



Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 5639

**Zusammenhang zwischen
der Kohlenstoffstruktur und
der Bildung organischer
Spurenstoffe auf Flugaschen**

M. Eichberger

Institut für Technische Chemie

November 1995

FORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 5639

**Zusammenhang zwischen der Kohlenstoffstruktur und der Bildung
organischer Spurenstoffe auf Flugaschen**

Markus Eichberger

Institut für Technische Chemie

Von der Fakultät für Chemie der Universität Heidelberg
genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe
1995

**Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor**

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe**

ISSN 0947-8620

www.fzka.de

Zusammenfassung

Zusammenhang zwischen der Kohlenstoffstruktur und den Bildungsraten organischer Spurenstoffe auf Flugaschen

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Neubildung chlororganischer Verbindungen (*de-novo-Synthese*) bei der thermischen Behandlung eines Flugasche-Aktivkohle-Modellsystems. Dieses Modellsystem erlaubt - im Gegensatz zu Untersuchungen an Flugaschen mit Restkohlenstoffgehalten - eine Entkopplung der Charakterisierung des Kohlenstoffs von den Bildungsraten chlororganischer Verbindungen während einer thermischen Behandlung.

Verschiedene Methoden der Charakterisierung von Aktivkohleoberflächen wurden angewandt und deren Resultate diskutiert.

Nicht die Gesamtoberfläche der Aktivkohlen sondern die mit Oberflächenoxiden belegte Oberfläche konnte in Zusammenhang mit den Bildungsraten chlororganischer Verbindungen gebracht werden.

Je höher die Konzentrationen an Oberflächenoxiden auf der Aktivkohle, desto niedriger waren die Bildungsraten chlororganischer Verbindungen während der thermischen Behandlung. Da die Oberflächenoxide in engem Zusammenhang mit der Kohlenstoffoxidation stehen, wird bei Aktivkohlen mit einer hohen Konzentration an Oberflächenoxiden die Reaktion unter *de-novo*-Bedingungen stärker in Richtung Totaloxidation des Kohlenstoffs verschoben.

Abstract

Correlation between the surface structure of carbon and the formation rates of organic compounds on fly ash

This paper deals with the formation of chlorinated organic compounds (*de-novo-synthesis*) during the thermal treatment of a fly ash-activated carbon-model system. In contrast to experiments on fly ash with residual carbon this model system allows for a separation of the characterisation of carbon from the formation rates of chlorinated organic compounds during thermal treatment.

Different methods to characterize the surface of activated carbons were applied and the results were discussed.

Not the total surface area of the activated carbons but the surface area bound to surface oxides were found to be in close correlation to the formation rates of chlorinated compounds.

The higher the concentrations of surface oxides on the activated carbon the lower were the formation rates of chlorinated compounds during thermal treatment. Due to the fact that surface oxides are closely connected with the oxidation of carbon, the reaction of activated carbons with a higher concentration of surface oxides under *de-novo*-conditions is shifted to the total oxidation of carbon.

Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung.....	1
2	Einleitung und Aufgabenstellung.....	3
3	Theoretischer Teil.....	6
3.1	Bildung chlorierter Spurenstoffe auf Müllverbrennungsflugaschen.....	6
3.1.1	De-novo-Synthese von chlorierten Spurenstoffen.....	7
3.1.2	Bildung aus Vorläufersubstanzen ("Precursor").....	10
3.2	Niedertemperaturoxidation des makromolekularen Kohlenstoffs.....	11
3.2.1	Verwendete Materialien.....	11
3.2.2	Katalysierte und nicht katalysierte Niedertemperaturoxidation von makromolekularem Kohlenstoff.....	14
3.2.3	Zusammenhang mit Oberflächenkomplexen.....	16
4	Praktischer Teil.....	19
4.1	Auswahl der Substanzklassen.....	19
4.1.1	Auswahl der chlorierten organischen Spurenstoffe.....	19
4.1.2	Auswahl der Kohlen und der Flugasche.....	20
4.2	Experimenteller Aufbau.....	22
4.3	Reaktionsbedingungen.....	23
4.4	Massenspektrometrische On-line-Messung der Reaktionsprodukte CO und CO₂.....	24
4.5	Analytik.....	27
4.5.1	Schadstoffanalytik auf Flugasche, Adsorberharz und in der Apparatur.....	27
4.5.1.1	Wiederfindungsraten von Chlorbenzolen und Chlorphenolen auf XAD-Harz.....	27
4.5.1.2	Probenaufarbeitung.....	30
4.5.1.3	Gaschromatographische Messung mit massenspektrometrischer Detektion.....	35
4.5.2	Weitere analytische Methoden.....	38
4.5.2.1	Bestimmung des Gesamtkohlenstoffgehalts in Flugaschen (TOC = Total Organic Carbon).....	38

4.5.2.2 Bestimmung des Organisch gebundenen Chlor in Flugaschen (ROX = Residual Organic Halogen).....	39
4.5.2.3 Thermochemische Untersuchungen (TG-DTA-, DSC-Messungen).....	40
4.5.2.4 Bestimmung der Oberfläche von Aktivkohlen (BET-Methode).....	43
4.5.2.5 Photoelektronenspektroskopie (XPS) an Aktivkohlen und an Kohlenstoffpartikel aus Müllverbrennungsflugaschen	44
4.5.2.6 Pyrolyse Gaschromatographie-Massenspektrometrie (Py-GCMS) an Aktivkohlen.....	45
4.5.2.7 Temperatur-Programmierte Desorption (TPD) von Oberflächenkomplexen kohlenstoffhaltiger Materialien.....	46
5 Ergebnisse und Diskussion.....	49
5.1 Untersuchungen an steinkohlestämmigen Aktivkohlen mit unterschiedlichen Oberflächen und unterschiedlicher Aktivierung	49
5.1.1 Charakterisierung der Aktivkohlen über die Thermogravimetrie mit Analyse der Gasphase (TG-EGA)	50
5.1.2 Charakterisierung der Aktivkohlen über Pyrolyse-GCMS- Untersuchungen.....	53
5.1.3 TPD-Messungen an Aktivkohlen zur Bestimmung der aktiven Oberfläche	56
5.1.4 Untersuchungen am System Flugasche-Aktivkohle.....	60
5.1.4.1 Thermische Experimente zur Bestimmung der gebildeten Mengen an chlorierten Spurenstoffen	60
5.1.4.2 Kohlenstoffoxidation während der thermischen Behandlung der Flugasche-Aktivkohle-Mischung.....	63
5.2 Untersuchungen an gasphasenaktivierten torfstämmigen Aktivkohlen im Vergleich zu einer chemisch aktivierten holzstämmigen Aktivkohle.....	68
5.2.1 Probenbeschreibung.....	68
5.2.2 Thermische Experimente mit Flugasche-Aktivkohle-Mischungen.....	70
5.2.3 TPD-Messungen an Aktivkohlen zur Überprüfung des Zusammenhangs zwischen Gesamtoberfläche und aktiver Oberfläche.....	72
5.2.4 Isomerenverteilung der gebildeten PCDD/F in Hinblick auf Unterschiede in der Selektivität der Bildung.....	76

5.3 Untersuchungen an chemisch modifizierten Oberflächen von Aktivkohlen.....	84
5.3.1 Probenvorbehandlung	84
5.3.2 TPD-Untersuchungen zur Charakterisierung der veränderten Oberfläche	87
5.3.3 XPS-Untersuchungen zur Charakterisierung der Elementverteilung sowie der Bindungsverhältnisse auf der veränderten Oberfläche	89
5.3.4 Thermische Experimente mit Flugasche-Aktivkohle-Mischungen in Hinblick auf die modifizierte Oberfläche	94
5.3.4.1 Der zeitliche Verlauf des Kohlenstoffabbaus	94
5.3.4.2 Ergebnisse der thermischen Experimente.....	99
5.4 Untersuchungen an verschiedenen Siebfractionen einer Flugasche einer kommunalen Müllverbrennungsanlage	112
5.4.1 Charakterisierung der kohlenstoffhaltigen Partikel der Flugasche über deren Verteilung innerhalb einzelner Siebfractionen.....	112
5.4.2 XPS-Untersuchungen zur Elementverteilung und Messung der Bindungsverhältnisse auf der Oberfläche des partikulären Kohlenstoffs einer Müllverbrennungsflugasche.....	114
5.4.3 Thermische Experimente an Siebfractionen von Flugasche	117
6 Bewertung und Ausblick	126
7 Literaturverzeichnis	128
8 Anhang	133

1 Zusammenfassung

Die Bildung chlorierter Spurenstoffe auf Müllverbrennungsflugaschen und die damit verbundenen Emissionen derartiger Substanzklassen über den Luftpfad werden seit vielen Jahren wissenschaftlich untersucht. Obwohl Einzelreaktionen bei der Bildung dieser Substanzklassen im Niedertemperaturbereich (250 °C - 350 °C) noch weitestgehend unbekannt sind, spielt die sogenannte *de-novo-Synthese*, d.h. die Neubildung von Chlor-Kohlenstoffbindungen eine wesentliche Rolle. Während die Reaktionsbedingungen der *de-novo-Synthese* in den letzten Jahren recht gut untersucht wurden, wurde der partikuläre Kohlenstoff hinsichtlich einer detaillierten Charakterisierung seiner Oberfläche als Edukt der chlororganischen Verbindungen vernachlässigt. Falls der Kohlenstoff als Reaktionspartner in dieser heterogenen Gas-Feststoffreaktion eine zentrale Rolle einnimmt, sollten Reaktivitätsunterschiede zwischen den verschiedenen Proben Einfluß auf die Produktausbeute und Produktverteilung haben.

Um Effekte in Hinblick auf unterschiedliche Kohlenstoffstrukturen untersuchen zu können, wurde ein Modellsystem basierend auf einer kohlenstofffreien Flugaschenmatrix verwendet.

Als Modellsubstanzen für den makromolekularen Kohlenstoff in Müllverbrennungsflugaschen dienten verschiedene Aktivkohlen unterschiedlichen Ausgangsmaterials und unterschiedlicher Aktivierung. Es kamen gasphasenaktivierte, chemisch aktivierte sowie nachträglich modifizierte Aktivkohlen zum Einsatz.

Die Aufgabenstellung der vorliegenden Dissertation, einen Zusammenhang zwischen oberflächenanalytischen Parametern eingesetzter kohlenstoffhaltiger Materialien (Aktivkohlen) und deren Bildungspotential an chlorierten Spurenstoffen in thermischen Experimenten mit Müllverbrennungsflugaschen aufzuzeigen, setzte die Bearbeitung von zwei sehr verschiedenen Spezialgebieten der Chemie voraus:

- a) Erprobung, Optimierung und Anwendung verschiedener Verfahren zur Charakterisierung von Aktivkohlenoberflächen
- b) Entwicklung und Optimierung von analytischen Verfahren zur Messung von ausgewählten chlorierten organischen Spurenstoffen

Die Gesamtoberfläche der jeweils verwendeten Aktivkohle wurde nach BET, der mit Oberflächenkomplexen bedeckte Teil der Gesamtoberfläche mit Hilfe der Temperatur-Programmierten Desorption (TPD) bestimmt. Einerseits erlaubte die Anwendung spektroskopischer Verfahren die auf Kohlenstoff bezogene Erfassung der chemisch gebundenen Heteroatome. Andererseits konnten Teilstrukturen der Oberfläche durch die Pyrolyse-Gaschromatographie-Massenspektrometrie (Py-GC-MS) freigesetzt, aufgetrennt und identifiziert werden.

Die Bestimmung der Bildungsraten chlorierter Spurenstoffe bei den thermischen Experimenten erfolgte mit Hilfe der Ultrapurenanalytik, im besonderen der hochauflösenden Gaschromatographie gekoppelt mit der Massenspektrometrie (HRGC-MS).

Bei den **steinkohlestämmigen**, gasphasenaktivierten Aktivkohlen konnte eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den Oberflächenkomplexen und den Bildungsraten chlorierter Spurenstoffe festgestellt werden. Bei einem Anstieg der Konzentration an funktionellen Oberflächengruppen und damit einer niedrigeren Aktivierung wurden rückläufige Bildungs-raten an chlorierten Spurenstoffen beobachtet. Die absoluten Bildungs-raten des Modell-systems lagen mit 80 - 800 ng/g*min bei den chlorierten Benzolen, mit 4 - 125 ng/g*min bei den polychlorierten Dibenzofuranen, mit 4 - 40 ng/g*min bei den polychlorierten Dibenzo-p-dioxinen und mit < 4 - 25 ng/g*min bei den chlorierten Phenolen im Bereich der Ausgangs-flugasche, was den Einsatz von Aktivkohlen in Modellsystemen rechtfertigte.

