläuchen des Gewebefilters abgeschieden wird.

Die gereinigten Abgase werden anschließend über den Kamin in die Umwelt freigesetzt und regelmäßig auf ihren Schadstoffgehalt kontrolliert.

6.8.1 Vorversuche

Im Vorfeld der Messkampagnen wurden zwei Probemessungen durchgeführt. Diese wurden genutzt um geeignete Anschlussbedingungen für die Abgas-Messstellen und sinnvolle Stellen für die Probenahme festzulegen. Weiterhin wurden grundlegende Prozessparameter wie z.B. durchschnittliche Temperaturen, Volumenströme und Drücke ermittelt. Mit Hilfe von Probemessungen mit Impaktor- und Gesamtstaubmessung wurden sinnvolle Verdünnungsstufen und Messdauern ermittelt. Auf Grundlage der Vorversuche erfolgte die Feinplanung der Messaufbauten und zeitlichen Abläufe vor Ort. Sonden und Düsen wurden entsprechend den Messbedingungen angepasst. Bei den Versuchen in der ZVK Steinhäule wurde ebenfalls nanoTitandioxid als Suspension eingesetzt.

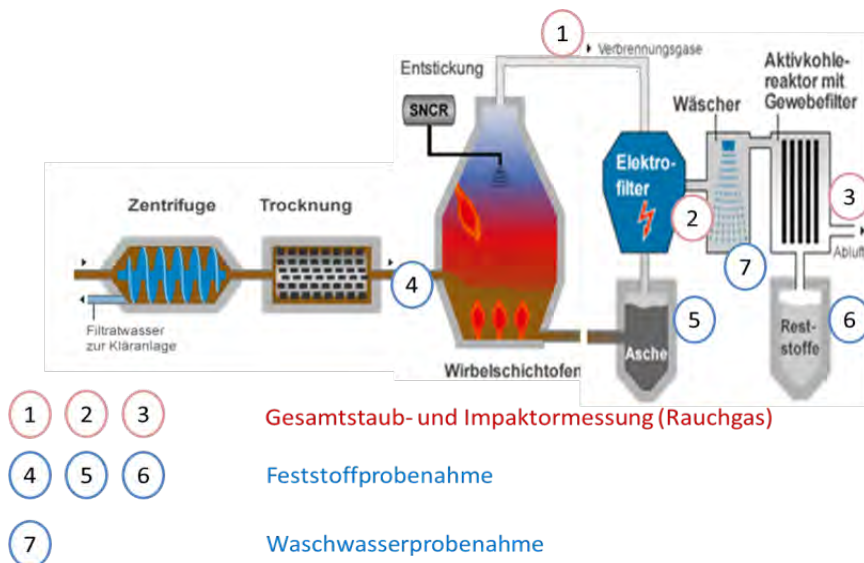
6.8.2 Versuchsplanung

Nach Abschluss der Vorversuche mit Probemessungen in der ZVK Steinhäule wurde im März 2015 die erste und im Juli 2015 die zweite Messkampagne durchgeführt. Um fehlerhafte Einflüsse durch Veränderungen im Anlagenbetrieb zu minimieren wurden zwei Messkampagnen durchgeführt, dabei wurde bei jeder Messkampagne je eine Referenzmessung durchgeführt, um möglichst belastbare Ergebnisse und Daten zu generieren. Die Referenzmessungen dienen dazu Blind-/Referenzwerte zu ermitteln, die als Basis für einen Vergleich mit den Messwerten bei einer Einbringung von Nanotitandioxid herangezogen werden können.

An den Messpunkten wurden jeweils Flugstaub aus dem Abgas und Proben der anfallenden Rückstände entnommen, die durch ICP-MS auf ihren Titangehalt analysiert und ausgewählte Proben mittels REM-EDX untersucht wurden. Abb. 51 zeigt die gewählten und beprobten Messstellen in der Klärschlammverbrennung ZVK in Neu-Ulm:

- (1) nach dem Kessel
- (2) nach dem Elektrofilter
- (3) vor dem Kamin
- (4) Probenahme von trockenem Klärschlamm
- (5) Probenahme von der Asche
- (6) Probenahme von Adsorberrückstand
- (7) Probenahme von Waschwasser

Abb. 51: Mess- und Probenahmestellen in der Klärschlammverbrennung ZVK Neu-Ulm



Mess- und Probenahmestellen in der Klärschlammverbrennung

Die nachfolgenden Bilder (vgl. Abbildung 52-55) zeigen die unterschiedlichen Mess- bzw. Probenahmestellen. Messstelle 1 (s. Abb. 52) befindet sich unmittelbar nach dem Kessel und vor dem Eingang in den E-Filter. Die Messung erfolgt über die beiden roten Stutzen, welche sich mittig in einem rechteckigen Kanal (Abmessungen) befinden.

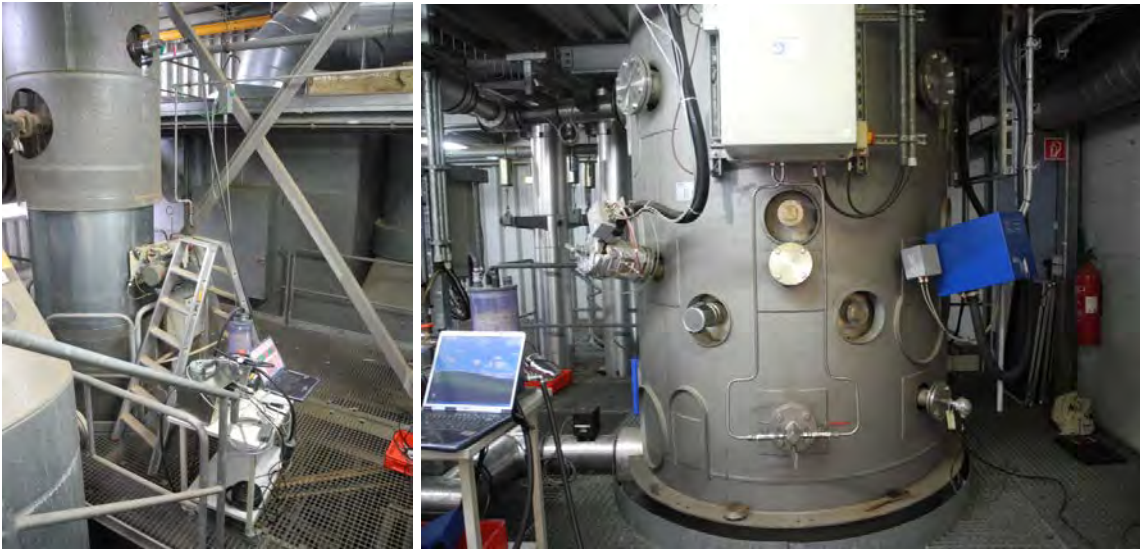
Abb. 52: Messstelle Abgasbeprobung im ZVK Neu-Ulm



Messstelle Abgasbeprobung: Messstelle 1 nach Kessel

Für die Messungen nach E-Filter (2) und vor dem Kamin (3) werden die Messsonde über vorhandene Stutzen angeschlossen (Abbildung 53). Die Entnahme des Klärschlammes (4) (Abb. 54, links) erfolgt unmittelbar vor den Feststoffpumpen. An gleicher Stelle wird auch die Eindüsung der Nanotitandioxid-Suspension realisiert. Die Probenahme der Asche erfolgt über einen Schieber im Bereich einer Austragschnecke unterhalb des Kessels. (Abbildungen 54, rechts)

Abb. 53: Messstellen Abgasbeprobung im ZVK Neu-Ulm



Messstellen Abgasbeprobung: Messstelle 2 nach E-Filter (links); Messstelle 3 vor Kamin (rechts).

Abb. 54: Probenahmestellen Rückstandsproben im ZVK Neu-Ulm



Probenahmestellen Rückstandsproben: Probenahmestelle 4 Klärschlamm eintrag vor Kessel (links); Probenahmestelle 5 Ascheaustrag (rechts).

Abb. 55: Probenahmestellen Rückstandsproben im ZVK Neu-Ulm



Probenahmestellen Rückstandsproben: Probenahmestelle 7 Waschwasser (links); Probenahmestelle 6 Aktivkohle (rechts).

Proben des Waschwassers werden über entsprechende Entnahmestellen (Abb. 55, links) nach der jeweiligen Wäscherstufe genommen. Die Proben des Adsorberrückstands werden unmittelbar an einer Wartungsöffnung aus dem Materialstrom entnommen (Abb. 55, links).

Zur Beprobung des Abgases standen zwei Niederdruck-Kaskadenimpaktoren der Firma DEKATI zur Verfügung. Für die Messstellen „Nach Kessel“ (1) und „Nach E-Filter“ (2) wurde der 13-stufige Impaktor (mit Endfilter) von Fraunhofer UMSICHT verwendet. An der Messstelle „Vor Kamin“ (3) wurde ein weiterer 13-stufiger Niederdruck-Kaskadenimpaktor (ohne Endfilter, Leihgabe Firma Junker Filter) verwendet. Da an der letztgenannten Messstelle ein Staubgehalt von 0-3 mg/m³ i.N.,tr. zu erwarten ist, wurde ein Impaktor mit höherem Gasvolumenstrom gewählt (Dekati-Impaktor „UMSICHT“, 10 l/min, Dekati-Impaktor „Junker“: 30 l/min). Die Trennkorngrößen der eingesetzten Impaktoren können der Tabelle 13 entnommen werden.

Tab. 13: Trennkorngrößen der eingesetzten Impaktoren

| Impaktorstufe | Trennkorngröße / [nm] | |
|---------------|------------------------------|-----------------------------|
| | Dekati-Impaktor „Umsicht“ | Dekati-Impaktor „Junker“ |
| 1 | 27,9 | 28,6 |
| 2 | 55,7 | 56,9 |
| 3 | 94,0 | 94,7 |
| 4 | 155 | 157 |
| 5 | 260 | 264 |
| 6 | 380 | 384 |
| 7 | 609 | 616 |
| 8 | 942 | 952 |
| 9 | 1590 | 1610 |
| 10 | 2380 | 2400 |
| 11 | 3970 | 4010 |
| 12 | 6640 | 6610 |
| 13 | 9850 | 9990 |

Zudem wurden die Rückstände aus der Verbrennung und Abgasreinigung sowohl in der Referenzmessung als auch in der Messung mit Einbringung von Nanotitandioxid beprobt. Es wurden je Rückstand drei Proben über den gesamten Messtag genommen und diese anschließend mit ICP-MS-, bzw. REM/EDX-Analytik auf ihren Titangehalt untersucht.

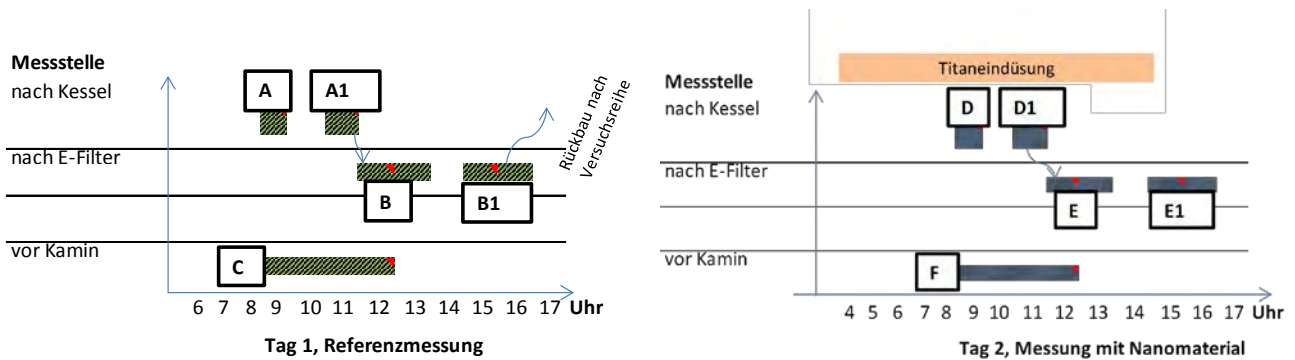
Zu Zwecken der Vergleichbarkeit wurde die genannte Messstellen-Impaktor-Konfiguration auch in der 2. Messkampagne zur Verifizierung der Ergebnisse verwendet. In Abbildung 56 ist der Versuchsablaufplan für die Messungen der Versuchskampagne 2 dargestellt.

Tab. 14: Versuchsablaufplan im ZVK Neu-Ulm

| Datum | Messkampagne 1 | | | |
|---|----------------|-----------|---------------------------------------|---|
| 31.03.15 Referenzmessung | Messstelle | Abkürzung | Impaktor- Probenahmedauer [min] | VDI 2066-7 Gesamtstaub- messung [min] |
| | Nach Kessel | A | 7,5 | 5 |
| | Nach Kessel | A1 | 10 | |
| | Nach E-Filter | B | 80 | 30 |
| | Nach E-Filter | B1 | 80 | |
| | Vor Kamin | C | 240 | 60 |
| 01.04.15 Messung mit Einbringung von nanoTiO ₂ - Suspension | Nach Kessel | D | 10 | 5 |
| | Nach Kessel | D1 | 10 | |
| | Nach E-Filter | E | 80 | 30 |
| | Nach E-Filter | E1 | 100 | |
| | Vor Kamin | F | 300 | 60 |
| Messkampagne 2 | | | | |
| 15.07.15 Referenzmessung | Nach Kessel | A | 10 | 5 |
| | Nach Kessel | A1 | 10 | |
| | Nach E-Filter | B | 100 | 30 |
| | Nach E-Filter | B1 | 120 | |
| | Vor Kamin | C | 300 | 60 |
| 16.07.15 Messung mit Einbringung von nanoTiO ₂ - Suspension | Nach Kessel | D | 12 | 5 |
| | Nach Kessel | D1 | 10 | |
| | Nach E-Filter | E | 120 | 30 |
| | Nach E-Filter | E1 | 120 | |
| | Vor Kamin | F | 360 | 60 |

Folgender Versuchsablaufplan zeigt die beprobten Messstellen für die Referenzmessungen und die anschließende Messungen mit Einbringung des Nanomaterials Titandioxid (Messkampagne 1 und 2) (s. Tab. 14).

