

Jörgen Kolar

Stickstoffoxide und Luftreinhaltung

Grundlagen, Emissionen, Transmission,
Immissionen, Wirkungen

Mit 67 Abbildungen und 102 Tabellen

Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York
London Paris Tokyo Hong Kong 1990

Inhaltsverzeichnis

1	Chemisch-physikalischer Überblick über die Stickstoffoxide als luftverunreinigende Stoffe	1
1.1	Definition, Anzahl und Einteilung luftverunreinigender Stoffe	1
1.1.1	Definitionen und Erläuterungen	1
1.1.2	Anzahl luftverunreinigender Stoffe	1
1.1.3	Einteilungsprinzipien für luftverunreinigende Stoffe	2
1.2	Oxide des Stickstoffs im Überblick	4
1.3	Distickstoffoxid (N_2O)	6
1.3.1	Entstehung	6
1.3.2	Eigenschaften	7
1.3.3	N_2O -Gehalt der Troposphäre	8
1.4	Stickstoffmonoxid (NO)	9
1.5	Stickstoffdioxid (NO_2) und Distickstofftetroxid (N_2O_4)	9
1.5.1	Entstehung des Stickstoffdioxids	9
1.5.2	Eigenschaften des Stickstoffdioxids	12
1.5.3	Gleichgewicht mit Distickstofftetroxid	13
1.6	Weitere Stickstoffoxide	14
1.6.1	Distickstofftrioxid (N_2O_3)	14
1.6.2	Distickstoffpentoxid (N_2O_5)	15
1.6.3	Stickstofftrioxid (NO_3)	16
1.7	Literatur	16
1.8	Formelzeichen	18
2	Entstehung der Stickstoffoxide in Verbrennungsprozessen	19
2.1	Übersicht zu den Bildungsmechanismen für Stickstoffmonoxid	19
2.2	Entstehung des Stickstoffmonoxids aus dem Stickstoff der Brennstoffe	20
2.2.1	Grundsätzliches zum Brennstoff-NO	20
2.2.2	Stickstoffgehalt und weitere Brennstoffkenngrößen	21
2.2.2.1	Stickstoffgehalt	21
2.2.2.2	Weitere Brennstoffkenngrößen	22
2.2.3	Stickstoffmonoxid-Bildung aus den Flüchtigen Bestandteilen	23
2.2.4	Stickstoffmonoxid-Bildung aus dem Restkok	25
2.2.5	Heterogene Reduktion des Stickstoffoxids	25
2.2.6	Einflußgrößen auf die Umwandlungsrate	26
2.3	Thermisches Stickstoffmonoxid	29
2.3.1	Betrachtung der Bruttoreaktion	29
2.3.2	Zeldovich-Mechanismus	32
2.3.3	Weitere Reaktionsmechanismen	35
2.3.4	Betrachtung der Haupteinflußgrößen	35