Holzstämmige Aktivkohlen, die einer chemischen Modifikation durch verschiedene Oxida-tionsmittel im Anschluß an die Gasphasenaktivierung unterzogen wurden, bestätigten die be-reits bei den steinkohlestämmigen Aktivkohlen gemachten Beobachtungen. Der Vorteil der chemischen Modifikation lag darin, daß die Gesamtoberfläche nahezu unverändert blieb, wäh-rend die Konzentrationen an funktionellen Oberflächengruppen je nach Behandlung mehr oder weniger stark verändert wurden.

Die Isomerenmuster der während der thermischen Experimente gebildeten PCDD/Fs zeigten sehr gute Übereinstimmungen mit dem "Flugaschemuster", so daß der partikuläre Kohlenstoff der Ausgangsflugasche auf einen holz- bzw. papierstämmigen Ursprung zurückzuführen sein sollte.

Torfstämmige, ebenfalls gasphasenaktivierte Aktivkohlen zeigten eine weniger stark ausge-prägte Varianz an funktionellen Oberflächengruppen, obwohl Aktivkohlen unterschiedlicher Gesamtoberfläche verwendet wurden. Dadurch konnte sehr schön der Einfluß der ent-sprechenden Oberflächengröße auf die Bildungs-raten chlorierter Spurenstoffe ermittelt wer-den. Die Tatsache, daß sich sowohl absolute Konzentrationen, als auch Chlorierungsmuster der einzelnen Proben wenig voneinander unterschieden, deutete auf den dirigierenden Einfluß der funktionellen Oberfläche im Gegensatz zur Gesamtoberfläche hin. Das Isotopenmuster der gebildeten PCDD/Fs ließ deutliche Unterschiede zum eigentlichen "Flugaschemuster" erken-nen.

Untersuchungen an verschiedenen **Siebfraktionen** der **Ausgangsflugasche** waren durch die eingeschränkte Charakterisierung des partikulären Restkohlenstoffs limitiert. Dennoch konn-ten Reaktivitätsunterschiede zwischen den Siebfraktionen entweder auf die unterschiedliche Oberflächenchemie des Kohlenstoffs und/oder auf unterschiedliche Verhältnisse von Kohlen-stoff zu Kupfer[II] zurückgeführt werden.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß im Rahmen der vorliegenden Dissertation ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Oberflächenstrukturen der verwendeten Aktivkohlen und den Bil-dungsraten chlorierter organischer Spurenstoffe festgestellt werden konnte. Erstaunlicher-weise gilt: Je höher der Anteil an funktionellen Gruppen der Oberfläche, desto niedriger sind die Bildungs-raten an den untersuchten chlorierten Spurenstoffen. Der Zusammenhang der aktiven Zentren mit der Niedertemperaturoxidation des Kohlenstoffs konnte durch die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion unter *de-novo-Bedingungen* aufgezeigt werden.

2 Einleitung und Aufgabenstellung

Nachdem 1977 polychlorierte Dibenzo-p-dioxine (PCDD) und polychlorierte Dibenzo-p-furane (PCDF) in Flugaschen von Müllverbrennungsanlagen (MWI) entdeckt wurden¹⁾, nahm das wissenschaftliche Interesse an diesen Verbindungsklassen schlagartig zu. Da diese Verbindungen fast nie Zielmoleküle chemischer Synthesen darstellten (Ausnahme sind natürlich die Standardsynthesen zur Verwendung interner Standards bei der quantitativen Analyse), waren sie stets unerwünschte Nebenprodukte bei Produktionsprozessen²⁾ chlorierter End- und Zwischenprodukte sowie bei thermischen Prozessen³⁾. Durch die diffuse Verteilung dieser Substanzen und ihre Eigenschaft, sich im Fettgewebe von Säugetieren zu akkumulieren, kam es über die vergangenen Jahrzehnte hinweg zu einer ubiquitären Verteilung dieser Verbindungsklassen.

Eine strengere Überwachung der Konzentrationen der PCDD/F in chemischen Produkten führte zu einer Minimierung des Eintrages in die Biosphäre. Als Folge dessen spielen die thermischen Prozesse hinsichtlich der Bildung und Verteilung dieser Substanzen eine immer größere Rolle. In der nachfolgenden Übersicht sind die derzeitigen Hauptemittenten von PCDD/F aufgeführt.

Tab. 2-1: Hauptemittenten von PCDD/F im Jahr 1989/90 in der BR Deutschland (alte Bundesländer)⁴⁾

Quelle	Jahresemission [g I-TEQ/a]	Kommentar, Tendenz
kommunale Müllverbrennung	400	Abnahme auf 4 g I-TEQ/a (17. BImSchV)
Krankenhaus-Müllverbrennung	1,5	Abnahme gegen Null (Schließung)
Sonderabfallverbrennung	1	Abnahme auf ca. 0,5 g I-TEQ/a (Technische Maßnahmen)
Kabelabbrennanlagen	-	thermische Anlagen nicht mehr in Betrieb
Verkehr	50	Abnahme auf ca. 15 g I-TEQ/a (Scavengerverbot, Katalysator)
Kraftwerke (fossile Brennstoffe)	4	konstant
Hausbrand	20	konstant
Industrielle Prozesse	400	der Wert von 400 g I-TEQ/a dürfte nach Schätzungen zu niedrig sein; vermutlich wird > 500 g I-TEQ/a emittiert. Tendenz: Abnahme
SUMME	877	Abnahme um mehr als 600 g I-TEQ/a

Die vergleichsweise hohe Jahresemission der Müllverbrennung vor wenigen Jahren ist dadurch zu erklären, daß diese Art der thermischen Behandlung früh und sehr intensiv auf ihr Emissionspotential hin untersucht wurde. Durch Primärmaßnahmen (Feuerführung, Sekundärlufteindüsung, etc.), vor allem aber durch Sekundärmaßnahmen (Filtertechniken, katalytische bzw. nicht-katalytische Zerstörung chlorierter organischer Spurenstoffe) konnten die Emissio-

nen sehr stark minimiert werden. Als Hauptemittenten dominieren mittlerweile thermische Verfahren im Bereich der Metallgewinnung bzw. der Behandlung von Sekundärrohstoffen.

Trotz dieses Wandels steht die Müllverbrennung nach wie vor im öffentlichen Interesse, und Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der Bildung und Zerstörung dieser Substanzklassen werden in der Regel an Müllverbrennungsanlagen selbst oder im Labor unter Einbeziehung von Reststoffen aus der Müllverbrennung (Flugaschen) durchgeführt. Die Reduktionsmaßnahmen im Bereich der Emissionen chlorierter organischer Spurenstoffe werden großtechnisch allzu oft mit "end of pipe"-Maßnahmen bewerkstelligt. Wünschenswert wären jedoch gezielte Eingriffe im Bereich der Bildung, so daß kostenaufwendige Sekundärmaßnahmen zweitrangig würden. Diese Möglichkeit erfordert das intensive Studium der Bedingungen für die Bildung derartiger Substanzklassen.

Um die Bedingungen, unter denen diese Verbindungsklassen gebildet werden, zu studieren, sind nicht nur Meßkampagnen an Müllverbrennungsanlagen sowie an Testanlagen durchgeführt worden, sondern seit Beginn der 80er Jahre auch intensive Laboruntersuchungen, die sich speziell mit der katalytischen Aktivität von Müllverbrennungsflugaschen beschäftigten. Einerseits werden homogene Gasphasenreaktionen sowie heterogene Gas-Festkörper-Reaktionen, bei denen eine Vorläuferverbindung unter der katalytischen Wirkung von Flugstaub reagiert, diskutiert. Auch heterogene Gas-Festkörper-Reaktionen aus partikulärem Kohlenstoff des Flugstaubs, der in einer oxidativen Abbaureaktion die entsprechenden Verbindungen freisetzt, werden als Bildungsmechanismen herangezogen. Der Terminus *de-novo-Synthese* steht dabei für die Neubildung von Chlor-Kohlenstoff-Bindungen und somit der Neubildung von chlorierten Spurenstoffen. In der Regel wird dabei von partikulärem Kohlenstoff des Flugstaubs ausgegangen. In einer heterogenen Gas-Festkörper-Reaktion, d. h. einer Art Chlortransfer auf den Festkörper mit anschließender (oxidativer) Freisetzung der Einzelsubstanzen werden die verschiedensten chlorierten Substanzklassen gebildet.

Während der letzten Jahre wurden die experimentellen Bedingungen der Bildung und Zerstörung chlorierter Spurenstoffe auf Müllverbrennungsflugaschen hinreichend untersucht. Dabei standen neben der Bildung einzelner Substanzklassen und deren Temperaturabhängigkeit kinetische Untersuchungen im Vordergrund. Ein Zusammenhang der Bildungspotentiale bestand jedoch nicht nur hinsichtlich der Elementarzusammensetzung verschiedener Flugstäube, sondern auch hinsichtlich der Struktur des Restkohlenstoffs bzw. des in Modellsystemen eingesetzten Kohlenstoffs. Nachdem ein Zusammenhang zwischen der Niedertemperaturoxidation des Kohlenstoffs und der Bildung chlorierter Spurenstoffe aufgezeigt werden konnte, schien eine nähere Untersuchung dieser Zusammenhänge unumgänglich.

Ziel der vorliegenden Dissertation war es, innerhalb des Teilbereichs der *de-novo-Synthese*, d.h. der Bildung von chlorierten organischen Spurenstoffen, eine Charakterisierung von Oberflächenparametern des eingesetzten kohlenstoffhaltigen Materials vorzunehmen und deren Bezug zu den Bildungsraten ausgewählter Spurenstoffe herzustellen.

Die Vorgehensweise war dabei die folgende: beginnend mit einem Vergleich der Bildungsraten unterschiedlicher Substanzklassen wurden die bei thermischen Experimenten mit Flugaschen am häufigsten gebildeten Substanzklassen ausgewählt und deren analytische Bestimmung der Untersuchung angepaßt. Es handelt sich dabei um die Substanzklassen der Chlor-

benzole (PCl_xBz ; $x = 2 - 6$), der Chlorphenole (PCl_xPh ; $x = 2 - 5$), der chlorierten Dibenzo-p-dioxine (PC_xDD ; $x = 4 - 8$) und der chlorierten Dibenzofurane (PC_xDF ; $x = 4 - 8$).

Als kohlenstoffhaltige Ausgangsmaterialien wurden verschiedene Aktivkohlen ausgewählt. Dieser mikrokristalline Kohlenstoff mit graphitisierten Bereichen stellt dabei ein prädestiniertes Experimentiermedium dar. Einerseits bietet eine große und über weite Bereiche variable Oberfläche (mehrere hundert m^2/g) eine ausreichende Reaktionsfläche, andererseits erfüllen Aktivkohlen, die aus den Elementen Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff bestehen, die Voraussetzungen eines organischen Makromoleküls. Neben kommerziell erhältlichen Aktivkohlen unterschiedlichen Ausgangsmaterials, unterschiedlicher Oberfläche und unterschiedlicher Aktivierung wurde eine naßchemische modifizierte holzstämmige Aktivkohle verwendet.

Wie bereits aus der Literatur⁵⁾ bekannt ist, bilden kohlenstoffhaltige Oberflächen chemische Bindungen zu Sauerstoff aus. Diese funktionellen Gruppen, sogenannte Oberflächenoxide, beeinflussen sowohl die adsorptiven Eigenschaften als auch das Verhalten der Aktivkohle während einer Niedertemperaturoxidation des Kohlenstoffs. Da die Niedertemperaturoxidation des Kohlenstoffs in einer Flugasche in enger Beziehung zu den Bildungsraten organisch chlorierter Spurenstoffe steht, sollten über eine Charakterisierung und damit über eine Differenzierung der Proben in Hinblick auf die Funktionalität deren Oberfläche Einblicke in die Vorgänge der *de-novo-Synthese* gewonnen werden.

3 Theoretischer Teil

3.1 Bildung chlorierter Spurenstoffe auf Müllverbrennungsflugaschen

Die Bildung chlorierter Spurenstoffe auf Müllverbrennungsflugaschen wurde erstmals von Olie et al.¹⁾ beobachtet. Aufgrund ihrer Toxizität⁶⁾ zählen die PCDD/F zu den bestuntersuchten und am häufigsten studierten anthropogenen, umweltrelevanten Stoffen. Der Versuch, zeit- und kostenaufwendige PCDD/F-Analysen durch einfachere, schnellere und vor allem billigere Verfahren zu ersetzen, konnte sich wissenschaftlich nicht durchsetzen. Eine Korrelation dieser sogenannten Leitparameter⁷⁾ mit den Bildungsraten der PCDD/F erwies sich nur in Einzelfällen als richtig.