Abb. 56: Exemplarischer Versuchsablaufplan im ZVK Neu-Ulm für Versuchskampagne 2



Links: Ablauf der Referenzmessung, Rechts: Ablauf der Messung mit Titandioxiideinbringung

6.8.3 Einbringung des Nanomaterials in den Inputstrom

Das Ziel der Untersuchungen ist eine realitätsnahe Betrachtung der Verteilungspfade von Nanotitandioxid bei der thermischen Verwertung von Klärschlamm. Das bei der Versuchsdurchführung eingesetzte Nanomaterial wurde als wässrige nanoTiO₂-Suspension hergestellt. Neben Sicherheits- und Handhabungsgründen sollen so Agglomerationen während der der Einbringung vermieden und damit eine gleichmäßigere Verteilung im Klärschlamm erreicht werden.

Als Bezugsgröße wird die Titan- und nicht die Titandioxidkonzentration herangezogen, da durch die eingesetzte Analytik Titan detektiert wird. Die Konzentration des Nanomaterials in der Suspension, die in der ZVK Steinhäule eingesetzt wurde, lag bei 41 % und die TiO₂-Partikel weisen dabei in der Grundform einen mittleren Durchmesser von ca. 10 nm auf.

Abb. 57: Einbringung TiO₂ Material



Einbringung TiO₂ Material: Feststoffpumpe (links); Einbringung TiO₂ Material (rechts).

Die Einbringung des Materials erfolgte unmittelbar vor den Feststoffpumpen, die den Schlamm in den Brennraum befördern (Abb. 57). Die TiO₂-Suspension wurde automatisiert mithilfe einer Pumpe mit konstanter Drehzahl in den Klärschlamm eingebracht. Um einen stationären Zustand während den Versuchsreihen in der Klärschlammverbrennungsanlage zu erreichen und Anlagerungseffekte des Nanomaterials an Anlagenteilen zu minimieren, wurde die Suspension

insgesamt über einen Zeitraum von zehn Stunden kontinuierlich zugegeben. Die Dosierung des Nanomaterials zum Klärschlamm wurde vier Stunden vor der ersten Messung gestartet.

Tabelle 15 zeigt die verwendeten Nanomaterialmengen während der beiden Messkampagnen mit Titandioxid-Einbringung.

Tab. 15: Verwendete Nanomaterialmengen während der beiden Messkampagnen

| | Einheit | Annahmen | Messkampagne 1 | Messkampagne 2 |
|---|---------|----------|----------------|----------------|
| Menge Klärschlamm, trocken | kg/h | 2500 | 2500 | 2500 |
| Stündliche Zugabe nanoTiO ₂ -Lösung | kg | 42 | 50,4 | 48,1 |
| Zugabedauer | h | 12 | 10 | 10 |
| Gesamt Zugabemenge nanoTiO ₂ -Lösung | kg | 504 | 504 | 481 |

6.8.4 Ergebnisse der Impaktormessungen

Die auf den Aluplättchen der Impaktorstufen gesammelten Staubrückstände aus allen Messungen werden gravimetrisch bestimmt und auf den Titangehalt analysiert. Die in diesem Kapitel dargestellten Abbildungen zeigen die erfassten Staubkonzentrationen der einzelnen Messungen und ihren Mittelwert sowie deren Titananteil.

Aufgrund der im Kapitel 6.5 beschriebenen Wandverluste, die bei einer Impaktormessung auftreten können, wurden alle Impaktor-Ergebnisse auf die ermittelten Ergebnisse der Gesamtstaubmessung nach VDI 2066 Blatt 7 bezogen. Außerdem sind Ablagerungen zwischen den einzelnen Stufen möglich, wodurch sich die gemessene Staubmasse des Impaktors in Summe verringern kann. Deshalb wird ein Korrekturfaktor aus Gesamtstaubmessung und Impaktormessung gebildet, mit welchem anschließend die einzelnen Ergebnisse der Impaktormessung angepasst werden. Dieser Faktor ist der Quotient aus Gesamtstaubmessung und der Summe der Impaktor-Einzelfractionen.

Die zur Auswertung herangezogenen Ergebnisse werden stets auf Normbedingungen (273,15 Kelvin und 1013,25 mbar) bezogen.

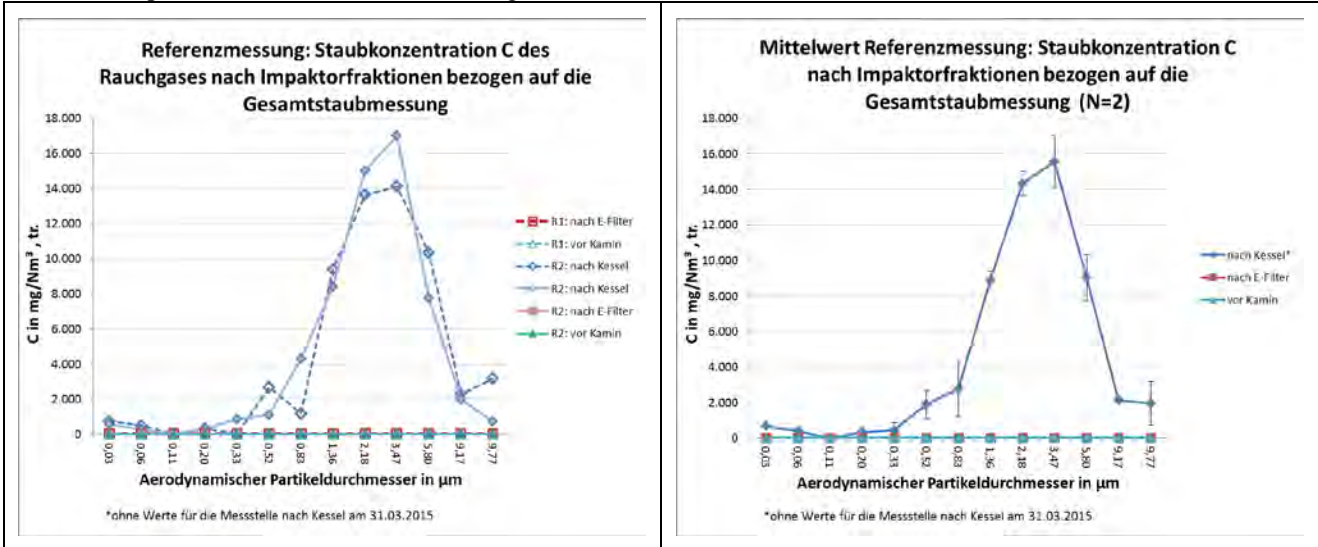
Referenzmessungen

Staubkonzentration

In der Abbildung 58 ist die Verteilung der Staubkonzentration des Abgases bei der zweiten Referenzmessung für die jeweiligen Messstellen dargestellt. Auf der x-Achse ist bei beiden Graphen der aerodynamische Partikeldurchmesser in μm der Impaktorstufen aufgetragen, während auf der y-Achse die Staubkonzentration in mg/Nm^3 abgebildet ist. Es sind keine Werte

für den Absolutfilter und den Zyklon dargestellt. Referenzmessung 1 ist gestrichelt und Referenzmessung 2 als Volllinie dargestellt. Die Doppelmessung zeigt für die Messung nach Kessel eine Kurve, die sich der idealen Verteilungsdichtefunktion annähert.

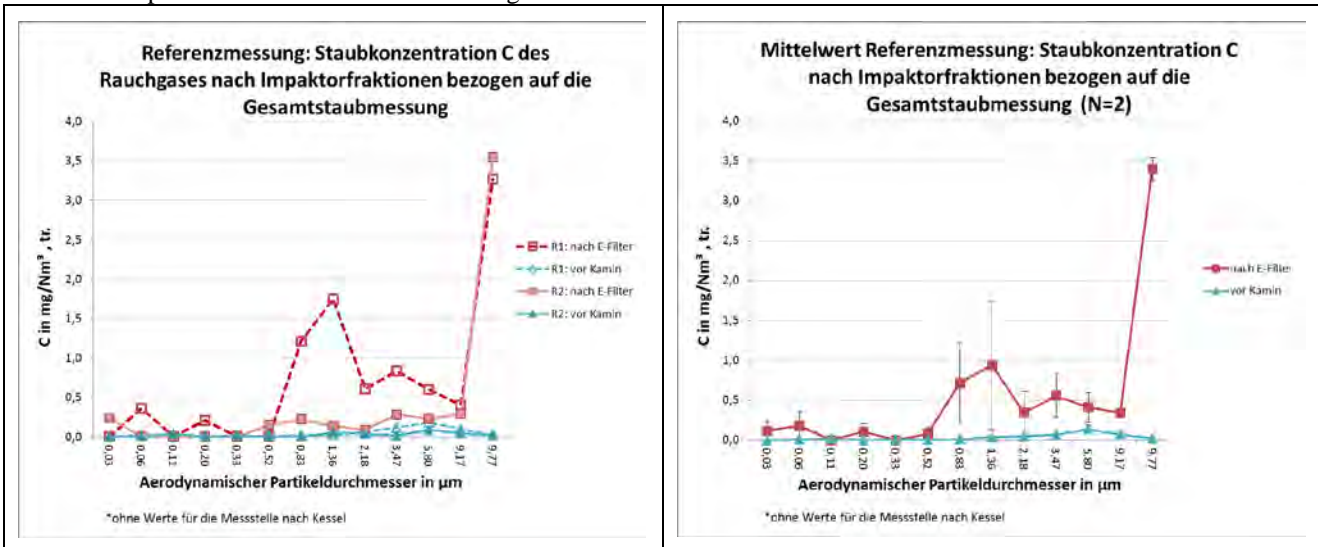
Abb. 58: Reproduzierbarkeit Referenzmessungen: Staubkonzentration



Vergleich der Staubkonzentration: Einzelwerte (links) und Mittelwerte (rechts) der Partikelgrößenverteilung entlang des Abgaswegs in mg/Nm³

Abbildung 59 zeigt mit angepasstem Maßstab die Verteilung der Staubkonzentration an den Messstellen 2 (nach dem Elektrofilter) und 3 (vor dem Kamin). Der niedrige Staubgehalt nach E-Filter zeigt bereits die sehr gute Staubabscheidung des E-Filters. Vor Kamin beträgt die Staubkonzentration lediglich 0,42 mg/m³ i.N.,tr.

Abb. 59: Reproduzierbarkeit Referenzmessungen: Staubkonzentration



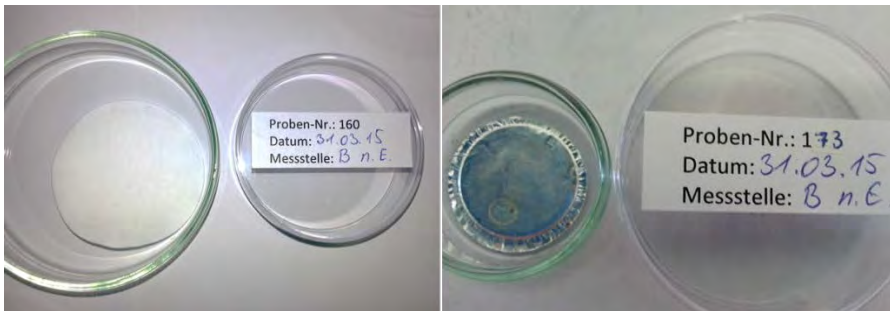
Vergleich der Staubkonzentration: Einzelwerte (links) und Mittelwerte (rechts) der Partikelgrößenverteilung an Messstellen nach E-Filter und vor Kamin in mg/Nm³

Bei den Messungen sind grundsätzlich zwei wesentliche Fehlerquellen zu beachten. Zum einen sind deutliche Ausreißer nach oben bei der Stufe 13 zu erkennen. In Abbildung 60 erkennt man

deutliche Verfärbungen und Tropfenrückstände auf dem Aluminiumplättchen, was zeigt, dass es in diesem Bereich zur Bildung von Kondensat gekommen ist, wodurch die Messwerte verfälscht wurden.

Zum anderen konnten bei den Stufen 1 mit 0,03 µm Partikeldurchmesser, 3 mit 0,11 µm Partikeldurchmesser, 5 mit 0,33 µm Partikeldurchmesser und 6 mit 0,52 µm Partikeldurchmesser keine Staubmasse detektiert werden, was einerseits auf Wandverluste, andererseits auf Wiegefehler zurückgeführt werden kann (vgl. Kapitel 6.5.).

Abb. 60: Bildung von Kondensat auf einer Impaktorstufe

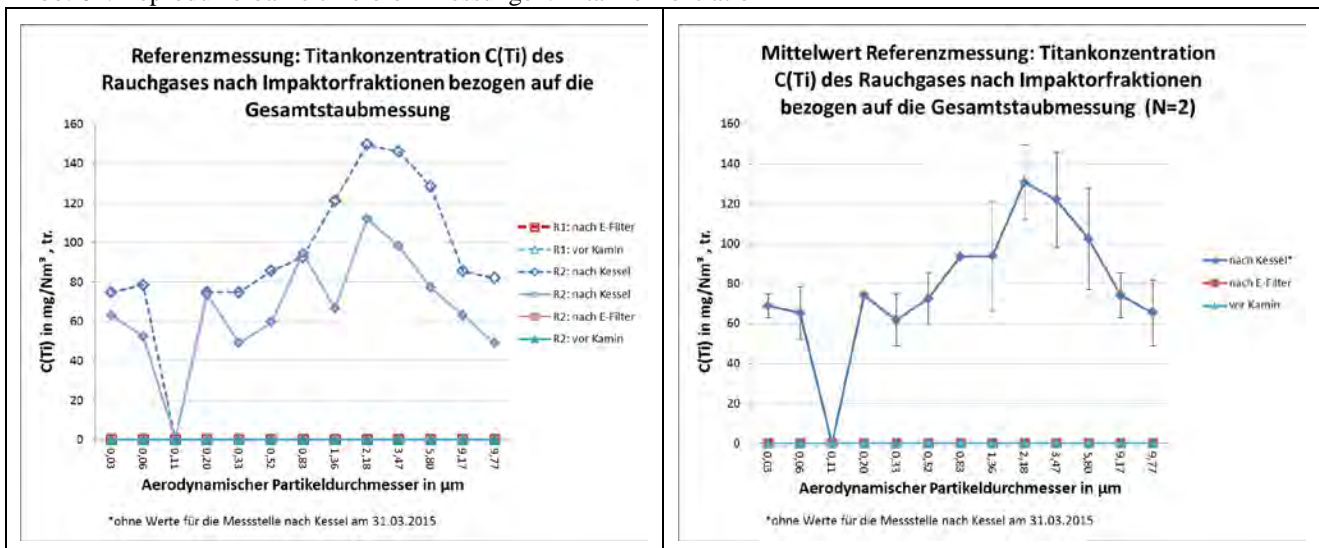


Teflon-Filter (links) und Stufe 13 mit Kondensat (rechts), erste Referenzmessung nach E-Filter

Titankonzentration

Wie bei der Staubkonzentration gilt bei der Titankonzentration die gleiche Vorgehensweise: alle Ergebnisse wurden mittels o. g. Factors auf die Gesamtstaubmessung bezogen. Auf den Stufen auf denen keine messbare Staubmasse detektiert werden konnte, sind dementsprechend auch keine Titankonzentrationen zu finden.