X Inhaltsverzeichnis

2.4	Promptes Stickstoffmonoxid	37
2.4.1	Erläuterungen zur Entstehung	37
2.4.2	Einflußgrößen und Bedeutung	38
2.5	Entstehung von Stickstoffdioxid	39
2.5.1	Möglichkeiten der Stickstoffdioxid-Bildung	39
2.5.2	Anhaltswerte für den volumetrischen NO ₂ -Anteil	40
2.6	Wechselwirkung der Stickstoffoxide mit den Schwefeloxiden	41
2.7	Literatur	41
2.8	Formelzeichen	44
3	Emissionen und Emissionsgrenzwerte der Feuerungen und stationären Gasturbinen	45
3.1	Grundsätzliches zur Emission	45
3.1.1	Erläuterungen zum Begriff „Emission“	45
3.1.2	Ermittlung des Emissionsmassenstromes	45
3.1.3	Definition und Ermittlung der Emissionskonzentrationen	46
3.1.4	Definition und Ermittlung der Emissionsfaktoren	47
3.1.5	Grundsätzliches zum internationalen Vergleich von Emissionsbegrenzungen	48
3.2	Verbrennung von gasförmigen Brennstoffen	49
3.2.1	Wichtige Einflußgrößen auf die NO _x -Emission	49
3.2.2	Größe der Emissionen	52
3.2.3	Entwicklung und Stand bundesdeutscher Emissionsbegrenzungen	54
3.2.4	Entwicklung und Stand der Emissionsbeschränkungen in anderen Staaten	55
3.3	Verbrennung von flüssigen Brennstoffen	57
3.3.1	Emissionen bei der Verbrennung von Heizöl EL	57
3.3.2	Bedeutung und Emissionen der Feuerungen für schweres Heizöl	58
3.3.3	Grenz- und Richtwerte für flüssige Brennstoffe	60
3.4	Verbrennung von Kohlen	62
3.4.1	Emissionen und Grenzwerte der Schmelzfeuerungen	62
3.4.2	Emissionen der Trockenfeuerungen für Steinkohle	63
3.4.3	Zusammenstellung nationaler Grenzwerte	64
3.4.4	Trockenfeuerungen für Braunkohle	66
3.4.5	Mechanische Rostfeuerungen	67
3.4.6	Handbeschickte Rostfeuerungen	68
3.5	Feuerungen für Holz und kommunalen Müll	69
3.5.1	Emissionen und Grenzwerte der Holzfeuerungen	69
3.5.2	Bedeutung und Emissionen der Müllfeuerungen	70
3.5.3	Grenzwerte für Müllfeuerungen	71
3.6	Wirbelschichtfeuerungen	71
3.6.1	Systeme von Wirbelschichtfeuerungen	71
3.6.2	Emissionen atmosphärischer Wirbelschichtfeuerungen	73
3.6.3	Emissionsgrenzwerte	73
3.7	Stationäre Gasturbinen	74
3.7.1	Bedeutung und Emissionen	74
3.7.2	Amerikanische und bundesdeutsche Grenzwerte	75
3.8	Literatur	75
3.9	Formelzeichen	79
4	Emissionen und Emissionsgrenzwerte der Verbrennungsmotoren	80
4.1	Grundsätzliches zur Emission mobiler Anlagen	80
4.1.1	Emissionsmaße für mobile Anlagen	80