Auf politischer Ebene wurden Grenzwerte für die Summe der 2,3,7,8-substituierten Isomere der PCDD/F-Substanzklassen in der 17. Bundesimmissionsschutzverordnung⁸⁾ festgeschrieben. Dadurch sind diese Organochlorverbindungen in ihrem Vermeidungs- und Überwachungspotential genauso zu behandeln wie die flüchtigen und toxischen Schwermetalle Arsen, Cadmium, Quecksilber, etc.

Die Diskussionen über Bildungsmechanismen der PCDD/F schließen verwandte Substanzklassen wie die chlorierten Benzole, Phenole, Biphenyle, etc. mit ein.

Dioxine können entweder in Gasphasenreaktionen über einen Peroxidmechanismus, im Elektrofilter über die Phenoxy- oder Biphenyloxyradikale (Precursortheorie) oder in heterogenen Reaktionen auf Flugstäuben entstehen⁹⁾. Dabei muß unterschieden werden, inwieweit der Flugstaub lediglich eine Reaktionsoberfläche bietet oder selbst über den makromolekularen Kohlenstoff an der Reaktion teilnimmt (*de-novo-Synthese*). Bei dieser Diskussion des tatsächlichen Mechanismus gibt es sicherlich kein Entweder-Oder, sondern nur eine entsprechende Gewichtung der Teilreaktionen, die in der Summe eine Gesamtbelastung bzw. eine Gesamtemission ergeben. Thermodynamische Berechnungen deuten jedoch darauf hin, daß die heterogenen Gas-Festkörper-Reaktionen einen beachtlichen Anteil an den Gesamtemissionen von Müllverbrennungsanlagen einnehmen.

Seitdem ein Zusammenhang zwischen der Emission chlorierter Substanzen und deren Bildung während der thermischen Behandlung von Abfällen beobachtet wurde, wurden die Parameter der Bildung unter den verschiedensten Aspekten wissenschaftlich untersucht. Eine exzellente Literaturübersicht über die Forschungsaktivitäten in Form verschiedener Laboruntersuchungen der Dioxinbildung und -zerstörung liefert das zweite Kapitel der Dissertation von Addink¹⁰⁾.

3.1.1 *De-novo-Synthese* von chlorierten Spurenstoffen

Als *de-novo-Synthese* bezeichnet man die Bildung chlorierter Spurenstoffe, speziell der PCDD/F, aus Kohlenstoff, Sauerstoff und Chlor, d.h. aus makromolekularen Kohlenstoffstrukturen sowie mineralischen Komponenten, unter Einwirkung einer speziellen Gasatmosphäre. Der Begriff der *de-novo-Synthese* wurde im Bereich der Müllverbrennung geprägt und beschränkt sich auf die Bildung dieser Substanzklassen auf der Matrix Flugasche. Mit *de-novo* ist eine Neubildung von Kohlenstoff-Chlor-Bindungen gemeint. Dadurch findet eine deutliche Abgrenzung zu den weiteren Erklärungsmöglichkeiten statt. Einerseits wird alternativ zu *de-novo* der Eintrag dieser Verbindungen mit dem aufgegebenen Müll diskutiert, was jedoch eine enorme thermische Stabilität dieser Verbindungen voraussetzt. Andererseits könnten kleinere Bruchstücke mit bereits ausgebildeten Kohlenstoff-Chlor-Bindungen in Gasphasen- oder Gas-Feststoff-Reaktionen zu PCDD/F reagieren. Für diese Bruchstücke - auch als "Precursor" bezeichnet - kommen Chlorbenzole, Chlorphenole sowie kleinere aliphatische Organochlorverbindungen in Frage.

Stieglitz und Vogg¹¹⁾ konnten durch thermische Behandlung einer Müllverbrennungsflugasche die Bildung von PCDD/F in einem charakteristischen Temperaturbereich nachweisen. Die Abwesenheit sogenannter "Precursor" sprach bei einer Erhöhung der Kohlenstoff-Chlor-Bindungen für den Bildungsmechanismus via *de-novo-Synthese*.

Doch selbst innerhalb der Theorie der *de-novo-Synthese* gibt es unterschiedliche Erklärungsmöglichkeiten für die Bildung der PCDD/F. Nach wie vor existieren kontroverse Ansichten, inwiefern die Flugaschenmatrix Teil des Ausgangsmaterials ist oder lediglich die entsprechende Reaktionsoberfläche darstellt. Eine Reihe von Forschungsarbeiten liefern Ergebnisse, die sowohl die eine, als auch die andere Möglichkeit in Betracht ziehen. Da sich die Randbedingungen der durchgeführten Experimente in der Regel unterscheiden und darüber hinaus die genaue Durchführung oftmals nicht im Detail bekannt ist, hat dies zur Folge, daß selten Daten verschiedener Arbeitsgruppen für eine allgemeine Betrachtung herangezogen werden können. Trotzdem ist die Möglichkeit gegeben, verschiedene Tendenzen aufzuzeigen und die Experimente der einzelnen Forschungsgruppen in einen Gesamtzusammenhang zu bringen.

Die Kohlenstoffoxidation in der Flugaschenmatrix ist eng verbunden mit der Bildung chlorierter Spurenstoffe, speziell der PCDD/F. Makroskopisch spricht die Übereinstimmung optimaler Reaktionstemperaturen für diesen Befund. Während Kohlendioxid als Hauptprodukt gebildet wird, entstehen die PCDD/F und andere chlorierte Spurenstoffe nur als Nebenprodukte. Einige Autoren^{12,13,14)} verweisen auf die Reaktionsfolge eines primären Chlorierungsschritts, gefolgt von einem oxidativen Abbau der chlorierten makromolekularen Substanz. Strukturell bedingt kommen nur bestimmte Positionen der Chlorierung des makromolekularen Kohlenstoffs in Frage. Dadurch sollte eine verstärkte Bildung "side by side"¹⁰⁾, d.h. ortho-substituierter Verbindungen zu beobachten sein. Als Reaktionsmechanismus¹²⁾ wird ein Ligandentransfer-Oxidations-Mechanismus¹⁵⁾ vorgeschlagen. Dabei findet im ersten Reaktionsschritt eine Chlorierung via Ligandentransfer unter Einbeziehung von Übergangsmetallen statt. Diese Übergangsmetalle (Fe[III], Cu[II]) sind in der Lage, reduktive Übertragungen anorganischen Chlorids auf ein organisches Molekül zu steuern. Eine katalytische Reaktion mit Hilfe von Übergangsmetallen impliziert, daß das Redoxpotential zwischen den verschiedenen Oxidationsstufen der Übergangsmetalle so günstig liegt, daß der Luftsauerstoff in der Lage ist, die reduzierende Form wieder aufzuoxidieren.

Verschiedene Arbeitsgruppen berichteten über die einzelnen Ergebnisse der Untersuchungen an unterschiedlichen kohlenstoffhaltigen Materialien, die unter *de-novo-Bedingungen* in einer Flugaschenmatrix zu chlorierten Spurenstoffen, insbesondere zu PCDD/F umgesetzt wurden. Abgesehen davon, daß verschiedene Flugaschen mit unterschiedlichen Bildungspotentialen an Spurenstoffen verwendet wurden¹⁶⁾, variierte das eingesetzte kohlenstoffhaltige Material¹⁷⁾, die verwendete Gasatmosphäre, die Chlorquelle, der Katalysator sowie die Reaktionsbedingungen wie Behandlungsdauer und -temperatur. Eine Vielzahl an Untersuchungen bediente sich der Aktivkohle als kohlenstoffhaltiges Material. Dabei wurden jedoch spezifische Eigenschaften der Aktivkohle außeracht gelassen. Lediglich die Anwesenheit von mineralischen Spurenstoffen im Aschegehalt der Aktivkohle wurde teilweise mit in die Bewertung einbezogen. Einerseits diente die Aktivkohle als Substituent des partikulären Kohlenstoffs, d.h. des Restkohlenstoffs in der Flugasche, indem der Restkohlenstoffgehalt oxidativ reduziert wurde, um anschließend Aktivkohle der kohlenstofffreien Flugasche hinzuzusetzen^{12,17,18,19)}. Andererseits wurde der unbehandelten Flugasche Aktivkohle zugesetzt und die Bildungsdaten durch mathematische Subtraktion dem partikulären Kohlenstoff bzw. der Aktivkohle zugeordnet²⁰⁾. Eine weitere Möglichkeit bietet die Reduzierung des komplexen Systems Flugasche auf die relevanten Parameter Kohlenstoff- und Chlorquelle sowie Katalysator^{17,18,21)}. Als Matrix wird dabei in der Regel ein Inertmaterial verwendet (Florisil, Al_2O_3 bzw. SiO_2). Die Einflüsse der verschiedenen Oberflächen des Inertmaterials auf die Bildungsdaten chlorierter Spurenstoffe wurden ebenfalls untersucht²²⁾.

Zu Beginn der Untersuchungen an kohlenstoffhaltigen Materialien wurde die Temperaturabhängigkeit der gebildeten chlorierten Spurenstoffe untersucht¹²⁾. Bei der Verwendung verschiedener Kohlenstoffmaterialien (Aktivkohle, Ruß, Graphit)¹⁷⁾ wurden für die Substanzklassen der PCDD/F zwar unterschiedliche Bildungsdaten beobachtet, eine Korrelation mit dem Ausgangsmaterial konnte jedoch nicht hergestellt werden. Die Vermutung, daß unterschiedliche Gesamtoberflächen des kohlenstoffhaltigen Materials für die unterschiedlichen gebildeten Mengen an chlorierten Spurenstoffen verantwortlich sind, konnte experimentell nicht bestätigt werden¹²⁾. Erst der Befund, daß der oxidative Abbau des partikulären Kohlenstoffs in der Originalflugasche in einem Zusammenhang mit den gebildeten Mengen an chlorierten Spurenstoffen steht, lenkte die Forschungsarbeiten auf eine vielversprechende Fährte.

Stieglitz et al.^{12,16,17,19)}, Milligan et al.^{23,24,25)}, Luijk et al.^{26,27)} sowie Kapteijn et al.²⁸⁾ beschrieben Experimente, die erlaubten, Rückschlüsse auf die Bildung chlorierter Spurenstoffe in Zusammenhang mit einer Oxidation des Kohlenstoffs zu ziehen. Allen Untersuchungen gemeinsam ist die Vermutung, daß die Struktur der Kohle selbst ausschlaggebend für einen gewissen Reaktionsablauf in thermischen Experimenten ist. Stieglitz et al. konnten neben einer Temperaturabhängigkeit der Bildungsdaten chlorierter Spurenstoffe eine Abhängigkeit zum Kohlenstoffgehalt in der Flugaschenmischung feststellen. Eine Korrelation zu den Gesamtoberflächen der eingesetzten Aktivkohlen ließ sich experimentell nicht bestätigen, wenngleich verschiedene kohlenstoffhaltige Materialien unterschiedliche Bildungsdaten aufwiesen.

Luijk et al. postulierten eine Chlorierung des makromolekularen Kohlenstoffs, die eine Art Inertisierung der Kohle zur Folge hat. Nachdem lediglich die Randatome der einzelnen "Graphenschichten" chloriert werden können, werden diese Teilstrukturen als Ganzes freigesetzt. Dadurch kann die Abspaltung von chlorierten Benzolen und Phenolen erklärt werden. Letztere reagieren über Kondensationsreaktionen teilweise zu PCDDs, was über die relative

Konzentration der dominanten Einzelisomere nachgewiesen werden konnte. Dieses Modell liefert allerdings keine Erklärung für das Auftreten von PCDFs.

Milligan et al. bezogen in ihre Überlegung die Frage mit ein, durch welche Parameter eine Mobilisierung des makromolekularen Kohlenstoffs beeinflusst wird, d. h. inwiefern es zu kleineren Bruchstücken während des oxidativen Abbaus kommt, die sich dann der Weiterreaktion entziehen. Dabei vermutete man, daß ein Zusammenhang zwischen den Bildungsraten und den Zentren, an denen die Niedertemperaturkohlenstoffoxidation abläuft, besteht. Untermauert wird diese Vermutung durch Untersuchungen von Ismail und Walker²⁹⁾, die weitaus höhere Vergasungsraten bei Kohlen bei 250 °C gefunden hatten, als aus Hochtemperaturuntersuchungen extrapoliert werden konnte. Im Gegensatz zu Luijk et al. untersuchte Milligan die Bildung von PCDD/F direkt aus makromolekularem Kohlenstoff, sowie über die gasförmigen Produkte der Kohlenstoffoxidation CO und CO₂. Hierzu wurden jeweils ¹³C-markierte Ausgangsverbindungen, d.h. entsprechend aktivierter ¹³C-Kohlenstoff sowie ¹³C-markiertes Kohlenmonoxid, als auch Kohlendioxid verwendet³⁰⁾. Durch den Einsatz von gasphasenaktiviertem ¹³C-Kohlenstoff, der in einer Flugaschenmischung thermisch behandelt wurde, konnten vollständig markierte PCDD/F nachgewiesen werden. Dies legt den Schluß nahe, daß diese Verbindungen nicht über die Vorstufen kleinerer Bausteine gebildet werden, sondern direkte Abbauprodukte der makromolekularen Struktur sind. Kondensationsreaktionen über den Reaktionspfad der Chlorphenole sind daher auszuschließen.