Abb. 61: Reproduzierbarkeit Referenzmessungen: Titankonzentration



Vergleich der Titankonzentration: Einzelwerte (links) und Mittelwerte (rechts) der Partikelgrößenverteilung entlang des Abgaswegs in mg/Nm³

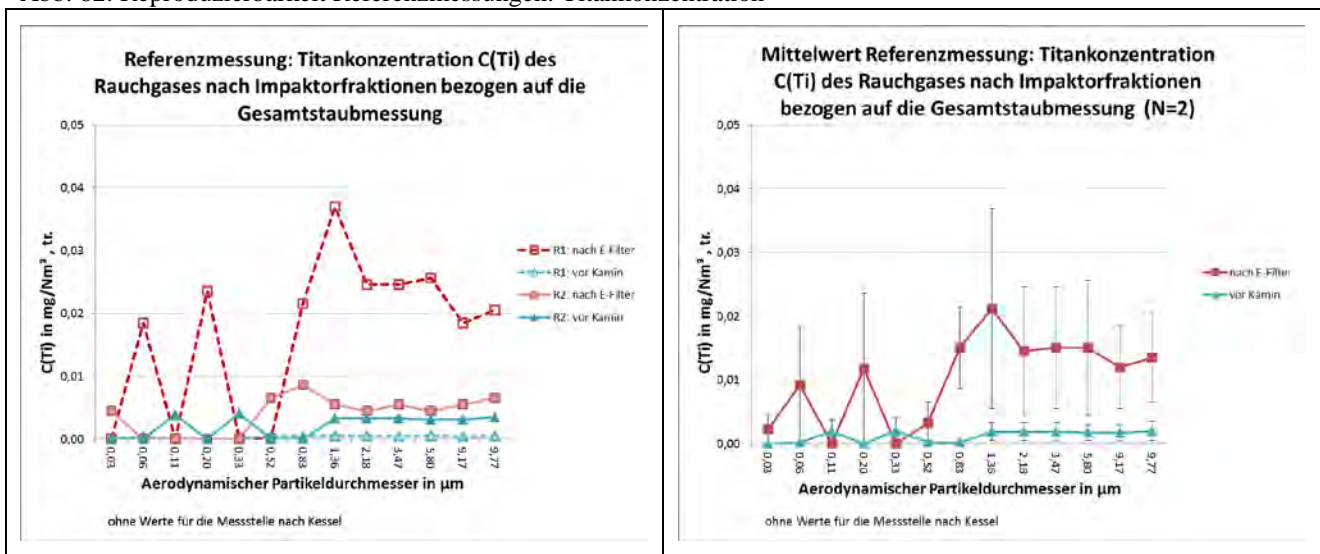
In Abbildung 61 sind die Titanverteilungen der beiden Referenzmessungen R1 und R2 dargestellt. Auf der x-Achse ist bei beiden Graphen der aerodynamische Partikeldurchmesser in µm der

Impaktorstufen aufgetragen, während auf der y-Achse die Titankonzentration in mg/Nm^3 abgebildet ist.

Auffallend ist die gegenüber den Messungen nach E-Filter und vor Kamin wesentlich höhere Titankonzentrationen im Staub nach dem Kessel. Dies könnte bedeuten, dass das Nanotitan vorwiegend in größeren Staubpartikeln, die bereits im E-Filter abgeschieden werden, agglomeriert vorliegt.

Nachfolgende Grafik zeigt die in Abb. 61 aufgrund der Skalierung kaum erkennbare Verteilung der Titankonzentration bei den Messstellen nach E-Filter und vor dem Kamin (siehe Abbildung 62). Außerdem sind die Toleranzen bei den durchgeführten Referenzmessungen zu erkennen. Die einzelnen Staubfraktionen bei den Messungen vor Kamin enthalten die geringsten Titankonzentrationen. Letzteres könnte auch durch die Analytik bedingt sein, da Probemengen und Titangehalte nahe an den Detektionsgrenzen liegen.

Abb. 62: Reproduzierbarkeit Referenzmessungen: Titankonzentration



Vergleich der Titankonzentration: Einzelwerte (links) und Mittelwerte (rechts) der Partikelgrößenverteilung an Messstellen nach E-Filter und vor Kamin in mg/Nm^3

Vergleicht man die zwei Kurven mit den Referenzmessungen vor dem Kamin so sind insgesamt sehr niedrige Konzentrationen festzustellen. Es fällt dabei auf, dass bei der Messung R2 tendenziell höhere Konzentration gefunden werden konnten. Bei der zweiten Referenzmessung wurde insgesamt das ca.7-fache an Titan gefunden verglichen mit der ersten Messung: R1 mit $0,004 \text{ mg}/\text{m}^3$ i.N. und R2 mit $0,027 \text{ mg}/\text{m}^3$ i.N. Allerdings ist bei diesen niedrigen Konzentrationen und Mengen insgesamt darauf zu verweisen, dass sich hier Messungenauigkeiten besonders auswirken können.

Konzentrationen entlang Abgasweges

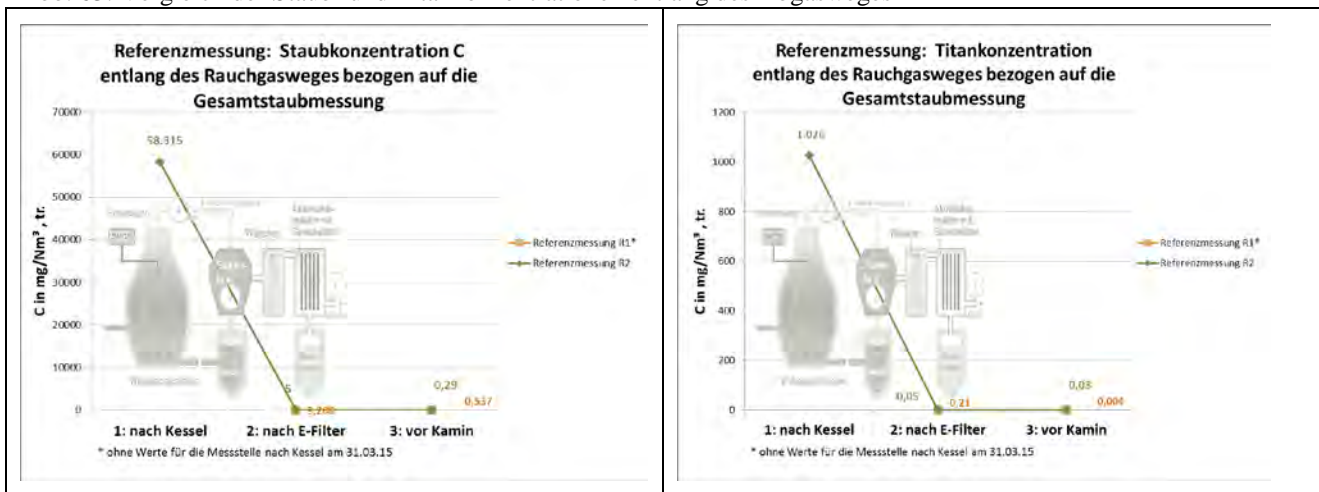
Abbildung 63 (links) stellt die Staubkonzentration der beiden Referenzmessungen (R1 und R2) für die jeweiligen Messstellen entlang des Abgasweges dar. Der Wert aus der ersten Messkampagne von Messstelle 1 (nach Kessel) wurde nicht zur Auswertung herangezogen, da dieser mit ca. $7.040 \text{ mg}/\text{m}^3$ i.N. als zu niedrig zu bewerten ist. Dies ist auf den Einsatz von Planfiltern

zurückzuführen, die bei der zweiten Messkampagne durch Filterhülsen ersetzt wurden. Dadurch konnte die Messdauer erhöht und somit deutlich realistischere Werte ermittelt werden.

Nach dem Kessel liegt die Staubkonzentration bei 58.315 g/m^3 i.N. nach dem E-Filter geht diese auf ca. 9 mg/m^3 i.N. bei der ersten und 5 mg/m^3 i.N. bei der zweiten Referenzmessung zurück. Vor dem Kamin beträgt die Gesamtstaubmenge $0,54 \text{ mg/m}^3$ i.N. bei der ersten und ca. $0,29 \text{ mg/m}^3$ i.N. bei der zweiten Referenzmessung.

Abbildung 63 (rechts) stellt die gesamte Titankonzentration des impaktierten Staubes bei den Referenzmessungen entlang des Abgasweges bezogen auf die Gesamtstaubmessung für die jeweiligen Messstellen dar. Die Titankonzentrationen, welche bei den Referenzmessungen analysiert wurden, betragen: nach Kessel R2 1.026 mg/m^3 i.N., nach E-Filter R1 $0,21 \text{ mg/m}^3$ i.N. und R2 $0,05 \text{ mg/m}^3$ i.N., vor Kamin R1 $0,004 \text{ mg/m}^3$ i.N. und R2 $0,03 \text{ mg/m}^3$ i.N. Daraus wurden die Mittelwerte gebildet, die als Richtwerte für die weitere Auswertung gelten: nach Kessel 1.026 mg/Nm^3 , nach E-Filter $0,10 \text{ mg/Nm}^3$, vor Kamin $0,02 \text{ mg/Nm}^3$.

Abb. 63: Vergleich der Staub- und Titankonzentrationen entlang des Abgasweges



Staubkonzentration (links) und Titankonzentration (rechts) der beiden Referenzmessungen R1 und R2 entlang des Abgasweges bezogen auf die Gesamtstaubmessung in mg/m^3 i.N.

Messung mit nanoTiO₂-Einbringung

Staubkonzentration

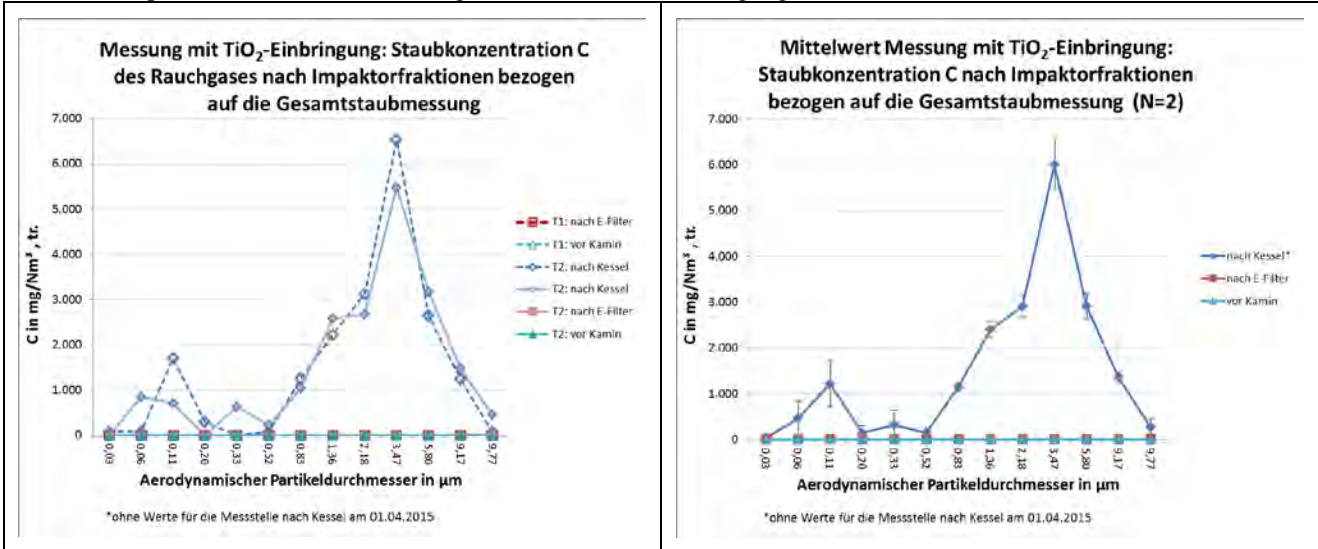
In der Abbildung 64 ist die Partikelgrößenverteilung bei den Messungen nach der Einbringung von nanoTiO₂ an den Messstellen nach Kessel, nach E-Filter und vor Kamin dargestellt. Wegen der geringen Staubkonzentrationen sind die Messungen nach E-Filter und vor Kamin nochmals in Abb. 65 explizit herausgestellt.

Aufgrund der Wandverluste, die bei einer Impaktormessung auftreten, wurden auch hier alle Impaktor-Werte auf die ermittelten Ergebnisse der Gesamtstaubmessung nach VDI 2066 Blatt 7 bezogen. Der Faktor ist der Quotient aus der Gesamtstaubmessung und der Staubsomme der Impaktor-Einzelfraktionen, der anschließend auf die einzelnen Ergebnisse übertragen wurde.

Auf der x-Achse ist bei beiden Graphen der aerodynamische Partikeldurchmesser in μm der Impaktorstufen aufgetragen, während auf der y-Achse die Staubkonzentration in mg/Nm^3

abgebildet ist. Der Vergleich beider Messungen mit nanoTiO₂-Einbringung zeigt für die Messung nach Kamin eine sehr gute Reproduzierbarkeit. Die Partikelgrößenverteilung ergibt ein ähnliches Bild wie bei den Referenzmessungen, mit ausgeprägtem Maximalwerten im Bereich von 3 µm.