4.1.2	Notwendigkeit von Fahrtests	81
4.1.3	Beispiele internationaler Fahrzyklen für Pkw	82
4.1.4	Bundesdeutsche Fahrzyklen	86
4.1.5	Fahrzyklen für Nutzfahrzeuge mit Dieselmotor	90
4.1.6	Ermittlung der Quellstärken des Kraftfahrzeugverkehrs	91
4.2	Ottomotoren in Pkw, Kombi und leichten Nutzfahrzeugen	92
4.2.1	Einflußgrößen auf die Emissionen der Ottomotoren	92
4.2.2	Mittlere Emissionen bundesdeutscher Pkw	96
4.2.3	Mittlere regionale und nationale Emissionsfaktoren	99
4.2.4	Entwicklung der Emissionsgrenzwerte für Pkw	101
4.3	Mobile Dieselmotoren (schwere Nutzfahrzeuge)	102
4.3.1	Bedeutung der Dieselmotoren im Straßenverkehr	102
4.3.2	Einflußgrößen bei Dieselmotoren	103
4.3.3	Emissionen bundesdeutscher Kraftfahrzeuge	106
4.3.4	Mittlere regionale und nationale Emissionsfaktoren	109
4.3.5	Entwicklung der Emissionsgrenzwerte	109
4.3.6	Vergleich zwischen Otto- und Dieselmotor im Pkw	111
4.4	Stationäre Verbrennungsmotoren	112
4.4.1	Anwendungsbereiche	112
4.4.2	Anhaltswerte für die Emissionen	112
4.4.3	Bundesdeutsche und ausländische Grenzwerte	113
4.5	Literatur	114
4.6	Formelzeichen	117
5	Maßnahmen zur Senkung der Emissionen	118
5.1	Überblick zu den emissionsmindernden Maßnahmen	118
5.2	Primärmaßnahmen	119
5.2.1	Grundsätzliches zu den Primärmaßnahmen	119
5.2.2	Minderung des Sauerstoffangebots	121
5.2.2.1	Nahstöchiometrische Verbrennung	121
5.2.2.2	Gestufte Luftzufuhr	121
5.2.2.3	Luftstufung bei Verbrennungsmotoren	124
5.2.3	Senkung der Verbrennungstemperatur insbesondere durch äußere Kühlung	124
5.2.3.1	Verminderung der Feuerraumbelastung	124
5.2.3.2	Oberflächenverbrennung und katalytische Verbrennung	125
5.2.4	Senkung der Verbrennungstemperatur durch innere Flammenkühlung	125
5.2.4.1	Überstöchiometrische Verbrennung (Magerkonzept)	125
5.2.4.2	Äußere und innere Abgasrezirkulation	126
5.2.4.3	Zufuhr von Wasser oder Dampf	127
5.2.5	Gestufte Brennstoffzufuhr	128
5.2.6	NO _x -arme Brenner für Feuerungen	129
5.2.7	Kombination der Primärmaßnahmen bei Feuerungen	130
5.3	Grundsätzliches zu den Abgasreinigungsanlagen (Sekundärmaßnahmen, Abgasnachbehandlung)	133
5.3.1	Anforderungen an Abgasreinigungsanlagen	133
5.3.2	Verfahrensprinzipien zur NO _x -Abscheidung	134
5.3.3	Vielfalt und Auswahl der Verfahren	136
5.3.4	Grundsätzliches zur Katalyse	136
5.3.4.1	Definition und Aufbau eines Katalysators	136
5.3.4.2	Technische Katalysator-Kenngrößen	137
5.3.4.3	Katalysatorarten und Anforderungen	138
5.4	Trockene selektive Reduktion	140
5.4.1	Chemismus der selektiven Reduktion	140

5.4.2	Selektive nichtkatalytische (thermische) Reduktion (SNR-Verfahren)	142
5.4.3	Katalysatoren für die selektive katalytische Reduktion (SCR-Verfahren)	143
5.4.3.1	Schwermetalloxid-Katalysatoren	143
5.4.3.2	Zeolithe	146
5.4.3.3	Eisenoxid-Chromoxid-Katalysatoren	146
5.4.3.4	Aktivkokse	147
5.4.3.5	Einflußgrößen auf den Abscheidegrad	148
5.4.4	Abgasseitige Anordnung des Katalysators	150
5.4.5	Konstruktive Gestaltung der DENOX-Reaktoren	152
5.4.6	Entwicklungsstand des SCR-Verfahrens	154
5.4.7	SCR-Verfahren für Verbrennungsmotoren	156
5.5	Trockene nichtselektive katalytische Reduktion	157
5.5.1	Terminologie der Pkw-Abgasreinigungssysteme	157
5.5.2	Chemismus der nichtselektiven Reduktion	158
5.5.3	Aufbau und Zusammensetzung des Katalysators	160
5.5.4	Bestandteile des Abgasreinigungssystems	162
5.5.5	NCR-Verfahren bei stationären Anlagen	163
5.6	Übersicht zu den Simultanverfahren	164
5.6.1	Erläuterungen zum Begriff „simultan“	164
5.6.2	Trockene und halbtrockene Simultanverfahren	164
5.6.3	Nasse Simultanverfahren	165
5.7	Literatur	166
5.8	Formelzeichen	171
6	Gebietsbezogene jährliche Emissionen	172
6.1	Biogene Emissionen	172
6.1.1	Überblick zu den globalen Emissionen	172
6.1.2	Entstehung durch elektrische Entladungen	172
6.1.3	Freisetzung aus Böden	174
6.1.4	Diffusion aus der Stratosphäre	174
6.1.5	Gemischt biogene/anthropogene Emissionen	175
6.1.6	Biogene Emissionen anderer Gebiete	176
6.1.7	Zusammenfassung	176
6.2	Grundsätzliches zur Ermittlung anthropogener Emissionen	178
6.2.1	Einteilung der anthropogenen Emissionen	178
6.2.2	Methoden zur Ermittlung der Emissionen	179
6.2.3	Bedeutung der Emissionsfaktoren (Schätzgenauigkeit)	180
6.3	Globale und großräumige anthropogene Emissionen	181
6.3.1	Globale anthropogene Emissionen	181
6.3.2	Emissionen der USA	182
6.3.3	Emissionen Japans	184
6.3.4	Europäische Emissionen	185
6.4	Anthropogene Emissionen der Bundesrepublik Deutschland	186
6.4.1	Derzeitige Größe und Aufteilung	186
6.4.2	Bisherige und zukünftige Entwicklung in der Bundesrepublik	187
6.4.3	Emissionen der deutschen Bundesländer	190
6.4.4	Emissionen der Belastungsgebiete und Ballungsräume	191
6.5	Anthropogene Emissionen einiger EG-Staaten	192
6.6	Anthropogene Emissionen einiger Comecon-Staaten	194
6.7	Anthropogene Emissionen Österreichs, Schwedens und der Schweiz	195
6.8	Gegenüberstellung nationaler Emissionen	196
6.9	Literatur	197