Interessanterweise ergab die Untersuchung an amorphem ¹³C-Kohlenstoff im Gegensatz zu aktiviertem ¹³C-Kohlenstoff keine Bildung chlorierter Spurenstoffe³¹⁾. Dies impliziert wiederum, daß sich die molekulare Struktur des Kohlenstoffs entscheidend auf die Bildung chlorierter Spurenstoffe auswirkt.

Weitere Untersuchungen von Milligan et al. versuchten eine Korrelation zwischen den Vergasungsraten verschiedener kohlenstoffhaltiger Materialien (partikulärer Kohlenstoff der Flugasche, Ruß und Aktivkohle) und den Bildungsraten chlorierter Spurenstoffe herzustellen. Ein interessanter Befund war, daß im Gegensatz zu Ruß, bei dem kein Unterschied in den Vergasungsraten zwischen der isolierten Probe und der Mischung mit Flugasche zu beobachten war, Aktivkohle in der Mischung einen Anstieg der Vergasungsrate um eine Größenordnung zeigte. Dadurch war einerseits ein experimenteller Beweis für die unterschiedliche Reaktivität hinsichtlich der Oxidation erbracht, sowie andererseits die "katalytische" Eigenschaft der Flugaschenmatrix bewiesen.

Eine Untersuchung der mikroskopischen Eigenschaften des partikulären Kohlenstoffs stand jedoch noch aus und wurde von verschiedenen Autoren lediglich als sinnvoll eingestuft^{25,32)}. Im anschließenden Kapitel sind daher die theoretischen Grundlagen der Niedertemperaturoxidation von kohlenstoffhaltigen Materialien, insbesondere der Aktivkohlen aufgeführt.

3.1.2 Bildung aus Vorläufersubstanzen ("Precursor")

Eine Bildung von PCDD/F aus sogenannten Vorläuferverbindungen (Precursor) spielt in der Diskussion der Emissionen von Müllverbrennungsanlagen eine bedeutende Rolle. Insbesondere bei der Sondermüllverbrennung, die sich als Input einer Vielzahl an potentiellen Precursorverbindungen mit bereits ausgebildeten Kohlenstoff-Chlor-Bindungen bedient, muß dieser Reaktionsweg in Betracht gezogen werden.

Grundsätzlich kann man den Temperaturbereichen nach zwei verschiedene Reaktionsarten unterscheiden. Einerseits kann es infolge von Hochtemperaturgasphasenreaktionen im Ausgangsbereich der Nachbrennkammer durch kleinere Bruchstücke zur Bildung von PCDD/F kommen. Andererseits können flugaschenkatalysierte Niedertemperaturreaktionen von Chlorbenzolen, Chlorphenolen, chlorierten Biphenylen, etc. im Bereich der Filtereinrichtungen zu Emissionen von PCDD/F beitragen.

Während eine detaillierte Gasphasenanalytik in einer realen Müllverbrennungsanlage nahezu unmöglich ist, können im Laborexperiment ganz gezielt Vorläuferverbindungen eingesetzt und die gebildeten Produkte analysiert werden. Die Substanzen werden dabei entweder in einer Art Batchreaktion auf Flugasche bzw. einem inerten Trägermaterial (Florisil, SiO_2 , Al_2O_3 , etc.) oder durch kontinuierliche Dosierung zur Reaktion gebracht. Der Temperaturbereich dieser Gas-Feststoff-Reaktion (als Konkurrenzreaktion zur *de-novo-Reaktion*) liegt zwischen 150 - 600 °C.

Die am häufigsten verwendete Vorläuferverbindungs-kategorie sind die chlorierten Phenole^{33,34}). Als weitere Substanzklassen kann man prinzipiell aromatische Strukturen wie Benzol³⁵), Biphenyl³⁶), Toluol³⁷), etc., aromatische Verbindungen mit funktionellen Gruppen, die Teilstrukturen aus einer Kohlenoberfläche repräsentieren sollen, wie z. B. 2-Anthraquinon-carbonsäure und 2,6-Dihydroxyanthraquinon³⁸), verschiedene Diphenylether³⁹), etc., sowie verschiedene aliphatische Verbindungen, wie z. B. Propen⁴⁰), 2,3-Dimethyl-1-buten⁴¹), etc. verwenden.

Auf eine Diskussion der Ergebnisse dieser Experimente wird verzichtet, da die Bildung von chlorierten Spurenstoffen aus Vorläuferverbindungen nicht Gegenstand dieser Dissertation ist. Darüber hinaus sind die Bildungsraten direkt abhängig von den experimentellen Randbedingungen, wie Katalysatorzusatz, Verweilzeit, Gasphase, Reaktionszeit, etc. In der Regel sind die experimentellen Daten der verschiedenen Arbeitsgruppen dadurch nicht konsistent und hinsichtlich einer allgemeinen Interpretation daher nur eingeschränkt verwertbar.

3.2 Niedertemperaturoxidation des makromolekularen Kohlenstoffs

3.2.1 Verwendete Materialien

Bei den verwendeten kohlenstoffhaltigen Materialien handelt es sich vorwiegend um Aktivkohlen. Aktivkohle ist ein veredeltes Produkt, das überwiegend in der Adsorptionstechnik für die Reinigung von chemischen Produkten, Abgasen oder Abwässern sowie als Katalysatorträger benutzt wird. Ausgangsstoffe für Aktivkohlen sind kohlenstoffhaltige Materialien wie Kunststoffe, Kokosnußschalen, Torf, Steinkohle, Zucker, etc. Eine Zweistufenbehandlung ermöglicht die großtechnische Produktion⁴²⁾ von Aktivkohle. Im vorgeschalteten Verkokungsschritt wird das Ausgangsmaterial unter Inertgasbedingungen "pyrolysiert". Dabei entsteht über Trocknung und Abdestillation der flüchtigen Bestandteile ein Primärkoks. Dieser Koks wird in einem nachgeschalteten Aktivierungsschritt durch Teiloxidation, entweder in der Gasphase durch oxidierende Gase (Kohlendioxid, Wasserdampf, etc.) oder durch Kontakt mit chemischen Oxidationsmitteln (Zink[II]chlorid, Phosphorsäure), aktiviert.

Dabei werden die einzelnen Partikel in einer diffusionskontrollierten Reaktion teilvergast, und es bildet sich ein ausgeprägtes Porensystem aus. Die Art und die Verteilung der verschiedenen Poren hängt von den Reaktionsbedingungen in der Aktivierungsphase ab. In einer IUPAC-Norm (International Union of Pure and Applied Chemistry) werden die Poren in verschiedene Klassen eingeteilt.

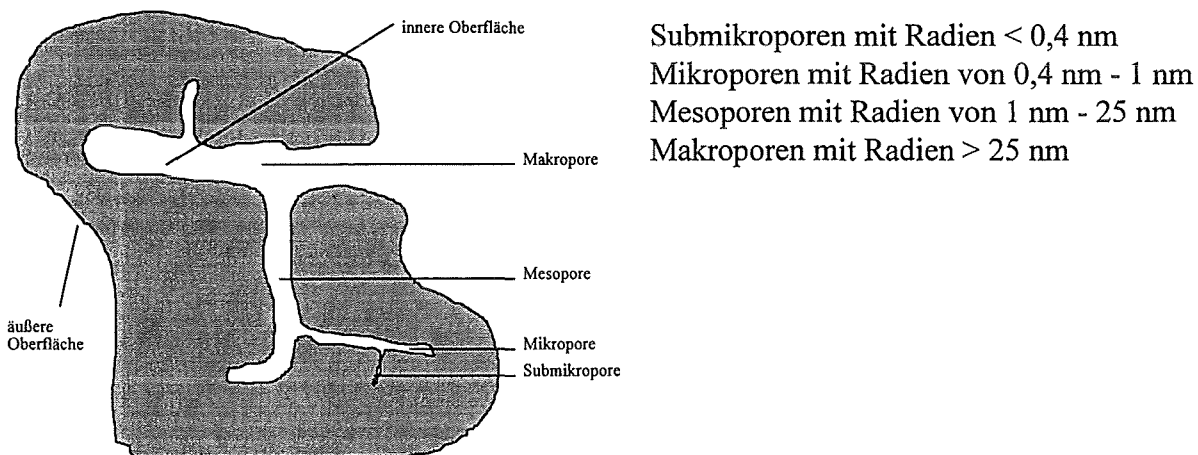


Abb. 3.2-1: Porensystem eines Aktivkohlepartikels (schematisch)⁴³⁾

Von der Struktureinteilung her werden die Aktivkohlen den mikrokristallinen Kohlenstoffen zugeordnet. Wie durch Röntgenstrukturanalysen gezeigt werden konnte⁴³⁾, haben die Graphitkristallite dabei im Mittel eine Flächenausdehnung von $2 - 3$ nm und eine Schichtdicke von $0,7 - 1,3$ nm. Dies kann durch ein Strukturmodell der nachfolgenden Abbildung illustriert werden. Eine Flächenausdehnung von mehreren Kohlenstoffsechsrings sowie eine Paketdicke von drei bis sechs Ringebenen wird auch durch von Kienle⁴²⁾ bestätigt.

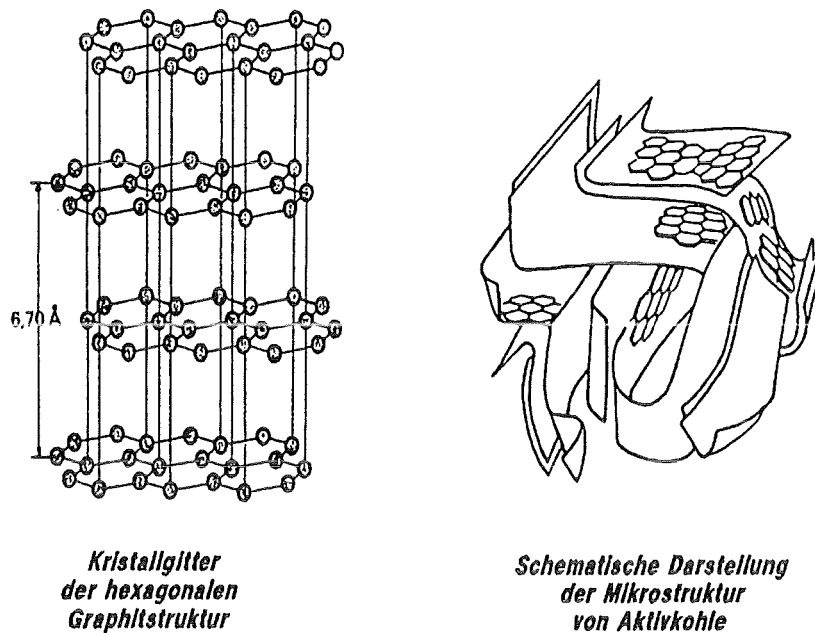


Abb. 3.2-2: Mikrostruktur von Aktivkohle^{43,44} (schematisch)

Elementaranalysen von Aktivkohlen zeigen, daß, neben Kohlenstoff und den anorganischen Aschenbestandteilen auch Sauerstoff und Wasserstoff und - abhängig vom Ausgangsmaterial - andere Heteroatome chemisch gebunden sind. Hinsichtlich des Sauerstoffs - der sogenannten Oberflächenoxide - wurden diese Beobachtungen auch an anderen kohlenstoffhaltigen Materialien, wie z.B. an verschiedenen graphitisierten Kohlenstoffen sowie an Ruß⁴⁵) gemacht. Strukturbedingt sind die Konzentrationen der Oberflächenoxide von Aktivkohlen jedoch deutlich höher. Betrachtet man die Randatome der Schichtpakete, so sind diese durch ihren energiereichen Zustand prädestiniert für die Ausbildung von chemischen Bindungen zu Heteroatomen wie Sauerstoff und Wasserstoff. Folgende Strukturen konnten im einzelnen identifiziert werden:

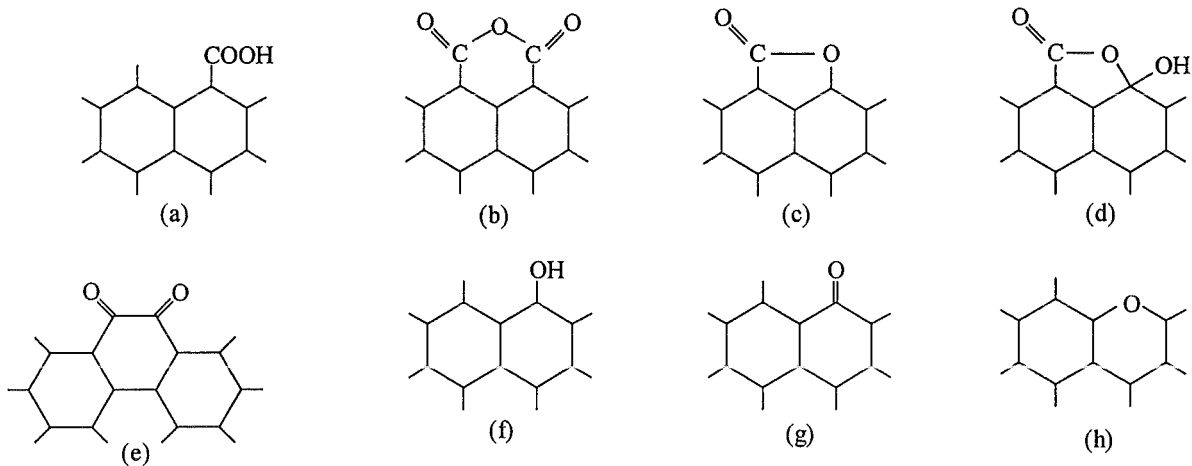


Abb. 3.2-3: Strukturformeln der Oberflächenkomplexe auf Aktivkohlen⁴⁵⁾

Bereits im letzten Jahrhundert hatten sich verschiedene Wissenschaftler mit der Oxidation kohlenstoffhaltiger Materialien beschäftigt. Die Hintergründe der Forschungsanstrengungen waren recht unterschiedlich; immer jedoch standen praktische Anwendungen im Vordergrund. Neben Untersuchungen des Abbrandverhaltens von Steinkohlen in Hinblick auf eine energetische Nutzung der bei dieser Reaktion von Kohle mit Sauerstoff freiwerdenden Energie, dienten Kohlevorkommen der Gewinnung verschiedener Kohleninhaltsstoffe sowie der Produktion von metallurgischem Koks und Stadtgas.

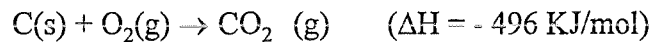
Trotz der teilweise intensiven Forschung auf dem Gebiet der Kohlenstoffoxidation sind noch immer Teilaspekte ungeklärt. Verfolgt man die Literatur z.B. auf dem Gebiet der Untersuchungen an funktionellen Oberflächengruppen und deren Einfluß auf die Oxidation des kohlenstoffhaltigen Materials, so stößt man auf ganze Tagungsberichte⁴⁶⁾, die sich dieser Fragestellung widmen.

Genau diese Fragestellung bildet einen Teilaspekt der vorliegenden Dissertation. Wie in Abschnitt 2.1.1 beschrieben, wird vermutet, daß die Bildung chlorierter organischer Spurenstoffe auf Müllverbrennungsflugaschen unter *de-novo-Bedingungen* in engem Zusammenhang mit der Niedertemperaturoxidation des partikulären Kohlenstoffs steht. Sollte dies der Fall sein, so müßten die Parameter, die Einfluß auf die Oxidation des Kohlenstoffs haben, ebenfalls Einfluß auf die Bildungsraten der chlorierten Spurenstoffe haben.

3.2.2 Katalysierte und nicht katalysierte Niedertemperaturoxidation von makromolekularem Kohlenstoff

Die Kohlenstoffoxidation als eine Form der Gas-Feststoff-Reaktion dient, wie bereits erwähnt, vor allem der Energieerzeugung sowie der reduktiven Gewinnung von Metallen in vielen metallurgischen Prozessen.

Gemäß der Bruttoreaktionsgleichung



scheint diese Reaktion auf den ersten Blick wenig Faszinierendes zu bieten. Thermodynamisch ist die Oxidation begünstigt, unter Normalbedingungen geht sie jedoch nur sehr langsam vonstatten. Der notwendige Energiebedarf zum Starten der Reaktion (Überwindung der Aktivierungsenergie) kann jedoch alternativ durch geeignete Katalysatoren erniedrigt werden (Absenkung der Aktivierungsenergie). Darüber hinaus kann aber auch die Vermeidung der Kohlenstoffoxidation von großem Interesse sein (Hochtemperaturkohlenstoffe als Kolbenmaterialien im Motorenbau), so daß Einblicke in die Wirkungsweisen von Katalysatoren sowie "Antikatalysatoren" oder Inhibitoren die Voraussetzung für eine gezielte Steuerung der Abläufe darstellen.

Der Ablauf einer Kohlenstoffoxidation ist abhängig von der Aktivierung des makromolekularen Kohlenstoffs und von der Aktivierung des molekularen Sauerstoffs. Aufgrund der Tatsache, daß es für die Reaktion des Feststoffs Kohlenstoff (Graphit oder zumindest mikrokristalline Bereiche des Graphits) prädestinierte Bereiche der Oxidation gibt, wird der Einfluß von Oberflächenstrukturen auf diese Reaktion deutlich. Die Aktivierung der makromolekularen Struktur des Kohlenstoffs stellt einen Übergang der kovalenten Bindungsstrukturen hin zu radikalischen dar, wobei die Schichtrandatome den Reaktionsort darstellen. Bei der Betrachtung der Aktivkohlen ist ein Teil der Aktivierungsenergie der Kohlenstoffoxidation bereits über den Aktivierungsvorgang in das System miteingebracht worden. Die Ordnung einer graphitischen Struktur ist nur noch in Teilbereichen gegeben. Relativ zur Gesamtmenge weisen die Aktivkohlen große Gesamtoberflächen sowie eine ausgeprägte Porenstruktur auf. Dies ist auch die Ursache dafür, daß Aktivkohlen bei weitaus moderateren Temperaturen oxidativ umgesetzt werden können. Die aktiven Stellen der Oberfläche haben sich bei Kontakt mit Umgebungsluft (oder bei der Aktivierung im Rahmen der Herstellung von Aktivkohlen) durch Ausbildung chemischer Bindungen zu Heteroatomen abgesättigt. Betrachtet man nun die Oxidation des Kohlenstoffs, so stellt die Stabilität dieser Oberflächenstrukturen einen limitierenden Faktor für den zeitlichen Ablauf der Reaktion dar. Bei niedrigen Temperaturen sowie der Anwesenheit von Wasserstoff bilden sich derartige Oberflächenkomplexe aus. Durch eine Blockierung der eigentlichen Reaktionszentren kommt es zu einer Erniedrigung der Reaktionsraten.

Die Zahl der Veröffentlichungen steigt sehr stark an, wenn man die katalysierte Kohlenstoffoxidation betrachtet. Dies impliziert ein starkes anwendungsbezogenes Interesse an dieser Reaktion bzw. deren Optimierung.

Mechanistisch gesehen gibt es zwei Theorien für eine metallkatalysierte Kohlenstoffoxidation⁴⁷⁾: den **Sauerstoffübertragungsmechanismus** sowie den **Elektronenübertragungsmechanismus**.

Beim **Sauerstoffübertragungsmechanismus** wird ein reversibler Zyklus zweier Oxidationsstufen des Katalysators vorausgesetzt. Im ersten Schritt wird die reduktive Stufe (Metall oder niederwertiges Metalloxid) durch Sauerstoff oxidiert, im zweiten Schritt findet eine Reduktion durch den Kohlenstoff statt. Als Folge dessen wird der Sauerstoff auf den Kohlenstoff übertragen. Im Unterschied zur unkatalysierten Reaktion fungiert das Metall als zusätzliches Chemisorptionszentrum für den Sauerstoff. Die Reaktion kann dadurch nicht nur an prädestinierten Reaktionsstellen des Kohlenstoffs (Schichtrandatome, Gitterdefekte), sondern auch an den jeweiligen Stellen der Metalle ablaufen. Neben der Mobilität des Katalysators spielt natürlich dessen Redoxpotential zwischen den einzelnen Oxidationsstufen eine entscheidende Rolle⁴⁸⁾. Zusätzlich können Ligandeneinflüsse, die eine Veränderung des Normalpotentials¹³⁾ bewirken, entscheidenden Einfluß auf die katalytische Aktivität ausüben.

Beim **Elektronenübertragungsmechanismus** kombiniert man die Modelle der Elektronenstruktur von Halbleitern und Metallen mit der Theorie der heterogenen Katalyse. Als zentraler Punkt kann der Übergang von Elektronen zwischen den beiden festen Phasen Kohlenstoff und Katalysator angesehen werden.

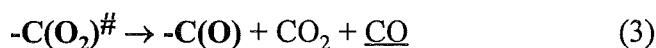
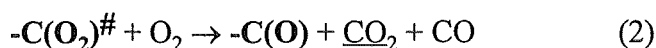
Der Elektronenentzug des Kohlenstoffgerüsts durch den Katalysator hat eine Herabsetzung der Aktivierungsenergie sowohl für die Ausbildung als auch für die Abspaltung der Sauerstoffoberflächenkomplexe zur Folge. Durch die Abspaltung der Oberflächenkomplexe entstehen sehr reaktive Stellen für die Aktivierung des molekularen Sauerstoffs. Die Ausbildung von Oberflächenkomplexen dagegen stellt die Voraussetzung für den Ablauf der Oxidation des Kohlenstoffgerüsts dar. Der Elektronenübergang vom Kohlenstoff zum Katalysator wird durch den Übergang von π -Elektronen aromatischer Teilstrukturen des Kohlenstoffs in freie d-Orbitale des Übergangsmetalls beschrieben.

Im Gegensatz zum Sauerstoffübertragungsmechanismus bedeutet dies, daß die Reaktion lediglich an den Stellen stattfinden kann, an denen es zur Ausbildung von Oberflächenkomplexen kommt (Schichtrandatome, Gitterfehlstellen, etc.).

3.2.3 Zusammenhang mit Oberflächenkomplexen

Sowohl Kohlendioxid als auch Kohlenmonoxid sind Produkte der Reaktion von Kohlenstoff mit Sauerstoff. Unter moderaten Temperaturen findet, wie bereits erwähnt, eine Chemisorption von Sauerstoff auf der Kohlenstoffoberfläche statt. Eine ganze Reihe von Untersuchungen an Oberflächenoxiden wurden an Kohlenstoffproben mit einer großen Gesamtoberfläche durchgeführt. Bei derartigen Proben, wie z.B. Aktivkohlen, sind die Konzentrationen an funktionellen Oberflächengruppen am größten. Je nach Bildungsbedingungen handelt es sich bei den Oberflächengruppen um saure oder basische Oberflächenoxide. Behandelt man ein kohlenstoffhaltiges Material bei Temperaturen um 1000 °C unter Vakuum- oder Inertbedingungen, so findet eine Desorption aller physisorbierten und chemisorbierten Moleküle und Oberflächengruppen statt. Bei einer anschließenden Behandlung oberhalb von 300 °C in einer oxidierenden Atmosphäre bilden sich bevorzugt saure Oberflächengruppen aus, während die Behandlung bei Raumtemperatur mit Luftsauerstoff zu basischen Oberflächenoxiden führt. Eine Verallgemeinerung der Ausbildung einzelner Strukturen bzw. deren Verhältnisse zueinander kann jedoch nicht vorgenommen werden. Je nach Ausgangsmaterial und experimentellen Parametern variieren die einzelnen Strukturen.

Innerhalb der Kohlenstoffoxidation nehmen Oberflächenoxide eine Art Zwischenproduktstellung ein. Einige Autoren⁴⁹⁾ sprechen sogar von der Ausbildung sogenannter "superaktiven Stellen", die entstehen, sobald primär gebildete Oberflächenoxide desorbieren. Diese "superaktiven Stellen" sind wiederum in der Lage, Sauerstoffmoleküle zu aktivieren und dadurch erneut Oberflächenoxide auszubilden.



Das oben aufgeführte Reaktionsschema⁵⁰⁾ (unter Vernachlässigung der Stöchiometrie) verdeutlicht die Bildung sowie die thermische Zerstörung der Oberflächenkomplexe. Fett gedruckt sind jeweils die oberflächengebundenen Spezies, normal gedruckt die gasförmigen Primär- bzw. Sekundärprodukte.