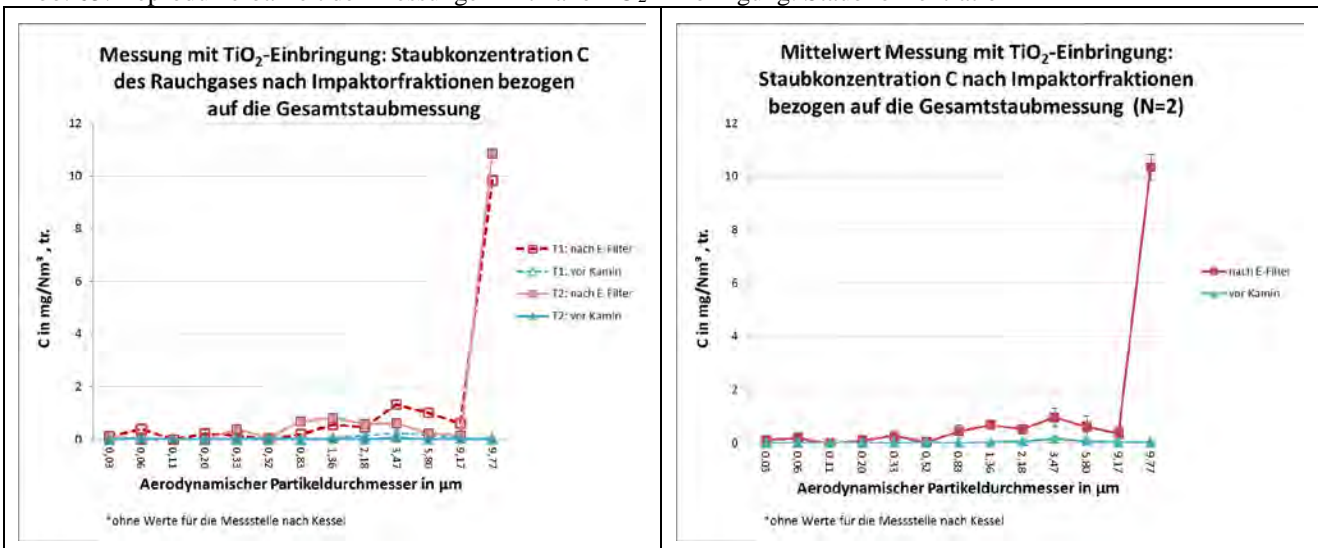
Abb. 64: Reproduzierbarkeit der Messungen mit nanoTiO₂-Einbringung: Staubkonzentration



Vergleich der Staubkonzentration: Einzelwerte (links) und Mittelwerte (rechts) der Partikelgrößenverteilung entlang des Abgaswegs in mg/Nm^3

Abbildung 65 zeigt die Partikelgrößenverteilung bei der ersten und zweiten Messung mit nanoTiO₂-Einbringung T1 und T2 nach dem E-Filter (rote Linien) und vor Kamin (blaue Linien). Bei beiden Messungen nach dem E-Filter sind in der 13. Stufe wieder deutlich höhere Werte zu erkennen. Der Grund hierfür ist der Ausfall von Kondensat.

Abb. 65: Reproduzierbarkeit der Messungen mit nanoTiO₂-Einbringung: Staubkonzentration



Vergleich der Staubkonzentration: Einzelwerte (links) und Mittelwerte (rechts) der Partikelgrößenverteilung an Messstellen nach E-Filter und vor Kamin in mg/Nm^3

Die Stufen 3 mit 0,11 µm Partikeldurchmesser und 6 mit 0,52 µm Partikeldurchmesser der T1 und die Stufen 2 mit 0,06 µm Partikeldurchmesser, 3 mit 0,11 µm Partikeldurchmesser, 4 mit 0,20 µm Partikeldurchmesser der Messung T2 weisen kein Gewicht auf.

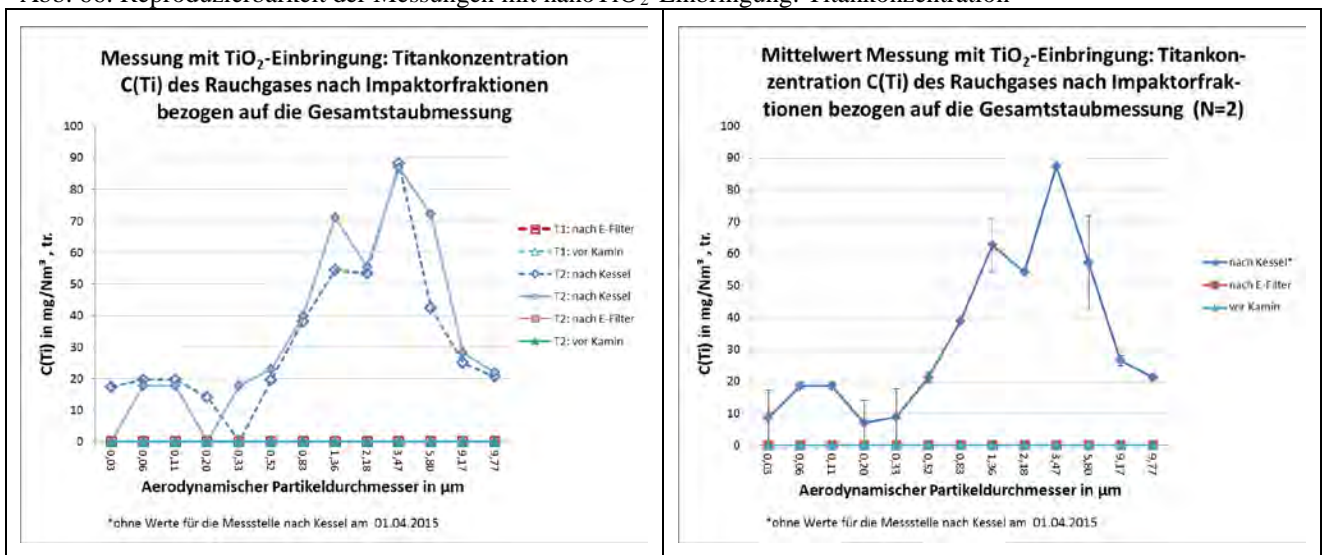
Die Meßwerte zeigen wiederum, dass der Staub in den Reinigungsstufen des Abgases sehr gut abgeschieden wird. Die emissionsrelevanten Staubkonzentrationen liegen unter $0,7 \text{ mg/m}^3$ i.N.

Titankonzentration

Nachfolgend werden die Ergebnisse aus den Messreihen mit nanoTiO₂-Einbringung dargestellt.

Abbildung 66 zeigt die Verteilung der Titankonzentration an der Messstelle nach Kessel, die Werte für Messstellen nach E-Filter und vor Kamin mit sehr niedrigen Konzentrationswerten werden nochmals in Abb. 67 im angepassten Maßstab dargestellt.

Abb. 66: Reproduzierbarkeit der Messungen mit nanoTiO₂-Einbringung: Titankonzentration

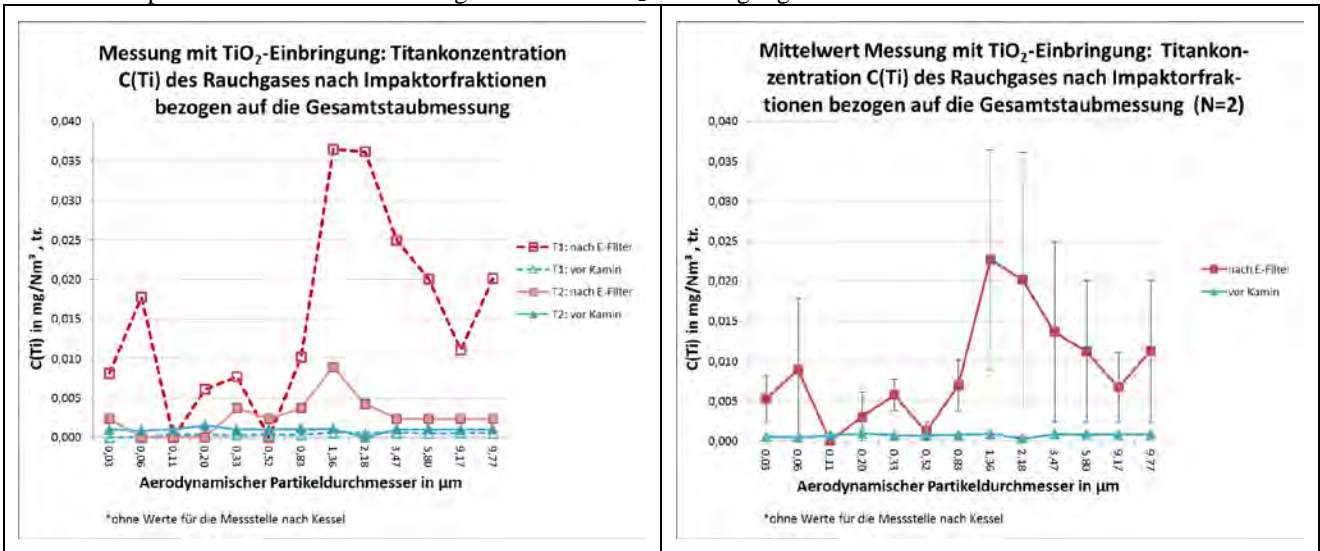


Vergleich der Titankonzentration: Einzelwerte (links) und Mittelwerte (rechts) der Partikelgrößenverteilung entlang des Abgaswegs in mg/Nm³

Es bestätigt sich, dass wie bei den Referenzmessungen im Staub nach dem Kessel, vermutlich in den größeren Partikeln, mehr Titan eingebunden wird bzw. die Analytik aufgrund der sehr geringen Probemengen nahe der Nachweisgrenze nur eingeschränkt möglich ist.

Nachfolgende Grafik zeigt die Titanverteilung bezogen auf die Messungen nach E-Filter und vor Kamin bei den Messungen mit Titanoxideindüsung. Die Titankonzentrationen im Staub bei der Messung vor Kamin sind über das gesamte Partikelgrößenspektrum sehr gering. (< 0,002 mg/m³ i.N.)

Abb. 67: Reproduzierbarkeit der Messungen mit nanoTiO₂-Einbringung: Titankonzentration

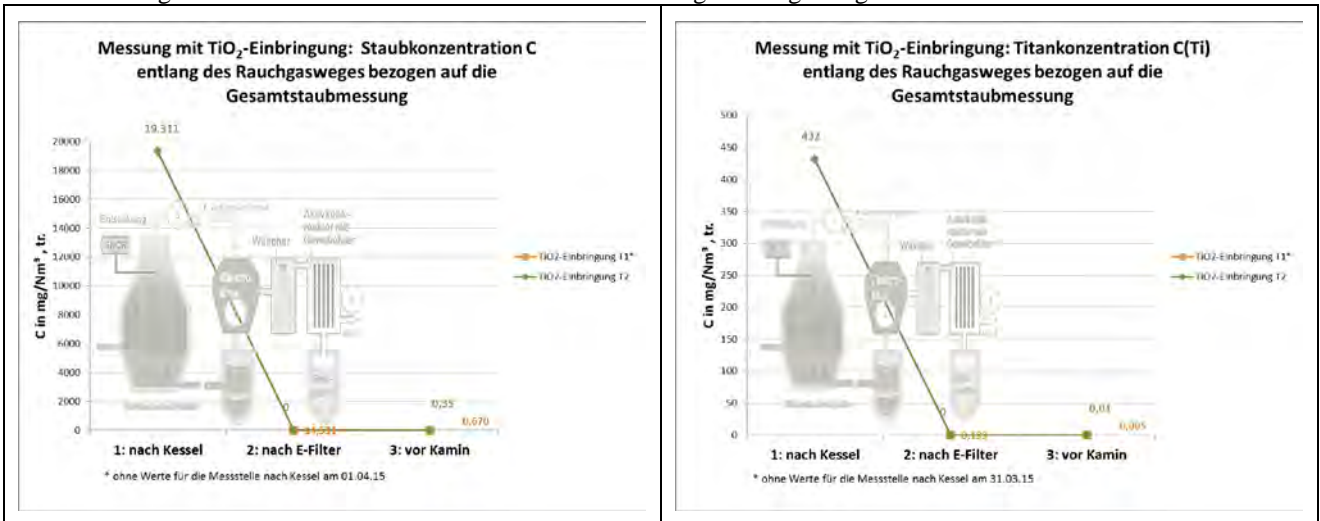


Vergleich der Titankonzentration: Einzelwerte (links) und Mittelwerte (rechts) der Partikelgrößenverteilung an Messstellen nach E-Filter und vor Kamin in mg/m³ i.N.

Konzentrationen entlang Abgasweges

Abbildung 68 (links) zeigt die gemessenen Gesamtstaubkonzentrationen (bezogen auf Normbedingungen) während der Eindüsung von nanoTiO₂ an den verschiedenen Messstellen entlang des Abgaswegs. Abbildung 68 (rechts) zeigt die gesamte Titankonzentration in mg/m³ i.N. bei den Messungen T1 und T2 nach der Einbringung von nanoTiO₂ entlang des Abgasweges entsprechend der Gesamtstaubmessungen für die jeweiligen Messstellen.

Abb. 68: Vergleich der Staub- und Titankonzentrationen entlang des Abgasweges



Staubkonzentration (links) und Titankonzentration (rechts) der beiden Messungen T1 und T2 entlang des Abgasweges bezogen auf die Gesamtstaubmessung in mg/m³ i.N.

Aus beiden Messungen resultieren nahezu identische Konzentrationen. Die Abscheidung in den Reinigungsanlagen reduziert den Staub und damit auch das Titan sehr effektiv.

Die Konzentration von Titan beträgt nach dem Kessel ca. 432 mg/m³ i.N., nach dem E-Filter ca. 0,199 mg/m³ i.N. bei der Messung T1 und ca. 0,01 mg/m³ i.N. bei der Messung T2, vor dem Kamin ca. 0,005 mg/m³ i.N. bei der Messung T1 und ca. 0,01 mg/m³ i.N. bei der Messung T2.

Diese Titankonzentrationen, die bei den Messungen nach der Einbringung von nanoTiO₂ ermittelt wurden, liegen im Vergleich zur der Referenzmessung nach dem Kessel mit ca. 1026 mg/m³ i.N., sogar niedriger, nach dem E-Filter mit ca. 0,10 mg/m³ i.N. und vor dem Kamin mit ca. 0,02 mg/m³ i.N. etwa in der gleichen Größenordnung.

Vergleich Referenzmessung mit Messungen nanoTiO₂-Einbringung

Staubkonzentration

Abbildung 69 stellt Partikelgrößenverteilungen des impaktierten Staubes im Abgas an den verschiedenen Messstellen im Überblick dar. Auf die Werte der einzelnen Messstellen wird in den folgenden Abschnitten noch näher eingegangen. Auf der Abbildung ist zu sehen, dass nach dem Kessel eine sehr hohe Staubkonzentration vorliegt, welche bereits im E-Filter drastisch reduziert wird. Es ist zu beachten, dass die Staubkonzentration bei den Referenzmessungen an der Messstelle nach Kessel viel höher ist als die Staubkonzentration nach der Einbringung von nanoTiO₂ bei der gleichen Messstelle. Die gemessene Staubkonzentration hängt vor allem vom Massenstrom des thermisch verwerteten Klärschlammes ab. Der Massenstrom des Klärschlammes kann jedoch messtechnisch nicht erfasst werden. Schwankungen in Massenstrom und Konsistenz des Klärschlammes führen zu diskontinuierlichen Staubaustrag aus der Wirbelschicht.