7	Betrachtung einiger Vorgänge der Transmission	201
7.1	Erläuterung des Begriffs „Transmission“	201
7.2	Advektion und Austausch (Ausbreitungstheorie)	202
7.2.1	Klassische Ausbreitungstheorie	202
7.2.2	Ermittlung von Schornsteinmindesthöhen	203
7.2.3	Immissionsprognose	204
7.3	Chemische Umwandlungen	205
7.3.1	Einige grundlegende Hinweise	205
7.3.2	Oxidationsreaktionen für Stickstoffmonoxid	206
7.3.3	Stickstoffmonoxid-Oxidation in Abgasfahnen (erweiterte Ausbreitungstheorie)	208
7.3.4	Anteil des Stickstoffdioxids an den Stickstoffoxiden in Bodennähe	209
7.3.5	Entstehung weiterer Folgeprodukte	210
7.4	Trockene Deposition	213
7.4.1	Erläuterung theoretischer Grundlagen	213
7.4.2	Depositionsgeschwindigkeit und ihre Einflußgrößen	214
7.4.3	Anhaltswerte für die Depositionsgeschwindigkeit	215
7.4.4	Größe der trockenen Deposition	217
7.5	Nasse Deposition	219
7.5.1	Grundsätzliche Erläuterungen	219
7.5.2	Quantitative Beschreibung	220
7.5.3	Acidität des meteorologischen Niederschlags (Saurer Regen)	221
7.5.4	Umfang der nassen Nitrat-Deposition	222
7.6	Literatur	223
7.7	Formelzeichen	227
8	Immissionen der natürlichen und belasteten Atmosphäre	228
8.1	Grundsätzliches zur „Immission“	228
8.1.1	Definition des Begriffs „Immission“	228
8.1.2	Immissionskonzentration als stochastische Variable	230
8.1.3	Kenngrößen der Immissionskonzentration	232
8.1.3.1	Arithmetisches Mittel und erste Immissionskenngroße	232
8.1.3.2	Standardabweichung und zweite Immissionskenngroße	232
8.1.3.3	Einfluß des Meßzeitintervalls auf die Kenngrößen	233
8.2	Abhängigkeit der Immissionskonzentration von wichtigen Einflußgrößen	234
8.2.1	Problemstellung	234
8.2.2	Emissionsseitige Ersatzgrößen	235
8.2.3	Transmissionsseitige Einflußgrößen	236
8.2.4	Austauscharme Wetterlagen	237
8.3	Bedeutung der Markierungsgrößen Raum und Zeit	238
8.3.1	Räumliche und zeitliche Erfassung der Immissionen	238
8.3.2	Räumliche Struktur der Stickstoffoxid-Immissionen	239
8.3.2.1	Flächenmäßige Unterschiede (Inhomogenität)	239
8.3.2.2	Horizontale Entfernungsabhängigkeit	240
8.3.2.3	Höhenabhängigkeit	240
8.3.3	Zeitliche Variabilität der Immissionen	241
8.3.3.1	Betrachtung flächendeckender Immissionsmessungen	241
8.3.3.2	Jahresgang	242
8.3.3.3	Wochengang	242
8.3.3.4	Tagesgang	242
8.4	Angaben zur Größe der Immissionen	243
8.4.1	Immissionen in unbelasteten Gebieten	243
8.4.1.1	Stickstoffdioxid	243