Reaktionsgleichung (1) beschreibt die primäre Bildung eines Oberflächenkomplexes. Das Doppelkreuz symbolisiert dabei, daß es sich um einen metastabilen Zustand handelt. Eine Stabilisierung des metastabilen Komplexes tritt entweder durch Weiterreaktion mit Sauerstoff (2) oder durch thermische Zersetzung (3) unter Bildung stabilerer Komplexe ein. Bei höheren Temperaturen findet schließlich eine vollständige thermische Zerstörung des Oberflächenkomplexes statt (4). Die nun gebildeten Schichtrandatome weisen eine sehr stark erhöhte Reaktivität auf, die sich ihrerseits in einer möglichen Aktivierung des molekularen Sauerstoffs äußert ("superactive sites").

Dadurch sind - stark vereinfacht - die Einzelreaktionen der Aktivierung des Makromoleküls Kohlenstoff aufgezeigt. Diese Oberflächenoxide bilden folglich den Reaktionsort der Kohlenstoffvergasungsreaktion und ihre Konzentration sowie ihre Strukturen haben einen direkten Einfluß auf die Vergasungsraten. Eine experimentelle Bestimmung der Oberflächenoxide bildet somit die Grundlage der Untersuchungen der Kohlenstoffoxidation in Hinblick auf Reaktivitäten und Umsätze. Die mit Oberflächenkomplexen belegte Oberfläche wird nach Laine et al.⁵¹⁾ "active surface area" (ASA) bezeichnet und kann wie folgt experimentell bestimmt werden:

- (i) ein vollständig ausgegastetes kohlenstoffhaltiges Material (950 °C, Vakuum, 3 h) wird bei 300 °C über 24 h einem Sauerstoffpartialdruck von 66.5 Pa ausgesetzt. Die Sauerstoffaufnahme kann mittels einer empfindlichen Thermowaage gemessen werden.
- (ii) Alternativ dazu kann durch eine sogenannte Temperatur-Programmierte-Desorption (TPD) unter Vakuum- oder Inertbedingungen eine vollständige thermische Zerstörung der Oberflächenkomplexe mit anschließender Detektion der Primärprodukte Kohlenmonoxid und Kohlendioxid vorgenommen werden.

Eine Berechnung der ASA erfolgt über die Bestimmung der Sauerstoffatome unter Zuhilfenahme der Fläche eines Sauerstoffatoms von 0,0863 nm².

$$ASA = n * s * 10^{-18} \quad [m^2/g]$$

n = Anzahl der Sauerstoffatome

s = Flächenbedarf eines chemisorbierten Sauerstoffatoms

Darüber hinaus gibt es jedoch noch verschiedene alternative Methoden zur Bestimmung und Charakterisierung von Oberflächenoxiden.

- (i) Messung des Gewichtsverlusts bei der thermischen Zerstörung von Oberflächenoxiden unter Einbeziehung der Messung der gebildeten Gase.
- (ii) FTIR-Untersuchungen⁵²⁾ des kohlenstoffhaltigen Materials. Aufgrund der starken Absorption der infraroten Strahlung durch schwarze Proben, müssen spezielle Techniken wie die Detektion mit Hilfe der Photoakustik⁵³⁾ oder der ATR-Technik (attenuated total reflection)⁵⁴⁾ verwendet werden.
- (iii) Weiterhin wurde versucht eine Charakterisierung sowie eine quantitative Bestimmung von funktionellen Gruppen der Oberfläche kohlenstoffhaltiger Materialien mit Hilfe naßchemischer Methoden durchzuführen. Garten et al.^{55,56)} sowie Boehm et al.^{57,58)} versuchten durch acidimetrische Bestimmung der verschiedenen sauren (und auch basischen) Oberflächengruppen, Informationen über Struktur sowie Konzentration zu bekommen. Alternativ dazu können auch Derivatisierungsreaktionen einzelner funktioneller Gruppen hinzugezogen werden.

Als Nachteil dieser Methode führen die Autoren an, daß jeweils nur ein Bruchteil des gesamten chemisch gebundenen Sauerstoffs strukturell zugeordnet werden kann. Diese Unsicherheit in der quantitativen Bestimmung einzelner Strukturen machte diese Methode unbrauchbar.

- (iv) Die Pyrolyse GC-MS entspricht de facto den TPD-Messungen. Durch extrem große Heizraten mit einer Größenordnung von mehreren hundert Grad in wenigen Millisekunden kann das Makromolekül in Einzelfragmente aufgespalten werden. Während dies routinemäßig in der Qualitätskontrolle (z.B. Kunststoffindustrie) zur Messung der Reinheit von Polymeren benutzt wird, kann bei kohlenstoffhaltigen Materialien eine qualitative Aussage über Einzelstrukturfragmente vorgenommen werden.
- (v) Die XPS-Spektroskopie^{59,60} bietet als oberflächensensible Methode einen Einblick in die Elementverteilung sowie in die Bindungsverhältnisse der Probe. In der Regel findet eine Zuordnung der gemessenen Bindungsenergien über eine Vergleichsmessung von Referenzsubstanzen statt.

4 Praktischer Teil

4.1 Auswahl der Substanzklassen

4.1.1 Auswahl der chlorierten organischen Spurenstoffe

Unter *de-novo-Synthese* versteht man die thermische Bildung chlorierter organischer Spurenstoffe auf Müllverbrennungsflugaschen aus partikulärem, d.h. makromolekularem Kohlenstoff unter Neubildung von Kohlenstoff-Chlor-Bindungen. Dabei unterscheidet man Primärprodukte der *de-novo-Synthese* als direkte Produkte aus partikulärem Kohlenstoff, sowie Sekundärprodukte, die aufgrund von Weiterreaktionen auf der Flugaschenmatrix aus Primärprodukten gebildet werden. Weiterhin muß als Quelle chlorierter Spurenstoffe die Bildung einzelner Reaktionsprodukte aus verschiedensten Vorläuferverbindungen (Precursor) in Betracht gezogen werden. Neben den chlorierten Benzolen und Phenolen, die bei Emissionsmessungen in sehr hohen Konzentrationen detektiert werden können, werden darüber hinaus kleinere, aliphatische Edukte^{61,62}) in Betracht gezogen. In Müllverbrennungsanlagen ist die Herkunft der Substanzen in der Regel ungeklärt. Beprobungen mit anschließender Reinigung und Fraktionierung der Proben zeigen jedoch die Anwesenheit einer Vielzahl an organischen Verbindungen⁶³).

Eine grundlegende Arbeit hinsichtlich der *de-novo-Synthese* auf Müllverbrennungsflugaschen stellt die Arbeit von Schwarz¹³) dar. In Laborexperimenten wurden unter anderem die temperaturabhängigen Mengen der gebildeten organischen Substanzen bestimmt und interpretiert. Eine prozentuale Aufteilung der gefundenen Substanzklassen ist nachfolgender Abbildung zu entnehmen.

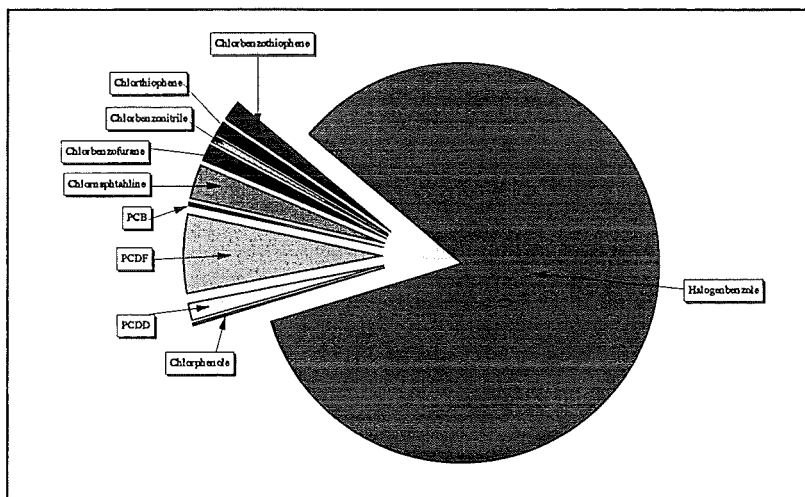


Abb. 4.1-1: Verteilung der gebildeten Substanzklassen nach Schwarz

Die gebildeten Mengen der PCBz, PCIPh und der PCDD/F nehmen mit über 90 % der gemessenen Substanzklassen eine dominante Stellung unter den chlorierten, organischen Substanzen ein.

Betrachtet man neben den Laborexperimenten die Praxis der Müllverbrennung, so sind vor allem Messungen der PCDD/F-Konzentrationen von Interesse⁸⁾. Das Hauptaugenmerk liegt dabei eher auf der Emissionsüberwachung und weniger auf dem Studium der *de-novo-Synthese*. In Testanlagen im Technikumsmaßstab⁶⁴⁾ sind neben den PCDD/F auch die PCIPh als Quasi-Vorläufersubstanzen der PCDD und die PCIBz aufgrund ihrer höheren Konzentrationen und damit ihres hohen Anteils am Gesamt-Organischen Kohlenstoff (TOC) und am Gesamt-Organischen Halogen (TOX) von Interesse. Darüber hinaus gibt es Bestrebungen, schwierige und aufwendige Analysen der PCDD/F durch einfacher und schneller zu bestimmende Leitparameter zu substituieren. Erwähnt sei hierbei der Versuch, Chlorbenzole als Leitmeßparameter für PCDD/F einzusetzen⁶⁵⁾.

Um aussagekräftige Ergebnisse hinsichtlich eines Zusammenhanges der Niedertemperatur-oxidation von Kohlenstoff mit den Bildungsraten chlorierter organischer Spurenstoffe zu bekommen, wurden die PCIBz, PCIPh und die PCDD/F für die nachfolgenden Untersuchungen ausgewählt.

Vorversuche zeigten, daß im System Flugasche-Aktivkohle innerhalb der betrachteten Reaktionszeiten gut und reproduzierbar zu messende Mengen der genannten Substanzklassen gebildet werden. Darüber hinaus decken sie mit über 90 % des von Schwarz bestimmten Spektrums den Hauptteil an *de-novo*-gebildeten Substanzklassen ab.

In der folgenden Übersicht sind die relativen Anteile sowie die Bildungsraten der untersuchten Substanzklassen aufgelistet.

Tab. 4.1-1: Relative Anteile und Bildungsraten der untersuchten Substanzklassen (Die Werte stellen Mittelwerte mehrerer Experimente dar. Die Summen gehen daher nicht zu 100% auf.)

	relativer Anteil [%]	Bildungsraten [ng/g·min] unter Berücksichtigung einer Reaktionszeit von 2 h
PCIBz	70 - 88	80 - 800
PCDF	8 - 27	4 - 125
PCDD	1 - 4	4 - 40
PCIPh	< 1 - 2	<4 - 25

4.1.2 Auswahl der Kohlen und der Flugasche

Als kohlenstoffhaltige Materialien wurden Aktivkohlen ausgewählt.

Aktivkohlen besitzen aufgrund ihrer mikrokristallinen Struktur endlich ausgeprägte Kohlenstoffsechsringschichten und -pakete mit zu den Rändern hin ausgebildeten Bindungen zu Heteroatomen wie Wasserstoff und Sauerstoff. Ein komplexes Porensystem und eine große Variabilität an innerer Oberfläche (600 - 1400 m²/g) gewährleisten darüber hinaus eine optimale Reaktionsoberfläche hinsichtlich der heterogenen Gas-Festkörper-Reaktion.

Auch lassen sich Aktivkohlen in dem zu untersuchenden Temperaturbereich der *de-novo-Synthese* durch eine metallkatalysierte (Teil-) Oxidation⁶⁶⁾ in die Hauptprodukte Kohlendioxid und Kohlenmonoxid, sowie in stabile Nebenprodukte umsetzen. Graphit und Ruß lassen sich unter den verwendeten Bedingungen erst bei höheren Temperaturen oxidativ umsetzen.

Als Flugasche wurde eine Elektrofilterasche einer kommunalen Hausmüllverbrennungsanlage mit einem Restkohlenstoffgehalt von ca. 4,2 % verwendet. Durch ihr ausgeprägtes Bildungspotential für chlorierte organische Spurenstoffe stellt die verwendete Flugasche für die Untersuchung von Bildungsmechanismen ein prädestiniertes Experimentiermedium dar.

Nachfolgende Tabelle listet die anorganischen Hauptbestandteile der Flugasche (diese Elemente dürften vorwiegend oxidisch vorliegen, so daß sich die Differenz zu 100 % dadurch erklärt) sowie die *de-novo-relevanten* Übergangsmetalle (vor allem Cu und Fe) anhand der Ergebnisse einer Röntgenfluoreszenzanalyse⁶⁷⁾ auf.