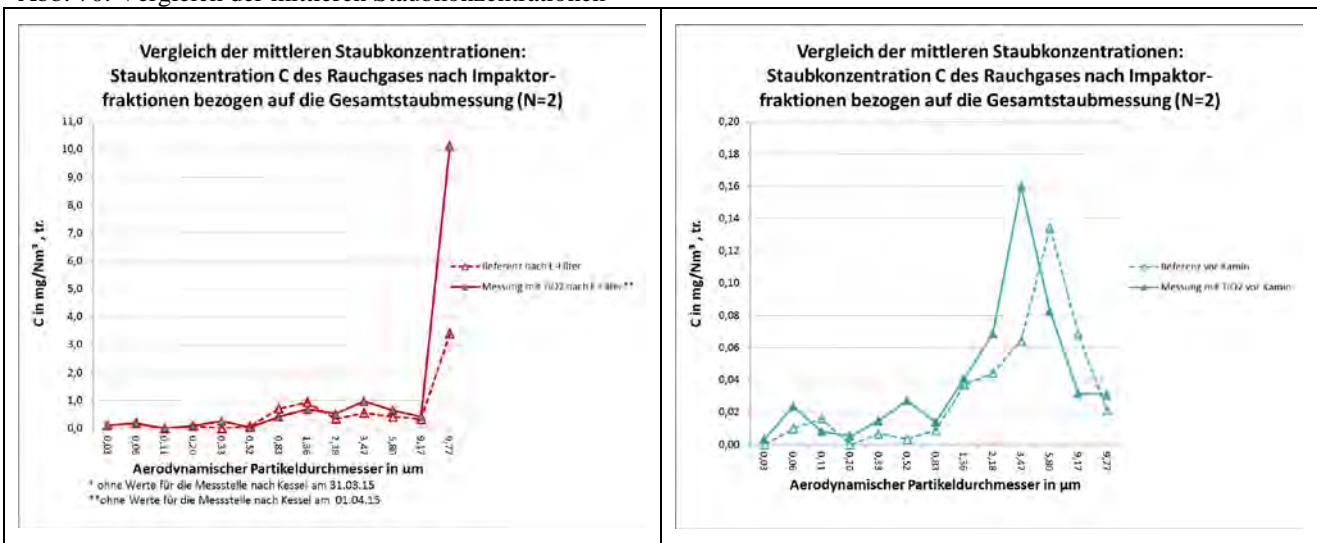
Abb. 69: Vergleich der mittleren Staubkonzentrationen



Staubkonzentrationen im Abgas, Mittelwerte in mg/Nm³

Abbildung 70 zeigt detaillierte Darstellungen der Messstellen nach Filter (links) bzw. vor Kamin (rechts).

Abb. 70: Vergleich der mittleren Staubkonzentrationen



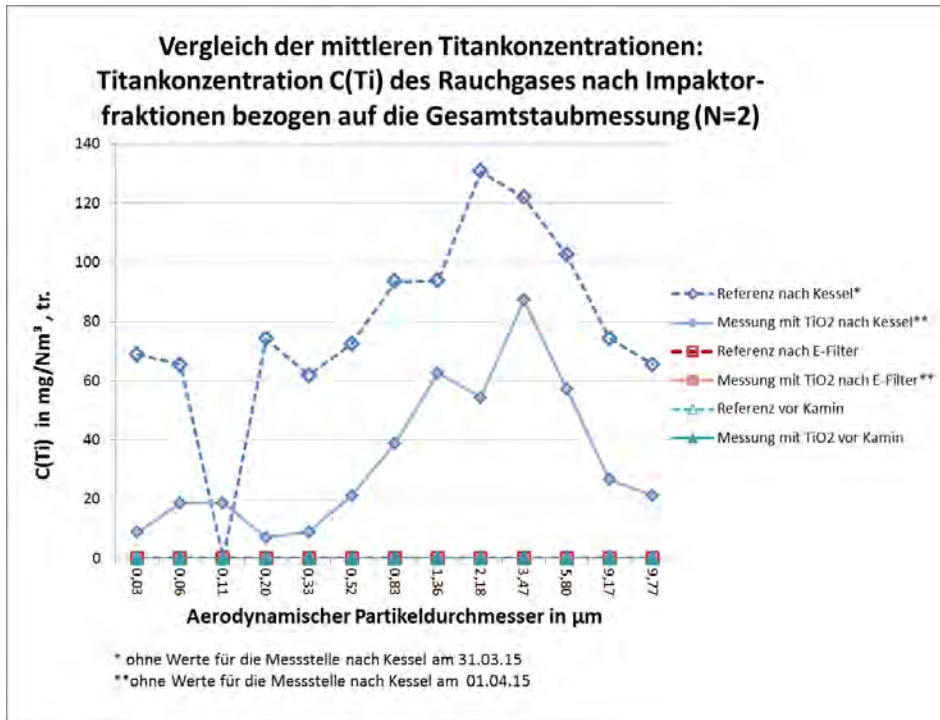
Staubkonzentrationen im Abgas nach der Referenzmessung und nach der Messung mit nanoTiO₂-Einbringung. Mittelwerte nach dem E-Filter in mg/m³ i.N. (links) vor Kamin in mg/m³ i.N.

Die Staubkonzentrationen nach E-Filter und vor Kamin zeigen nahezu identische Werte für Referenz- und Messung mit nanoTiO₂-Einbringung (mit einem Ausreißer nach E-Filter) und belegen die effektive Staubabscheidung.

Vergleich der Titankonzentration

Im nachfolgenden Abschnitt werden die Werte der Referenzmessungen mit den Messungen mit Titaneindüsung verglichen. Abbildung 71 zeigt die Titankonzentrationen in den unterschiedlichen Partikelfractionen. Auf der x-Achse ist der aerodynamische Partikeldurchmesser in µm der Impaktorstufen aufgetragen, während auf der y-Achse die Titankonzentration in mg/Nm³ abgebildet ist. In grün sind die Messwerte nach dem Kessel dargestellt, wobei die gestrichelte Linie die Referenzmessung und die durchgezogene Linie die Messung mit nanoTiO₂-Eindüsung darstellt. Die Messung nach E-Filter und vor Kamin werden mit angepasstem Maßstab nochmals in Abb. 72 dargestellt.

Abb. 71: Vergleich der mittleren Titankonzentrationen

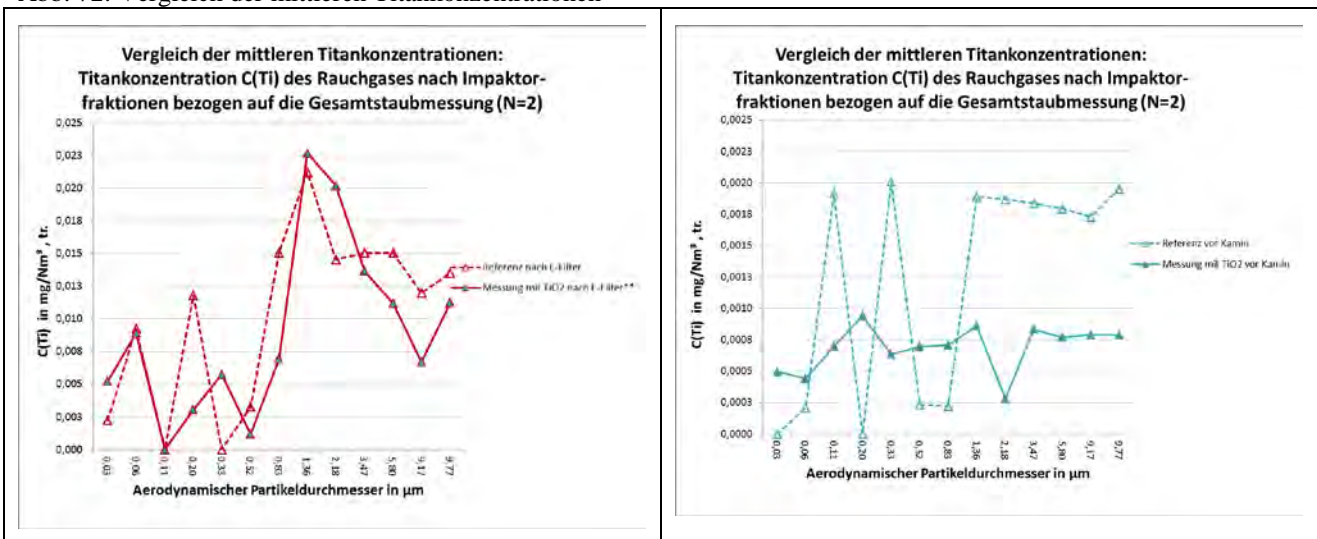


Titankonzentration im Abgas, Mittelwerte in mg/Nm³

Die Titankonzentrationen von Referenzmessung und Messung mit nanoTiO₂-Eindüsung zeigen nach Kessel tendenziell eine vergleichbare Verteilung über den Impaktorstufen. Da keine Erhöhung der Titankonzentrationen im Flugstaub aus der Wirbelfeuerung mit TiO₂-Eindüsung gemessen wurde, könnte darauf hindeuten, dass ein höherer TiO₂-Gehalt im Klärschlamminput nicht zwangsläufig zu einem erhöhten Austrag aus der Feuerung führt.

Abbildung 72 vergleicht die Titankonzentrationen in den unterschiedlichen Partikelfractionen an den Messstellen nach E-Filter (links) und vor Kamin (rechts).

Abb. 72: Vergleich der mittleren Titankonzentrationen

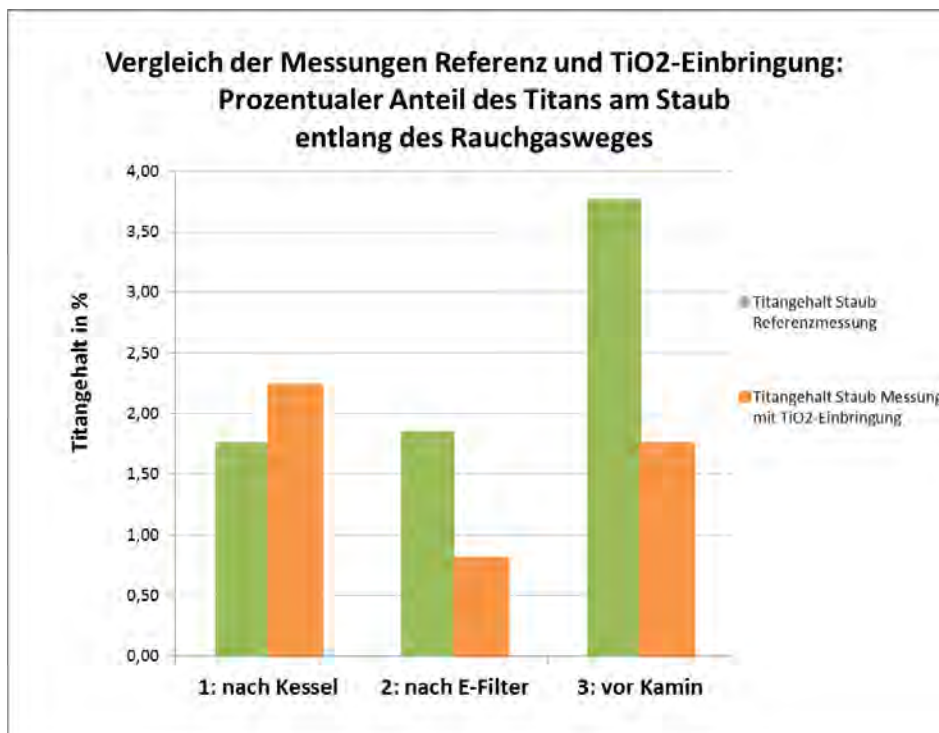


Titankonzentrationen im Abgas nach der Referenzmessung und nach der Messung mit nanoTiO₂-Einbringung. Mittelwerte nach dem E-Filter (links) und vor dem Kamin (rechts) in mg/m³ i.N.

Analog zu den Messergebnissen nach Kessel liegen die Titankonzentrationen im Staub nach dem E-Filter in der gleichen Größenordnung bei Referenz und Messung mit TiO₂-Eindüsung. Die Verläufe der Messungen vor Kamin sind etwas diffuser, bestätigen aber sehr geringe Titanmengen, die in die Umgebung emittiert werden.

Abbildung 73 vergleicht den prozentualen Titananteil im Staub an den verschiedenen Messstellen entlang des Abgasweges nach der Referenzmessung sowie nach der Messung mit nanoTiO₂-Einbringung. Die Prozentzahlen der Grafik beziehen sich auf die mittleren Staubkonzentrationen der jeweiligen Messstellen.

Abb. 73: Vergleich der Referenzmessung und der Messung nach der nanoTiO₂-Einbringung



Vergleich der Referenzmessung und der Messung nach der nanoTiO₂-Einbringung: Prozentualer Anteil des Titans im Staub entlang des Abgasweges

Unter Berücksichtigung von Mess- und Analytiktoleranzen, kann man davon ausgehen, dass der Titangehalt im Staub ca. 1 % - 2 % beträgt (siehe auch Tab. 16). Der höhere Wert bei der Referenzmessung vor Kamin ist analytikbedingt wahrscheinlich nicht realistisch. Hier gab es eine deutliche Abweichung bei der Gesamtstaubmessung bei einer der beiden Referenzmessungen, sodass sich folglich ein hoher relativer Titangehalt ergibt.

Tabelle 16 zeigt die einzelnen Messwerte in mg/Nm³ von Staub und dem Titananteil sowie dem prozentualen Titananteil im Staub.

Nach dem Kessel (Referenz 2) wurden ca. 1.026 mg/m³ i.N. Titan in ca. 58.315 mg/m³ i.N. Staub bei der Referenzmessung gefunden, was einem Anteil von 1,76 % entspricht. Nach der Messung mit nanoTiO₂-Einbringung wurden 432 mg/m³ i.N. Titan in 19.311 mg/m³ i.N. Staub festgestellt, was einem prozentualen Anteil von 2,24 % entspricht. Nach dem E-Filter wurden bei der Referenzmessung 1 ca. 0,214 mg/m³ i.N. Titan in 9,21 mg/m³ i.N. Staub vorgefunden, das 2,33 % entspricht. Bei der Referenzmessung 2 wurden ca. 0,0514 mg/m³ i.N. Titan in 5,16 mg/m³ i.N. Staub vorgefunden. Dies entspricht einem prozentualen Anteil von 1,00 %. Nach der

Messung mit nanoTiO₂-Einbringung wurde nach dem E-Filter 0,1986 mg/m³ i.N. Titan in 14,53 mg/m³ i.N. gefunden, das 1,37 % entspricht.