8.4.1.2	Stickstoffmonoxid	244
8.4.2	Stickstoffdioxid-Immissionen in bundesdeutschen Städten	245
8.4.2.1	Ergebnisse der Meßstationen	245
8.4.2.2	Ergebnisse von Pegelmessungen	245
8.4.3	Stickstoffmonoxid-Immissionen in bundesdeutschen Städten	246
8.5	Lufthygienische Beurteilung der Stickstoffdioxid-Immissionen	247
8.6	Bisheriger Trend der Immissionen	248
8.6.1	Reinluftgebiete der Bundesrepublik Deutschland	248
8.6.2	Ballungsräume der Bundesrepublik Deutschland	248
8.6.3	Betrachtung der japanischen Situation	250
8.7	Herkunft der Immissionen	250
8.7.1	Hinweise aus Immissionsmessungen	250
8.7.2	Ermittlung durch Ausbreitungsrechnungen	252
8.8	Literatur	253
8.9	Formelzeichen	257
9	Wirkungen und Grenzwerte	258
9.1	Allgemeine Erläuterungen zu den Wirkungen	258
9.2	Direkte Wirkungen des Stickstoffmonoxids	260
9.3	Direkte Wirkungen des Stickstoffdioxids	260
9.3.1	Wirkungen auf Menschen	260
9.3.2	Wirkungen auf Pflanzen	262
9.3.3	Wirkungen auf Materialien	264
9.3.4	Wirkungen auf die Atmosphäre	265
9.4	Wirkungen der Folgeprodukte der Stickstoffoxide	265
9.4.1	Wirkungen der Oxidantien	265
9.4.1.1	Erläuterungen zum Begriff „Oxidantien“	265
9.4.1.2	Wirkungen des Ozons	266
9.4.1.3	Wirkungen der PANs	268
9.4.2	Wirkungen säurehaltiger Niederschläge	268
9.4.3	Wirkungen auf Böden und Gewässer	269
9.5	Grenzwerte zur Beurteilung der Wirkungen	269
9.5.1	Maximale Arbeitsplatz-Konzentration und Technische Richtkonzentration	269
9.5.2	Maximale Immissionskonzentration der VDI-Richtlinien	270
9.5.3	Immissionswerte der TAL	272
9.5.4	Bundesdeutsche Richtwerte für die Bauleitplanung	274
9.5.5	Japanische Immissionsgrenzwerte	274
9.5.6	Immissionsgrenzwerte der USA	275
9.5.7	Immissionsgrenzwerte europäischer Staaten	275
9.5.8	Immissionsgrenzwerte der Europäischen Gemeinschaft (EG) und der Weltgesundheitsorganisation (WHO)	276
9.5.9	Vergleich der nationalen Immissionsgrenzwerte	277
9.5.10	Auslösekonzentrationen für austauscharme Wetterlagen	278
9.6	Literatur	279
10	Anhang	283
10.1	Literatur zur Emissions- und Immissionsmeßtechnik	283
10.2	Häufig benutzte Abkürzungen	284
10.3	Wichtige Maßeinheiten und Umrechnungen	286
Sachverzeichnis	289	