Tab. 4.1-2: Röntgenfluoreszenzanalyse der Flugasche einer kommunalen Hausmüllverbrennungsanlage (Die Bestimmung der Anionen erfolgte über die ionenchromatographische Bestimmung; die Bestimmung des Kohlenstoffgehalts über die Messung von Kohlenstoff in Feststoffproben)

Cu	0,11 %	Mg	1,30 %
Fe	1,98 %	Ca	7,21 %
Ni	420 ppm	Al	8,20 %
Zn	2,35 %	Si	16,70 %
Pb	1,25 %	Cl	6,26 %
Mn	0,16 %	F	0,27 %
Na	2,00 %	C	4,20 %
K	3,87 %		

Eine Charakterisierung der Flugaschenmatrix in Bezug auf die Anwesenheit verschiedener mineralischer Phasen wurde innerhalb dieser Arbeit nicht durchgeführt. In diesem Zusammenhang sei auf die Arbeiten von Mandl⁶⁸⁾ verwiesen, der durch lichtmikroskopische Untersuchungen bereits qualitative Aussagen zu einzelnen Partikeln machen konnte. Darüber hinaus gibt es weitere Untersuchungen, die sich mit der Charakterisierung einzelner Phasen beschäftigen⁶⁹⁾.

Eine Charakterisierung des Kohlenstoffanteils der Flugasche ist nur über mikroskopische und elementspezifische spektroskopische Verfahren möglich. Aus diesem Grunde wurde für die Versuchsreihen die Ausgangsflugasche derart modifiziert, daß deren Ausgangskohlenstoff oxidativ zerstört wurde. Dabei wurden jeweils ca. 100 g FA in einer Porzellanschale bei 600 °C für 5 h unter synthetischer Luft behandelt. Der Restkohlenstoffgehalt der thermisch behandelten FA lag unterhalb der Nachweisgrenze der Kohlenstoffbestimmung in Feststoffproben (< 0,1 %). Dies war Voraussetzung für eine Entkopplung von FA und Kohlenstoff, da dieser nun gezielt - in Form von Aktivkohle - hinzugesetzt und durch entsprechende Verfahren charakterisiert werden konnte.

Die thermisch behandelte FA selbst (FATH) wurde durch mehrmalige kalte Extraktion mit Cyclohexan und Toluol von organischen Stoffen befreit und anschließend im Gefriertrockner getrocknet.

Für die den thermischen Experimenten zugrundeliegenden Ausgangsmaterialien, FATH und zwei verschiedene Aktivkohlen, wurden die Blindwerte der zu messenden Substanzen bestimmt.

Tab. 4.1-3: Blindwerte der Ausgangsmaterialien in ng/g
(Die Nachweisgrenze liegt - je nach Chlorierungsstufe - zwischen 0,1 und 0,3 ng absolut)

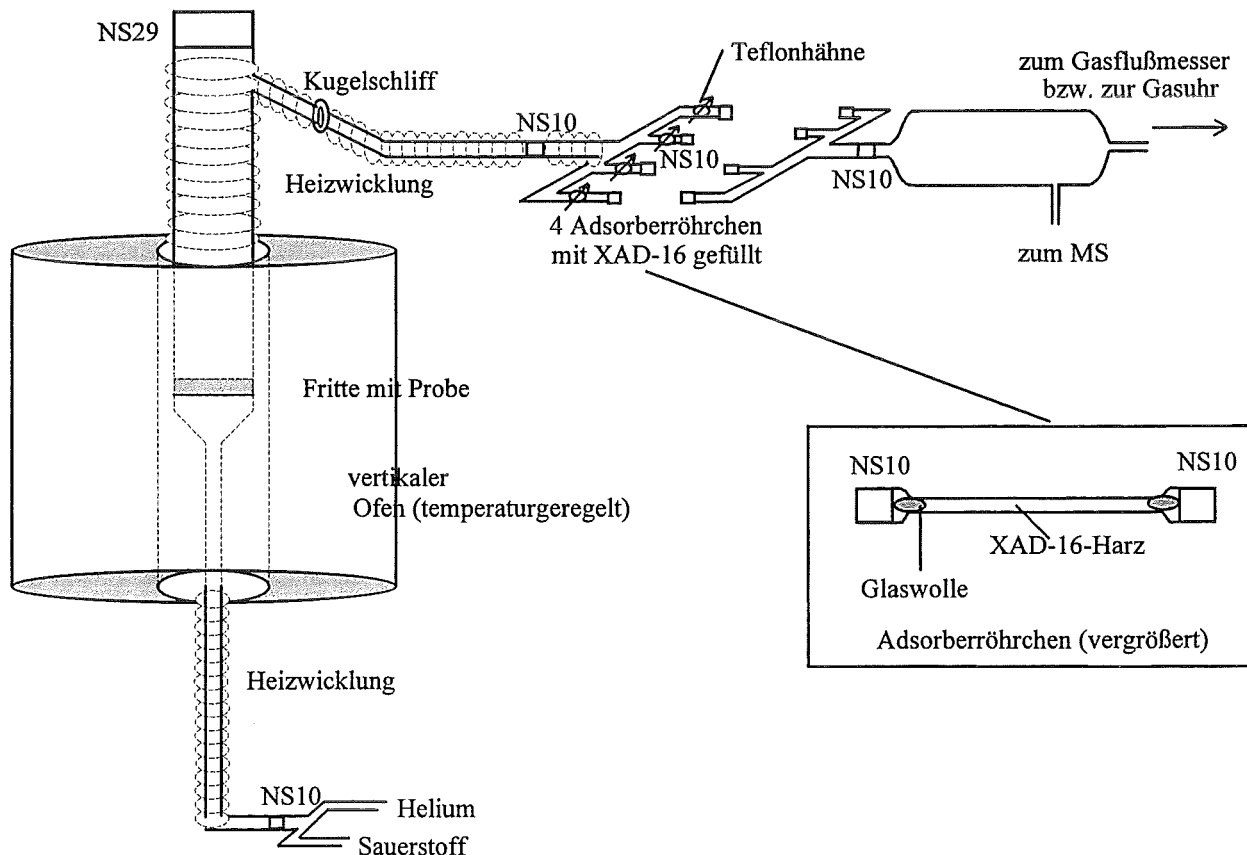
	PCIBz	PCIPh	PCDD	PCDF
A-Kohlen (Merck, A 35/4)	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
abgebrannte FA	196	92	n.n.	n.n.

Sämtliche Aktivkohlen, die kohlenstofffreie Flugasche sowie die Ausgangsmaterialien für die synthetischen Mischungen kamen in einem Gemenge zum Einsatz, das so homogen und dadurch so reproduzierbar wie möglich hergestellt werden sollte.

4.2 Experimenteller Aufbau

Die nachfolgend dargestellte Apparatur wurde sowohl zur Durchführung der thermischen Experimente an Flugaschen und an Flugasche-Aktivkohlen-Mischungen, als auch zur Desorptionsmessung von Oberflächenkomplexen verwendet.

Abb. 4.2-1: Skizzierte Apparatur (stark schematisiert; NS = Normschliff, XAD-16 = Amberlite® XAD-16)



Die Apparatur besteht komplett aus Quarzglas. Der obere Teil des Ofenreaktors hat einen Durchmesser von 20 mm. Das Reaktorrohr besitzt eine Länge von 65 cm. Die Probenfüllhöhe beträgt ca. 0,5 - 1 cm oberhalb der Fritte, je nach Probenmaterial. Die Fritte mit der Probe befindet sich im zentralen Teil des vertikalen Ofens, der temperaturgeregelt ist. Der Ofenraum besteht aus einem Keramikrohr mit einer Länge von 30 cm. Die Zone konstanter Maximaltemperatur hat eine Längenausdehnung von ca. 10 cm. Im oberen Teil des Quarzglasreaktors befindet sich ein dünnes Quarzröhrchen zum Einführen eines Thermoelements. Das Ende dieses Thermoelements liegt auf der Höhe der Fritte in der Probe und dient zur Messung der Proben-temperatur. Anhand dieser Temperatur wird die Stellung des Ofens zu Beginn der exothermen Kohlenstoffoxidation manuell geregelt, so daß in der Regel die Solltemperatur auf ± 3 °C konstant gehalten werden kann.

Der Gaseinlaß sowie der obere Gasauslaß - bis zu den Adsorberröhrchen hin - sind mittels eines Heizbandes auf 160 °C beheizt. Dadurch wird das Reaktionsgas vorgeheizt und abgasseitige Kondensationseffekte werden minimiert.

Die Adsorberröhrchen sind mit ca. 200 mg gereinigtem Amberlite®XAD-16 gefüllt, das mittels silanisierter Glaswolle fixiert wird.

Aus der nachfolgenden Beprobungskammer wird über die Zuleitungskapillare für das Massenspektrometer (MS) ein Aliquot der Gasphase entnommen und permanent ins MS geleitet.

Die Messung der Oxidationsprodukte (CO und CO₂) erfolgte on-line mit einem Massenspektrometer für die Messung von Permanentgasen. Verwendet wurde ein *PGA 100* der Firma *Leybold AG* für den Massenbereich 1 - 100 amu. Die Kalibrierung des Massenspektrometers erfolgte mit einem Prüfgas der Firma *Messer-Griesheim*, das die gleichen Komponenten (He, O₂, CO und CO₂) wie die zu analysierende Mischung enthielt und wurde jeweils vor jedem Experiment durchgeführt. Die Linearität des MS war über den gesamten Meßbereich gewährleistet und wurde zu Beginn mit Hilfe einer Gasmischvorrichtung für Kohlendioxid überprüft. Der Gaseinlaß erfolgte über eine Einlaßkapillare und ein Feindosierventil. Dadurch wurde eine laminare Gasströmung im Einlaßbereich sichergestellt, so daß keine Diskriminierung von Einzelkomponenten zu erwarten war. Das Saugvolumen der Gasförderpumpe und somit das Verhältnis von beprobtem zu nicht beprobtem Anteil wurde auf ca. 1:1 eingestellt. Der erreichte Gesamtmeßdruck im MS betrug $2,0 - 2,3 \cdot 10^{-5}$ mbar. Die Ionisierungsenergie war mit 70 eV vorgegeben und über eine Empfindlichkeitsmessung des Massenspektrometers (bezogen auf Stickstoff) konnte mit einer SEV-Spannung (Sekundärelektronenvervielfacher) von 1380 V gearbeitet werden.

4.3 Reaktionsbedingungen

Seitens der Gasatmosphäre wurden einfache, oxidierende Bedingungen gewählt und dem System angepaßt. Aufgrund der durchzuführenden abgasseitigen Gasanalyse und der nachfolgend beschriebenen Störung durch Stickstoff ($m/z = 28$), wurde mit einer Helium/Sauerstoffmischung anstelle synthetischer Luft gearbeitet. Der Sauerstoffanteil betrug zwischen 14 und 18 Vol.-%. Der Einsatz von Wasserdampf wurde weitestgehend vermieden. In Einzelexperimenten wurde lediglich dessen Einfluß auf die Bildung der Verbindungen aller Chlorierungsgrade im Vergleich zu wasserdampffreien Atmosphären untersucht. Die Gasflüsse betragen 50 ml/min bei den Desorptionsexperimenten und 60 ml/min bei den thermischen Experimenten. Die Reaktionszeit bei den thermischen Experimenten wurde in der

Regel mit 120 min so gewählt, daß die Bildung organischer Spurenstoffe gegenüber der Zerstörung dominant war. Wurden mehrere XAD-Röhrchen nacheinander beladen, so betrug die Beladungszeit im allgemeinen 30 min/Röhrchen.

Der Kohlenstoffanteil in den Mischungen wurde zwischen 4 und 5 Gew.-% eingestellt und mit einem *Ströhlein C-MAT 550 PC* bestimmt. Hierzu wurden die gemahlene Formkohlen in der Siebfraction $< 63 \mu\text{m}$ verwendet. Die Pulverkohlen hingegen wurden ungesiebt verwendet und hatten laut Hersteller Partikelgrößen $< 150 \mu\text{m}$ mit maximalen Anteilen $< 44 \mu\text{m}$ und $< 10 \mu\text{m}$. Um eine maximale Homogenisierung der Mischungen zu erzielen, wurden die Aktivkohlen und die FA eingewogen, in Methanol suspendiert und anschließend wurde das Lösungsmittel abdestilliert. Restliches Lösungsmittel wurde im Gefriertrockner bei $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ und 0,2 mbar entfernt. Für die durchzuführenden Versuchsreihen wurde genügend Probenmaterial zu Beginn der Experimente zur Verfügung gestellt, damit sämtliche Schwankungen zwischen den einzelnen Probenchargen ausgeschlossen werden konnten.