Tab. 16: Werte der einzelnen Impaktor-Messungen bezogen auf den Gesamtstaubgehalt im ZVK Neu-Ulm

| Einheit | Nach Kessel | | | Nach E-Filter | | | Vor Kamin | | |
|-----------------------|------------------------------------|------------------------------------|-------------|------------------------------------|------------------------------------|-------------|------------------------------------|---------------------------------|-------------|
| | Staub mg/m ³ i.N. | Titan mg/m ³ i.N. | Anteil % | Staub mg/m ³ i.N. | Titan mg/m ³ i.N. | Anteil % | Staub mg/m ³ i.N. | Ti mg/m ³ i.N. | Anteil % |
| Referenz 1 | - | - | - | 9,21 | 0,2143 | 2,33 | 0,5368 | 0,0042 | 0,77 |
| Referenz 2 | 58.315 | 1.026 | 1,76 | 5,16 | 0,0514 | 1,00 | 0,2945 | 0,0272 | 9,22 |
| Titan- Eindüsung 1 | - | - | - | 14,53 | 0,1986 | 1,37 | 0,6700 | 0,0052 | 0,77 |
| Titan- Eindüsung 2 | 19.311 | 432 | 2,24 | - | - | - | 0,3529 | 0,0127 | 3,60 |

Vor Kamin konnten bei der ersten Referenzmessung 0,0042 mg/Nm³ Titan in 0,5368 mg/m³ i.N. Staub festgestellt werden, was 0,77 % entspricht. Bei der zweiten Referenzmessung wurden 0,0272 mg/m³ i.N. Titan in 0,2945 mg/m³ i.N. Staub detektiert, wodurch sich ein prozentualer Anteil von 9,22 % ergibt. Bei der ersten Messung mit nanoTiO₂-Einbringung wurde 0,0052 mg/m³ i.N. Titan in 0,6700 mg/m³ i.N. Staub vorgefunden wurden, was einem prozentualen Anteil von 0,77 % entspricht. Bei der zweiten Messung konnten 0,0127 mg/m³ i.N. Titan in 0,3529 mg/m³ i.N. Staub gemessen werden. Somit ergibt sich ein Anteil von 3,60 %. Es ist zu erkennen, dass die Werte der Referenzmessung vor Kamin gleich (1. Messkampagne) bzw. höher (2. Messkampagne) sind, als die nach der Messung mit nanoTiO₂-Einbringung. Das bedeutet, dass trotz der Einbringung von Nanomaterial keine Erhöhung des Titangehaltes im Abgas festgestellt werden konnte. Basierend auf den durchgeführten Messungen kann festgehalten werden, dass es keine Indizien für eine erhöhte Freisetzung des Titandioxids entlang des Abgasweges gibt.

Die Abgasmessung direkt vor dem Kamin ergab für die Referenzmessung 1 bzw. 2 eine Gesamttitankonzentration von 4,2 µg/m³ i.N.,tr. bzw. 27,2 µg/m³ i.N.,tr. und für die Messung mit TiO₂-Eindüsung 1 bzw. 2 einen Wert von 5,2 µg/m³ i.N.,tr. bzw. 12,7 µg/m³ i.N.,tr. Das detektierte Titan der untersten drei Impaktorstufen mit einer Trennkorngröße kleiner 100 nm betrug für die Referenzmessung 1 bzw. 2 in Summe 0,42 µg/m³ i.N.,tr. bzw. 3,83 µg/m³ i.N.,tr. und für die Messung mit TiO₂-Eindüsung 1 bzw. 2 in Summe 0,40 µg/m³ i.N.,tr. bzw. 2,86 µg/m³ i.N.,tr. Wird der Anteil an Titan kleiner 100 nm vor Kamin ins Verhältnis zu dem jeweiligen Gesamtstaubgehalt vor Kamin gesetzt, ergibt sich für die Referenzmessung 1 bzw. 2 ein Anteil von 0,08 % bzw. 1,30 % und für die Messung mit TiO₂-Eindüsung 1 bzw. 2 ein Anteil von 0,06 % und 0,81 %. Das Nanomaterial kann somit massenmäßig effektiv in der ZVK abgeschieden werden. Die Probemengen der einzelnen Impaktorstufen liegen zum Teil nahe an der Nachweisgrenze.

Reproduzierbarkeit der Messungen

Zur vollständigen Erfassung der Verteilungspfade des Nanomaterials Titandioxid wurden bei den Messkampagnen entlang des Abgasweges parallele Impaktormessungen an drei Stellen durchgeführt. Die Messungen erfolgten direkt nach dem Kessel, nach dem E-Filter und die Bewertung der gereinigten Abluft durch eine Langzeit-Impaktormessung direkt vor dem Kamin. Die Werte der zwei durchgeführten Messkampagnen werden verglichen und hinsichtlich Plausibilität geprüft.

6.8.5 Bilanzierung des Titans entlang der Müllverbrennung

Verteilungspfade des Nanotitandioxid in den Rückständen

Zur möglichst vollständigen Bilanzierung und Ermittlung der Verteilungspfade der Nanopartikel wurden sowohl der Staub im Abgas mittels Kaskadenimpaktoren als auch verschiedene Verbrennungsrückstände und anfallende Feststoffe der Abgasreinigungsanlagen untersucht.

Es wurden Proben vom entwässerten Klärschlamm, den Verbrennungsrückständen Klärschlammasche und vom Adsorberrückstand entnommen, welche in einem externen Analysenlabor untersucht wurden.

Die nachfolgende Tabelle 17 zeigt die Titangehalte im Klärschlamm, der Asche und im Adsorberrückstand.

Tab. 17: Vergleich der Titangehalte der Rückstände und des Abgases während der Referenzmessung und der Messung mit Titandioxid-Einbringung

| Probenahmestelle | Referenzmessung | | Titandioxid Einbringung | |
|-------------------|-----------------|-------------|-------------------------|-------------|
| | 31.03.15 | 15.07.15 | 01.04.15 | 16.07.15 |
| Klärschlamm* | 0,076 Ma.-% | 0,103 Ma.-% | 0,081 Ma.-% | 0,115 Ma.-% |
| Klärschlammasche | 0,366 Ma.-% | 0,375 Ma.-% | 1,407 Ma.-% | 0,564 Ma.-% |
| Adsorberrückstand | 0,037 Ma.-% | 0,042 Ma.-% | 0,041 Ma.-% | 0,045 Ma.-% |

* Klärschlammprobenahme ohne eingedüste Nanotitandioxid-Menge

Die Beprobung der Rückstände wurde zu Anfang, während und zum Ende der parallel laufenden Impaktormessungen durchgeführt. Die in Tabelle 17 gezeigten Werte in Massen-% sind die Einzelwerte der ICP-MS Ergebnisse aus zwei Messkampagnen. Zusätzlich wurden REM-EDX Analysen von ausgewählten Rückständen durchgeführt. Die Ergebnisse der REM-EDX und ICP-MS zeigen eine gute Übereinstimmung.

Die Ergebnisse zeigen für die erste bzw. zweite Referenzmessung einen Gehalt von 0,076 Massen-% bzw. von 0,103 Ma.-% und für die erste bzw. zweite Messung mit nanoTiO₂-Einbringung einen Gehalt von 0,081 Massen-% bzw. von 0,115 Ma.-%. Die Einbringung des nanoTiO₂ erfolgt nach der Probenahmestelle des Klärschlammes, sodass die hier angegebenen Werte des Klärschlammes nicht durch die zusätzliche Titanmenge beeinflusst werden. Die zusätzliche Menge

an eingedüstem nanoTiO₂ ist in den folgenden Bilanzierungen rechnerisch berücksichtigt. Vergleicht man die Analysenergebnisse der ersten Referenzmessung mit der ersten Messung mit nanoTiO₂-Einbringung, so kann man eine Erhöhung des Titangehalts in der Klärschlammasche von 0,366 Massen-% auf 1,407 Ma.-% und im Adsorberrückstand von 0,037 Ma.-% auf 0,041 Ma.-% erkennen. Bei dem Vergleich der zweiten Referenzmessung mit der zweiten Messung mit nanoTiO₂-Einbringung zeigen die Werte eine Erhöhung des Titangehalts in der Klärschlammasche von 0,375 Massen-% auf 0,564 Ma.-% und im Adsorberrückstand von 0,042 Ma.-% auf 0,045 Ma.-% erkennen. Die Werte zeigen, dass auch das zusätzlich eingebrachte Titandioxid vorwiegend in der Kesselasche eingebunden wird.

Diese Erkenntnisse bilden die Grundlage zur Erfassung der Verteilungspfade des zugegebenen Nanomaterials Titandioxid. Auf Basis einer vorhandenen Bilanzierung der Massenströme und der Zusammensetzung des Inputmaterials in ZVK Steinhäule wurde eine Massenbilanz für das Element Titan innerhalb der Verbrennungsanlage für die durchgeführten Messkampagnen erstellt.

Tabelle 18 fasst die für die Auswertung herangezogenen Daten der Massenströme zusammen.

Tab. 18: In- und Outputströme des ZVK Neu-Ulm

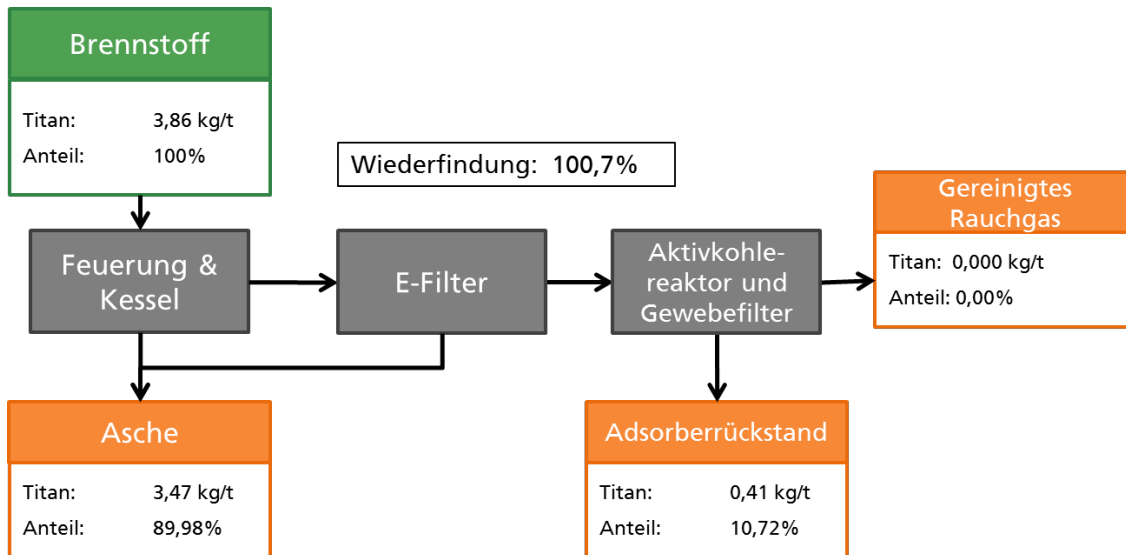
| Inputstrom | Massenanteile pro Tonne Klärschlamm TS |
|---------------------------------|---|
| + Input Klärschlamm | 100 Ma.-% |
| + Luft | 563,5 Ma.-% |
| + Additive | 0,5 Ma.-% |
| Outputstrom | |
| - Klärschlammasche | 33,3 Ma.-% |
| - Adsorberrückstand | 0,4 Ma.-% |
| - Abgas (Reingas vor dem Kamin) | 630,2 Ma.-% |

Die angegebenen Werte in Massen-% beziehen sich auf jeweils eine Tonne Klärschlamm Trockensubstanz (t, TS) für den Tag der ersten Referenzmessung. Zur Verbrennung des Klärschlammes muss Luft zugeführt und in der Bilanz als Inputstrom geführt werden. Zudem werden Additive (Aktivkohlekalkgemisch) in der Abgasreinigung eingesetzt. Die Titananalytik wurde am trockenen Rückstand Klärschlammasche und Adsorberrückstand als Output-Ströme durchgeführt. Der Bilanzposten Abgas wird durch die fraktionierte Abgasprobennahme mittels Impaktor direkt vor dem Kamin dargestellt.

Damit erfolgte eine Bilanzierung der Titanmassenströme der beiden Messungen mit Titaneindüsung. Zu beachten ist hierbei, dass in der Bilanz jeweils die Werte der dazugehörigen Referenztage abgezogen wurden, um nur die zugegebene Masse an Titan und die sich daraus ergebenden Erhöhungen der Titanwerte zu bewerten.

In Abbildung 74 ist die Bilanz der ersten Messung mit Titanzugabe dargestellt. Der Großteil des zugegebenen Titans (89,98 %) wurde in der Asche wiedergefunden. Ein geringerer Anteil des Titans (10,72 %) konnte in dem Adsorberrückstand nachgewiesen werden. In dem gereinigten Abgas wurde kein bzw. in der Bilanz vernachlässigbare Menge Titan im Staub gefunden. Die Wiederfindungsrate für Titan betrug 100,7 %.

Abb. 74: Titan-Bilanz der ersten Messkampagne mit Titanzugabe im ZVK Steinhäule.

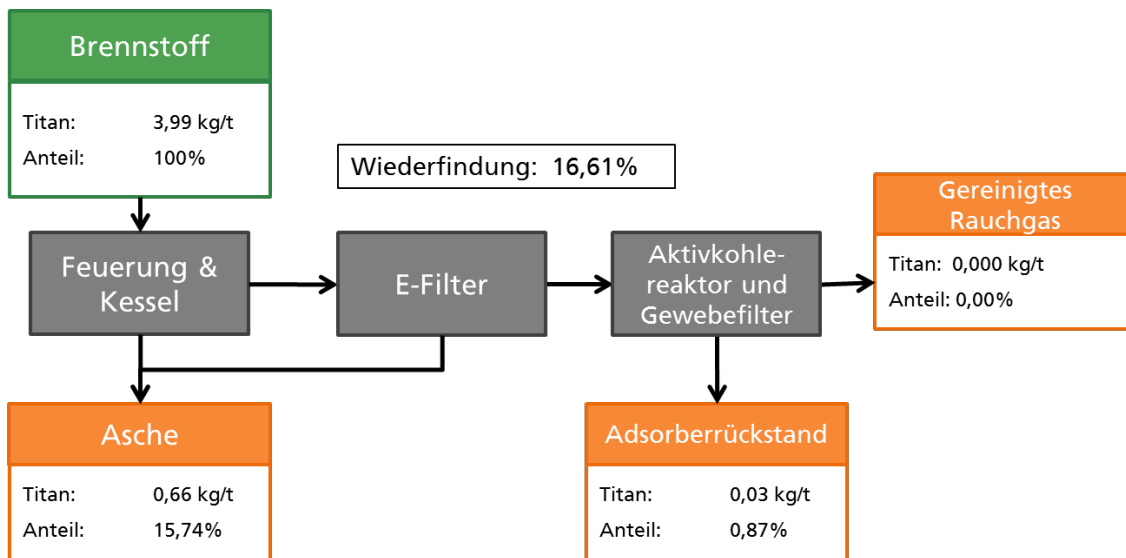


Übersicht der Titan-Bilanz der ersten Messkampagne mit Titanzugabe in der ZVK Steinhäule; Titanwerte aus Referenzmessung sind abgezogen.

In Abbildung 75 ist die Bilanz der zweiten Messung mit Titanzugabe dargestellt. Demnach verblieb das eingesetzte Titan zu 15,74 % in der Asche und zu 0,87 % in m Adsorberrückstand. In dem gereinigten Abgas wurde kein Titan nachgewiesen. Von dem eingesetzten Titan wurden lediglich 16,61 % wiedergefunden. Diese geringe Wiederfindungsrate wird auf das Analyseergebnis der Kesselasche zurückzuführen sein. Die Probenahme am Abwurf des Ascheaustrags an der Wirbelschichtfeuerung ist mit stark schwankenden Aschequalitäten nur bedingt repräsentativ.

Aus den dargestellten Ergebnissen kann die Annahme getroffen werden, dass das eingebrachte Nanomaterial Titandioxid hauptsächlich in den Rückständen der thermischen Verwertung aufkonzentriert wird. Der Großteil des Titans wird in die Klärschlammasche verlagert. Nur ein geringer Anteil findet sich im Adsorberrückstand wieder. Im Reingas und somit für die direkte Freisetzung in die Umwelt ist der Titananteil vernachlässigbar gering. Durch die eingesetzte Abgasreinigung wird eine hohe Staub- und Titanabscheidung gewährleistet. Diese Ergebnisse lassen darauf schließen, dass das Nanomaterial Titandioxid, wie auch der als Hintergrund vorhandene Titangehalt, während der thermischen Verwertung von Klärschlamm in der Klärschlammverbrennung nicht in die gereinigte Abluft gelangen und effektiv durch die Abgasreinigung abgeschieden werden.

Abb. 75: Titan-Bilanz der zweiten Messkampagne mit Titanzugabe im ZVK Steinhäule.



Übersicht der Titan-Bilanz der zweiten Messkampagne mit Titanzugabe in der ZVK Steinhäule; Titanwerte aus Referenzmessung sind abgezogen.

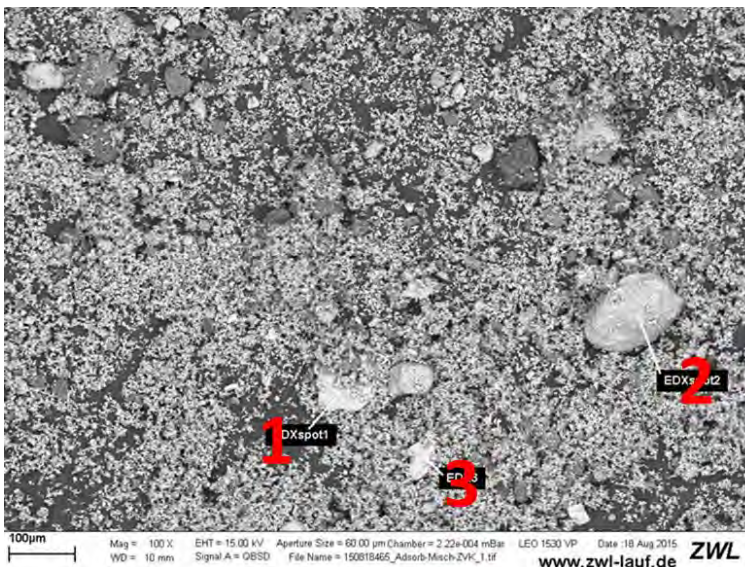
Ergebnisse der Analyse mit REM-EDX

Anhand der Ergebnisse aus den ICP-MS-Analysen war das Vorhandensein von Titan auf bestimmten Filterplatten des Impaktors bekannt. Daraufhin wurden Untersuchungen mit REM und EDX für ausgewählte Staubfilter und den Adsorberrückstand durchgeführt.

Es wurde von agglomerierten Titanpartikeln, welche dem Klärschlamm mit einer Größe des Grundmaterials von ca. 10 nm zugegeben wurde, ausgegangen. Dies konnte durch die REM-Aufnahmen und zugehörigen EDX-Analysen bestätigt werden.

In Abbildung 76 ist beispielhaft die REM-Aufnahme einer Mischprobe von Adsorbens dargestellt.

Abb. 76: REM-EDX-Ergebnisse Adsorberrückstand



REM-EDX-Ergebnisse der Mischprobe vom Adsorbens

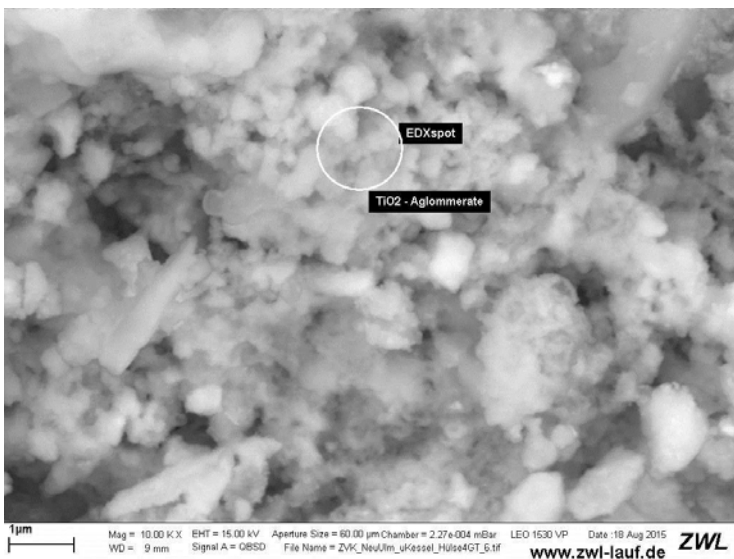
Die auf dem Bild markierten Bereiche wurden gezielt mit dem EDX analysiert und das Vorhandensein von Titanoxid bestätigt (siehe Tabelle 19). Die detektierten hohen Gehalte an Siliziumoxid sind eine Folge des als Bettmaterial in der Wirbelschicht eingesetzten und ausgetragenen Quarzsandes aus der Feuerung.

Tab. 19: EDX-Analysespektrum der in Abbildung 76 dargestellten Messpunkte, Werte in Atomprozent

| Spektrum | Na ₂ O | MgO | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | K ₂ O | CaO | TiO ₂ | Fe ₂ O ₃ |
|----------|-------------------|--------|--------------------------------|------------------|------------------|--------|------------------|--------------------------------|
| Punkt 1 | 0,27 | 2,29 | 31,26 | 48,60 | 9,56 | 1,15 | 0,65 | 6,21 |
| Punkt 2 | 0,33 | 4,23 | 22,78 | 60,11 | 7,54 | 1,53 | 0,60 | 2,89 |
| Punkt 3 | 0,0010 | 0,0092 | 0,1245 | 0,1687 | 0,0698 | 0,0074 | 0,0033 | 0,0373 |

Abbildung 77 zeigt die TiO₂-Agglomerate von der Gesamtstaubmessung nach dem Kessel. Dies bestätigt, dass Titan an Feststoffe bindet und nicht frei liegt.

Abb. 77: REM-EDX-Ergebnisse der Gesamtstaubmessung



REM-EDX-Ergebnisse der Gesamtstaubmessung nach dem Kessel

Die Ergebnisse der REM/EDX-Analyse der Impaktorfilterplatten bestätigen, dass das dem Klärschlamm zugegebene Titanoxid teilweise in den Abgasweg übergetreten ist. In welcher Form das Titan auf den einzelnen Folien vorliegt, lässt sich aus den Aufnahmen und Analysen nicht eindeutig erschließen. Es besteht also die Möglichkeit, dass das Titan in nanoskaliger, in makroskaliger oder auch in beiden Formen gleichzeitig emittiert worden ist. Die ICP-MS-Analysen der einzelnen Impaktorstufen zeigen, dass das Titan in einem breiten Spektrum der Partikelgrößenverteilung des Staubes vorhanden ist.

6.8.6 Schlussfolgerungen aus der Messkampagne in der ZVK Steinhäule

Auch die Messungen in der ZVK Neu-Ulm liefern keinen Hinweis darauf, dass nanoTiO₂-Partikel in signifikanten Mengen ins Abgas übergehen bzw. über das Abgas emittiert werden. Bei den Messungen ging die Ti-Konzentration entlang des Abgasweges weiter zurück, was bestätigt, dass in den Filteranlagen eine sehr gute Abscheidung erfolgt. Dahingegen ist mit einer Anreicherung bzw. einem Verbleib des Titans in der Asche, insbesondere der Rostasche zu rechnen.

7 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Im Rahmen des Projektes wurden Verbrennungsversuche in Kleinf Feuerungsanlagen und Messungen in je einer realen Abfall- und Klärschlammverbrennungsanlage durchgeführt, um das Verhalten von nanomaterialhaltigen Abfällen bei der Verbrennung systematisch zu untersuchen. Es wurde der gesamte Weg vom Abfallstoff über Verbrennung, Filterung des Abgases bis hin zu einer möglichen Freisetzung in die Umwelt betrachtet. Aus den Experimenten sollten letztendlich die Verteilungspfade der untersuchten Nanomaterialien in Schlacke und Flugstaub, sowie im Abgas nach den Filteranlagen ermittelt und soweit realisierbar quantifiziert werden.

Als Modellsubstanz wurde nanopartikuläres Titandioxid gewählt. Gründe für die Wahl waren das hohe Aufkommen in Konsumgütern und somit der zunehmende Anfall in Abfallverbrennungs- und Kläranlagen am Ende des Lebensweges der Produkte. Weitere Vorteile von Nanotitandioxid hinsichtlich der Versuchsbedingungen sind der hohe Schmelzpunkt (ca. 1855 °C) sowie das chemisch stabile und inerte Verhalten von Titandioxid. Dies ermöglicht eine vollständige Erfassung der Verteilungspfade in den Verbrennungsanlagen. Es wurden die Brennstoffe als Referenz und mit angereichertem Nanomaterial, die anfallenden Aschen sowie die Staubbilddung im Roh- und Reingas mit gravimetrischer Gesamtstaubmessung und mit Kaskadenimpaktoren zur Messung der Partikelverteilung analysiert.

Bei Fraunhofer UMSICHT wurden die Verbrennungsversuche im Technikumsmaßstab mit gezielter Aufgabe von nanoTiO₂ in einer Rostfeuerung mit 100 kW Feuerungswärmeleistung durchgeführt. Als Grundbrennstoff kamen Holz- und Rapspresskuchenpellets zum Einsatz. Zur Einbringung des Nanomaterials mit dem Brennstoff in die Feuerung sind hinsichtlich der nachfolgenden Versuchskampagnen an realen Verbrennungsanlagen für Abfall und Klärschlamm drei verschiedene Varianten untersucht worden - die Aufbringung des Nanotitandioxid in Form einer wässrigen Titandioxid-Suspension auf Holzpellets, die Einpelletierung der Titandioxid-Suspension in Pellets sowie die Vermischung von Titandioxid versetztem Kunststoffgranulat (Masterbatch) mit Holzpellets. Die Erfahrungen zeigen, dass die Einbringung des Nanomaterials nur einen begrenzten Einfluss auf die Freisetzung beim Verbrennungsprozess hatte. Die Handhabung der Nanomaterialzugabe zum Brennstoff ist bei der oberflächlichen Aufbringung in Form einer Suspension aber wesentlich einfacher, auch im Hinblick auf die benötigten Inputmengen für die Versuche in den Großanlagen zur Abfall- und Klärschlammverbrennung zu favorisieren. Weiterhin hat die Verdoppelung des TiO₂-Gehalts im Brennstoff von 5.000 mg/kg auf 10.000 mg/kg keine analoge Erhöhung der detektierten Titangehalte der impaktierten Proben hervorgerufen. Unter Berücksichtigung der Mess- und Analytiktoleranzen zeigen die Versuchsergebnisse, dass über 98 % des wiedergefundenen Titans in der Rostasche verbleiben und nur ein Anteil von unter 2 % mit dem Abgas ausgetragen werden.

Die Messkampagnen im GKS Schweinfurt wurden an einer von drei Verbrennungslinien mit SNCR-Entstickung und den nachgeschalteten Komponenten Multizyklon, Sprühtrockner, Gewebefilter und Wäscher durchgeführt. Das Nanomaterial Titandioxid wurde durch die Eindüsung einer Titandioxid-Suspension auf den Brennstoff über die vorhandene Löschwassereindüsung in den Aufgabetrichter der Verbrennungslinie aufgebracht. Es wurde eine 50 %-ige Titandioxid-Suspension verwendet, welche mit Polyacrylat stabilisiert und durch die geringe Viskosität leicht pumpfähig und über Düsen einsprühbar ist. Die Impaktormessungen erfolgten an Messpunkten direkt nach Austritt aus dem Kessel, nach Austritt aus dem Zyklon, nach dem Sprühabsorber, nach Austritt aus dem Gewebefilter und direkt vor dem Eintritt des Abgases in den Kamin.

Parallel zu den Impaktormessungen wurden die Gesamtstaubmengen im Abgas gravimetrisch gemessen sowie Feststoffproben aus der Rostasche, den Aschen aus den Kesselzügen, den Rückständen aus dem Sprühabsorber und der Asche aus dem Gewebefilter genommen.

Mit den Ergebnissen der Staubkonzentrationsmessungen konnte eine effektive Reduzierung der Staubkonzentration durch die vorhandenen Abgasreinigungseinrichtungen ca. 588 (mit TiO₂-Eindüsung 622 bzw. 555 mg/m³ i.N.,tr.) bis ca. 850 mg/m³ i.N.,tr. (bei der Referenzmessung 1072 bzw. 629 mg/m³ i.N.,tr.) auf 0,4-0,5 mg/m³ i.N., trockenes Abgas realisiert werden. Betrachtet man den Verlauf der Titankonzentrationen des Staubes entlang des Abgasweges war das gleiche Profil analog der Staubreduzierung zu erkennen. Die Titangehalte im Abgas wurden in Kombination mit dem Staubgehalt effektiv im Abgas reduziert. Die Abgasmessung direkt vor dem Kamin ergab bei Referenz- und Titanmessung eine ähnliche minimale Titankonzentration von ca. 5-6 µg/m³ i.N. Das detektierte Titan der untersten drei Impaktorstufen mit einer Trennkorngröße kleiner 100 nm betrug bei der Referenzmessung zwischen 0,5 und 1,5 µg/m³ i.N. und für die Messung mit TiO₂-Eindüsung 0,6 und 0,8 µg/m³ i.N. Wird der Anteil an Titan kleiner 100 nm vor Kamin ins Verhältnis zu dem jeweiligen Gesamtstaub gesetzt, ergibt sich für die Referenzmessung ein Anteil von 0,1 % und 0,3 % und für die Messung mit TiO₂-Eindüsung ein Anteil von 0,1 % und 0,2 %. Das Nanomaterial konnte somit massenmäßig effektiv in der MVA abgeschieden werden. Weiterhin zeigten die Ergebnisse, dass das eingebrachte Nanomaterial Titandioxid hauptsächlich in den Rückständen der thermischen Verwertung aufkonzentriert wurde. Der Großteil des Titans wurden in die Rostschlacke verlagert. Nur ein geringer Anteil fand sich in den Flugascheprobe wieder. Der Anteil in den Abgasreinigungsprodukten war sehr gering. Im Reingas war der Titananteil vernachlässigbar gering, so dass davon ausgegangen werden kann, dass es durch die Verbrennung von nanomaterialhaltigem Abfall nicht zu vermehrtem Titaneintrag in die Umwelt kommt. Die Wiederfindung des eingesetzten Titans war mit ca. 97 Ma.-% im Mittel sehr hoch, wobei die Rate beim ersten Versuch bilanziell bei 125 Ma.-% und beim zweiten Versuch bei 72 Ma.-% lag. Gemeinsam haben die beiden Versuche, dass der überwiegende Anteil der Wiederfindung sich auf die festen Rückstände beschränkt. Durch die eingesetzte Abgasreinigung, vor allem den Gewebefilter, wird eine hohe Staub- und Titanabscheidung gewährleistet.

An der Klärschlammverbrennungsanlage in der ZVK Neu-Ulm wurden nach Vorversuchen zwei Messkampagnen durchgeführt. Die Verbrennungsanlage besteht aus einem Wirbelschichtofen mit SNCR-Entstickung und der Abgasreinigungsstrecke mit Elektrofilter, zweistufigem Abgaswäscher und Gewebefilter. Bei den Versuchen wurde eine wässrige TiO₂-Suspension verwendet unmittelbar vor den Feststoffpumpen eingesprüht, die den Klärschlamm in den Feuerraum fördern. Die Staubmessungen gravimetrisch und mit Impaktor erfolgten nach Kessel, nach Elektrofilter und vor Kamin. Feststoffproben wurden vom getrockneten Klärschlamm, von den Aschen aus Elektro- und Gewebefilter, vom Absorberrückstand sowie aus dem Waschwasser des Wäschers entnommen und analysiert.

Der Vergleich der Messergebnisse von Referenzmessung und Messung mit Eindüsung von TiO₂-Suspension zeigt prinzipiell keine Erhöhung der Titankonzentration in den Stäuben. Der Gesamtstaubgehalt im Abgas nach Kessel, der in Wirbelschichtfeuerungen relativ stark schwanken kann, betrug ca. 58.315 mg/m³ i.N. bei der Referenzmessung und mit Eindüsung von TiO₂ ca. 19.311 mg/m³ i.N. Der darin enthaltene Titananteil betrug dabei 1,76 Ma.-% bzw. 2,24 Ma.-%. Mit dem Elektrofilter wurde bereits eine Reduzierung des Staubgehaltes auf ca. 5 mg/m³ i.N. bis 14 mg/m³ i.N. bei etwas niedrigeren Titangehalten realisiert. Im Abgas vor Kamin

wurden Staubkonzentrationen von ca. $0,3 \text{ mg/m}^3$ i.N. bzw. $0,7 \text{ mg/m}^3$ i.N. gemessen. Die Titankonzentration betrug hier nur noch zwischen ca. $0,004 \text{ mg/m}^3$ i.N. bis $0,03 \text{ mg/m}^3$ i.N. Diese Werte belegen die Effektivität der installierten Abgasreinigung zur Staub- einschließlich Titanemissionsreduzierung. Auch bei der Klärschlammverbrennung zeigt sich, dass der überwiegende Anteil des wiedergefunden Nanomaterials in die festen Rückstände Kesselasche und Adsorberrückstand eingebunden sind. Gemessen an der gesamten wiedergefunden Titanmenge lag der Anteil im Abgas bei deutlich unter 1 Ma.-%.

Die im Rahmen des Projekts betrachteten Verbrennungs- und Abgasreinigungsanlagen entsprechen dem Stand der Technik. Die Erkenntnisse aus den Versuchen können nicht auf Anlagen mit niedrigeren Standards übertragen werden.

8 Ausblick

Die Untersuchungen im Rahmen des UFOPLAN-Projektes haben gezeigt, dass der überwiegende Anteil des aufgegebenen NanoTiO₂ in den Feststoff-Rückständen der Verbrennungsanlagen verbleibt. Der Großteil ist dabei in der Rostschlacke der Müllverbrennung bzw. in der Asche der Klärschlamm-Wirbelschichtfeuerung verblieben. Die festen Rückstände der Abgasreinigung - Zyklonasche, Gewebefilterrückstände etc. haben ebenfalls einen nennenswerten Anstieg der Ti-Konzentration zu verzeichnen. Dementsprechend leiten sich daraus die Fragen ab, in welcher Form das Titan in den jeweiligen Feststoffen vorliegt und ob Emissionen bei der weiteren Handhabung zu erwarten sind. Beispielsweise werden die Aschen und Filterstäube als Kiesersatzstoff im Bergbau eingesetzt. Erste orientierende REM/EDX-Aufnahmen legen die Vermutung nahe, dass die aufgegebenen Nanopartikel in den Filterrückständen und der Asche zum Teil bereits in agglomerierten Zuständen vorliegen. Zur Bestimmung des Gefüges und der Partikelgrößen sind jedoch weiterführende Untersuchungen notwendig, um diese Fragestellung gezielt zu bearbeiten und belastbare Ergebnisse zu generieren.

Bezüglich der Emissionen aus den festen Rückständen ergeben sich Fragen bei der weiteren Handhabung dieser Stoffe. Zu klären ist hier die Frage, ob bei der Weiterverarbeitung zum Beispiel der Aschen im Straßen- oder Deponiebau Emissionen über Auswaschungen stattfinden können. Erste orientierende Untersuchungen zum Thema Eluatverhalten bei den Rückständen von Abfallverbrennungsanlagen wurden bereits von Fraunhofer UMSICHT durchgeführt. Das Verhalten ist jedoch noch detailliert zu untersuchen, um zum Verhalten der Reststofffraktionen fundierte Antworten geben zu können.

Die Ergebnisse des abgeschlossenen UFOPLAN-Projekts werden mit dem bis Mitte 2016 laufenden Projektes „NanoEmissionen - Untersuchung des Emissionsverhaltens von Nanopartikeln bei der Abfallverbrennung“ abgeglichen und die erarbeiteten Aussagen nach Möglichkeit verifiziert. Im Projekt NanoEmissionen werden neben Untersuchungen im Technikumsmaßstab auch Versuche an einer Abfallverbrennungsanlage mit nanoskalärem Bariumsulfat durchgeführt. Des Weiteren werden die reaktionskinetischen Abläufe von Nanopartikeln experimentell bestimmt und somit die verschiedenen Abscheidemechanismen aus dem Abgas vertieft untersucht. Abschließend wird die toxikologische Wirkung von Nanopartikeln auf den Organismen durch Laborversuche getestet.

9 Quellenverzeichnis

- BMU (2011): Verantwortlicher Umgang mit Nanotechnologien - Bericht und Empfehlungen der NanoKommission 2011.
- Buffat, Ph. & Borel, J.-P. (1976): Size effect on the melting temperature of gold particles. *Physical Review A*. Volume 13, Number 6, S. 2287-2298.
- Bundesministerium für Bildung und Forschung BMBF (2013): nano.DE-Report 2013 Status Quo der Nanotechnologie in Deutschland. Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) (Hrsg.).
- Dekati Ltd. (2010): Datenblatt des 13-stufigen Kaskadenimpactors DLPI (Dekati® Low Pressure Impactor). Dekati Ltd., Finland, 2010.
- Donauer J. et al. (2012): Einsatz und Risiken: Nanopartikel in Konsumgütern. *Biol. Unserer Zeit* 6. S. 396-404.
- GKS (2011): GKS-Ti-Bilanz-Istzustand-2011. Interner Bericht vom GKS Schweinfurt. Schweinfurt: GKS.
- Greßler, S. et al. (2008): Nanopartikel und nanostrukturierte Materialien in der Lebensmittelindustrie. *Nanotrust Dossiers*. Nr. 004.
- Greßler, S. et al. (2009): Nanotechnologie in Kosmetika. *Nanotrust Dossiers*. Nr. 008.
- Greßler, S. et al. (2009): Nano-Konsumprodukte in Österreich. *Nanotrust Dossiers*. Nr. 009.
- Greßler, S. et al. (2010): Nano-Textilien. *Nanotrust Dossiers*. Nr. 015.
- Hendren, C. O. et al. (2011): Estimating Production Data for Five Engineered Nanomaterials as a Basis for Exposure Assessment. *Environmental Science&Technology* 45, S. 2562-2569.
- Huntsman (2015): Sicherheitsdatenblatt. Hombikat UV 100. Abgerufen am 15.01.2016: www.sachtleben.de/fileadmin/safety_data_sheets/hombikat_uv_100_de.pdf.
- Keller et al. (2013): Global life cycle releases of engineered nanomaterials, *J Nanopart Res*, 15:1692.
- Kuhlbusch T. et al. (2010): Emission von Nanopartikeln aus ausgewählten Produkten in ihrem Lebenszyklus. *Umweltbundesamt - Texte* 52/2010.
- Lang, J. & Meyer-Plath, A. (2012): Charakterisierung von nanoskaligen Eigenschaften chemischer Stoffe als Grundlage für die Regulierung im Rahmen der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 (REACH). Dortmund/Berlin/Dresden: Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin.
- Li, W. et al.-(2004): Size dependence of thermal stability of Ti O 2 nanoparticles. *Journal of Applied Physics*. Volume 96, Number 11, S. 6663-6668.
- Maier, M. et al. (2012): Verhalten von Nanomaterialien in Kläranlagen. *Mitteilungen der Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie*, 18. Jahrg. 2012/Nr. 3, S. 62-65.
- Mueller, N.C. et al. (2012): Modeling the flows of engineered nanomaterials during waste handling. *Environmental Science: Processes&Impacts*, 2013, 15, S. 251-259.
- Musee, N.: Nanowastes and the environment: Potential new waste management paradigm. *Environmental International* 37 (2011), S. 112-128.
- DaNa (2015): DaNa Informationen zu Nanomaterialien und Nano-Sicherheitsforschung, Abgerufen am 15.11.2015 von www.nanopartikel.info/nanoinfo/materialien/titandioxid/materialinfo-titandioxid

- Nanotech, Hessen. (kein Datum). Definition Nanomaterial: Informationsplattform Nanosicherheit. Abgerufen am 10. Januar 2013 von www.nano-sicherheit.de/dynasite.cfm?dsmid=10902
- National Nanotechnology Initiative USA (2012). *Blog: Nanopaprika.eu - The International NanoScience Community*. Abgerufen am 11. Januar 2013 von Nanopaprika.eu: www.nanopaprika.eu/profiles/blogs/munich-in-may-safe-management-of-nanowaste.
- Piccinno, F. et al. (2012): Industrial production quantities and uses of ten engineered nanomaterials in Europe and the world. *J of Nanopart Res* 14, S. 1-11.
- Reihlen, A. & Jepsen, D. (2015): NanoDialog der Bundesregierung. Nanotechnologien und Abfall. Bericht des BMUB. Januar 2015. Hamburg: Ökopol GmbH. Abgerufen am 18.01.2015: www.oekopol.de/wp-content/uploads/05_FD3_Nanomaterialien_und_Abfall_Bericht_bf.pdf
- Roes, L. et al. (2012): Preliminary evaluation of risks related to waste incineration of polymer nanocomposites. *Science of the Total Environment* 417-418, S. 76-78.
- Statistisches Bundesamt (2012): Homepage DESTATIS, Abfallwirtschaft. Abgerufen am 05.06.2013: www.destatis.de/DE/ZahlenFakten/GesamtwirtschaftUmwelt/Umwelt/UmweltstatistischeErhebungen/Abfallwirtschaft/Abfallwirtschaft.html.
- Statistisches Bundesamt (2015): Abwasser und Klärschlamm in Deutschland - statistische Betrachtungen. DWA-Arbeitsgruppe KEK-1.2 Statistik. Nachdruck aus der Zeitschrift *Korrespondenz Abwasser, Abfall* - 2014 (61) Nr. 12, 2015 (62) Nr. 1. Abgerufen am 28.11.2015: www.destatis.de/DE/Publikationen/Thematisch/UmweltstatistischeErhebungen/Wasserwirtschaft/AbwasserKlaerschlamm5322102159004.pdf?__blob=publicationFile.
- Walser, T. et al. (2012): Persistence of engineered nanoparticles in a municipal solid-waste incineration plant. *Nature Nanotechnology* 7, S. 520-524.
- WoodrowWilsonCenter (2011): Homepage Nanotechproject. Abgerufen am 08.10.2011: www.nanotechproject.org.
- Winkler, J. (2003): Titandioxid. In: *Die Technologie des Beschichtens*, Hrsg.: Zorll, U. Hannover: Vincentz Network.