Hinsichtlich der Probeneinwaage für die Durchführung eines thermischen Experiments gilt allgemein: Je niedriger die Probeneinwaage, desto weniger deutlich machen sich Sekundäreffekte bemerkbar. Derartige Effekte sind beispielsweise Adsorptions- und Desorptionseffekte an den Kohlenstoffpartikeln der Probe. Dies kann sich in einem sogenannten "Chromatographieeffekt" äußern. Die Probe wirkt dabei als stationäre Phase und Weiterreaktionen von "Primärprodukten" auf der FA selbst sind die Folge. Da diese Phänomene - wenn überhaupt - nur qualitativ beobachtbar sind, ist es von Vorteil innerhalb der einzelnen Versuchsserien vergleichbare Einwaagen zu verwenden. Da die Bildungsraten der untersuchten chlorierten Spurenstoffe sowie die der Reaktionsprodukte der Kohlenstoffoxidation teilweise sehr hoch waren, konnten Probenmengen von 1 - 2 g/Experiment eingesetzt werden.

4.4 Massenspektrometrische On-line-Messung der Reaktionsprodukte CO und CO₂

Aus der Notwendigkeit heraus, ein Verfahren zu entwickeln, das sowohl die Desorptionsprodukte der Aktivkohlen, als auch die Oxidationsprodukte während eines thermischen Experiments meßbar macht, wurde die Ofenapparatur entsprechend erweitert. Sowohl Stieglitz et al.¹²⁾ als auch Schwarz¹³⁾ konnten die Kohlenstoffoxidation mit Hilfe der gaschromatographischen Bestimmung bzw. der indirekten gravimetrischen Bestimmung von Natriumcarbonat über ein gesamtes Experiment hinweg bestimmen. Hierbei nutzte man die Reaktion von Kohlendioxid mit Natriumhydroxid zu Natriumcarbonat. Milligan und Altwicker²⁵⁾ hingegen zogen diskontinuierlich Gasproben und analysierten diese in einem katalytischen Methanisierungsreaktor mit anschließender Flammenionisation des gebildeten Methans.

Ziel war es jedoch, nicht nur eine Bilanzierung des Kohlenstoffabbrands über das Gesamtexperiment zu sichern, sondern vielmehr über ein Echtzeit-Monitoring den zeitlichen Verlauf der Desorption unter Inertbedingungen sowie der Oxidation meßbar zu machen.

Hierzu stehen prinzipiell verschiedene Meßmethoden zur Verfügung:

Der Einsatz von Infrarotmeßgeräten nach dem Prinzip der nicht dispersiven Infrarotspektroskopie setzt in der Regel Gasflüsse von 30 - 60 l/h voraus⁷⁰). Als hinreichende Bedingung gilt, daß das endliche Volumen der Meßküvette die limitierende Komponente für eine Erniedrigung der Gasflüsse und daher für die Detektion unterschiedlicher Volumenkonzentrationen der zu messenden Komponenten darstellt.

Die quasi-kontinuierliche Messung von Permanentgasen mittels der Gaschromatographie unter Verwendung von gepackten Säulen und geeigneter Detektionsmethoden stellt auch eine geeignete Meßmethode dar. Hierzu wurde die Verwendung eines *F22*-Gaschromatographen der Firma *Perkin Elmer* mit einer 4 m Porapak Q-Säule und einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) getestet. Als Trägergas wurde Helium mit einem Fluß von 30 ml/min verwendet. Die Detektortemperatur betrug 200 °C, die Filamenttemperatur 375 °C. Als Injektionsmethoden standen entweder die Injektion mit einer gasdichten Spritze oder die Probenaufnahme mittels einer Probenschleife zur Verfügung. Beide Verfahren wurden getestet; die aufgegebenen Volumina betragen 500 µl. Im isothermen Betrieb bei 70 °C konnte CO₂ von den weiteren Permanentgasen Stickstoff und Sauerstoff getrennt detektiert werden. Eine Abtrennung des Kohlenmonoxids von Stickstoff und Sauerstoff war jedoch erst durch eine zeitaufwendigere Temperaturprogrammierung möglich.

Dadurch war nun lediglich die Möglichkeit gegeben, ca. alle 6 - 7 min eine Gasprobe auf ihren Kohlendioxidgehalt hin zu bestimmen. Alternativ könnte man mit einer Vielzahl an Gasmäusen eine Quasi-Echtzeitmessung realisieren.

Eine weitere, und im Folgenden angewandte Methode stellt die Echtzeitmessung von Permanentgasen in einem Massenspektrometer dar. Da dies jedoch, ohne eine vorherige Trennung der Einzelsubstanzen, eine zeitgleiche Detektion von Einzelmassen mit hinreichend genauer Zuordnung voraussetzt, müssen folgende Kriterien erfüllt sein:

- (i) die Probenmatrix sollte möglichst einfach aufgebaut und über die Meßzeit hinweg in ihrer Zusammensetzung der Substanzen konstant sein,
- (ii) Überschneidungen einzelner Massenspuren sollten deutliche Intensitätsunterschiede der zugehörigen Substanzen aufweisen,
- (iii) eine Kalibrierung des Massenspektrometers mit einem Gasgemisch gleicher Zusammensetzung wie bei der anschließenden Messung muß sichergestellt werden.

Die Berechnung der Gaskonzentrationen erfolgte mit der Auswerteroutine *Masterquad Version 3.0ß* der *Leybold AG*. Grundlage der Auswertung bildete eine Matrixanalyse, die die am häufigsten auftretenden Fragmente einer Substanz zur Auswertung heranzieht. Im folgenden ist die Kalibriermatrix (= Meßmatrix) mit den einzelnen Massenspuren in einer Tabelle dargestellt.

Tab. 4.4-1: Relative Intensitäten (%) der Einzelfragmente in Form einer Matrixdarstellung.

Gas Masse	CO	CO ₂	O ₂	He
4	-	-	-	100,00
12	2,31	4,78	-	-
16	0,74	9,47	8,89	-
28	94,97	6,73	-	-
32	-	-	90,40	-
44	-	79,02	-	-

Als Ergebnis erhält man die Konzentrationen der Einzelkomponenten entsprechend ihrem Partialdruck im System. Die Integration der Konzentrations-/Zeit-Kurve liefert bei bekanntem Gasfluß bzw. Gesamtgasvolumen die molaren Mengen an Kohlenmonoxid und Kohlendioxid.

Bei der Messung der Kohlenstoffoxidation während eines thermischen Experiments werden die aktuell ermittelten Volumenkonzentrationen an Kohlendioxid bzw. -monoxid jeweils über vierzig Meßwerte gemittelt und abgespeichert. Hierzu wird zu Beginn des Experiments eine bestimmte Gasphasenzusammensetzung eingestellt und das Experiment gestartet.

Im Unterschied zur Kohlenstoffoxidation muß bei der Ermittlung der Oberflächenoxide sichergestellt sein, daß die Atmosphäre keine Restanteile an oxidierenden Gasen enthält. Verwendet wird Helium 5.0, das sowohl über Silicagel getrocknet, als auch über eine Oxyorb-Patrone (*Messer-Griesheim*) von Spuren an Sauerstoff befreit wird. In einem primären Heizschritt von 25 °C auf 300 °C wird die Aktivkohle von Anteilen an physisorbierten Stoffen befreit. Je nach Kohlenoberflächenstruktur liegen unterschiedliche Mengen Kohlendioxid adsorbiert vor. Im Gegensatz dazu ist der Anteil an desorbiertem Kohlenmonoxid im Niedertemperaturbereich (NTB), aufgrund der Abwesenheit in der Laborluft, vernachlässigbar klein.

Nach ca. 20 - 25 min sind die Signale für Kohlendioxid und -monoxid wieder auf den Nullwert zurückgegangen. Nun beginnt die Temperaturbehandlung der eigentlichen thermischen Zerstörung der Oberflächenoxide. Als Endtemperatur wurden 1100 °C gewählt. Da kein temperaturprogrammierter Ofen zur Verfügung stand, konnte nur mit maximaler Heizrate von ca. 50 K/min geheizt werden, so daß keine temperaturlöste thermische Desorption möglich war. Lediglich die unterschiedlichen Peakformen sowie die Unterschiede in den Desorptionstemperaturen von CO₂ und CO deuteten die unterschiedlichen Bindungsverhältnisse des Sauerstoffs auf der Kohlenoberfläche an.

Um sicherzugehen, daß es sich bei den gemessenen Gasen auch tatsächlich um desorbierte Oberflächenoxide handelt, und nicht etwa um Oxidationsprodukte, die durch die Anwesenheit von Restsauerstoff gebildet werden, wurden die desorbierten Aktivkohlen nach einer Abkühlphase unter Helium ein zweites Mal in gleicher Weise behandelt. Während dieser Temperaturbehandlung konnten weder Kohlendioxid noch Kohlenmonoxid gemessen werden. Dadurch war bestätigt, daß eine Desorption ohne anschließenden Kontakt mit oxidierenden Gasen die Oberflächenoxide irreversibel thermisch zerstört. Darüber hinaus war die Dichtheit der Schliffverbindungen gegenüber Sauerstoff experimentell bestätigt.

Die irreversible Desorption der Oberflächenoxide hat jedoch nur Gültigkeit, solange die Probe unter Inertgas gehalten wird. Sobald der Kontakt zu oxidierenden Gasen wieder gegeben ist, bilden sich die entsprechenden Oberflächenoxide aus. Je nach Reaktionstemperatur bilden sich basische oder saure Oberflächenoxide. Während sich nach Abkühlung unter einer Inert-

gasatmosphäre bis auf RT nach anschließendem Belüften basische Oberflächenstrukturen⁷¹⁾ ausbilden, kommt es durch Kontakt mit oxidierenden Gasen bei Temperaturen von 200 - 300 °C zur Ausbildung von sauren Strukturen⁵⁷⁾.

4.5 Analytik

4.5.1 Schadstoffanalytik auf Flugasche, Adsorberharz und in der Apparatur

Bei den thermischen Experimenten sind die gebildeten organischen Substanzen auf verschiedene Matrices verteilt, die separat aufgearbeitet und analysiert werden. Einerseits handelt es sich um partikelgebundene chlorierte Spurenstoffe, die auf der Flugasche adsorptiv gebunden sind. Andererseits werden die flüchtigen, d.h. die gasförmigen oder aerosolgebundenen Reaktionsprodukte auf einem geeigneten Adsorbens adsorbiert. Vereinfacht gesagt fallen bei den durchgeführten Experimenten unterschiedliche Feststoffmatrices an, die aufgrund der unterschiedlichen chlorierten Spurenstoffe sowie der potentiellen Störkomponenten einer unterschiedlichen Probenaufarbeitung (clean-up) unterzogen werden. In den nachfolgenden Abschnitten werden die einzelnen Schritte beschrieben.

4.5.1.1 Wiederfindungsraten von Chlorbenzolen und Chlorphenolen auf XAD-Harz

Die gasförmigen bzw. flüchtigen Spurenstoffe werden durch Adsorption auf geeigneten Polymermaterialien aufkonzentriert. Dabei wird - wie in Abbildung 4.2-1 schematisch dargestellt wurde - das beheizte Abgas durch Glasröhrchen geleitet, die mit einem speziellen Polymerharz als Adsorbens gefüllt sind.

Ein wichtiges Kriterium für den Einsatz von Polymerharzen als Adsorbentien ist die Wiederfindungsrate der adsorbierten Substanzen durch geeignete Desorptions- bzw. Elutionsverfahren. Als Adsorbermaterial wurde Amberlite®XAD-16 ausgewählt. Es handelt sich dabei um ein Polymer auf der Basis von Polystyrol mit definierter spezifischer Oberfläche und Porengröße. Im vorliegenden Fall wurde ungesiebtetes Material mit einer Porengröße von ca. 10 nm (d.h. geeignet für Moleküle bis MG = 1200) und einer spezifischen Oberfläche von 800 m²/g verwendet⁷²⁾. Die Reinigung des Harzes erfolgte durch Waschen mit demineralisiertem Wasser, 1 N Natronlauge, 1 N Salzsäure und wiederum demineralisiertem Wasser. Anschließend wurde das feuchte Material in einer Soxhletextraktion nacheinander mit Methanol, Toluol und zuletzt mit Methylenchlorid extrahiert. Abschließend unterzog man das gereinigte Harz einem Trocknungsprozeß über 24 h bei 110 °C im Trockenschrank. Die gemessenen Blindwerte der Einzelisomere der PCIBz, PCIPh und PCDD/F lagen unterhalb der Nachweisgrenze (NWG bei ca. 0,1 ng absolut).

In der Praxis der thermischen Experimente zeigte sich, daß bei den verwendeten Reaktionsbedingungen lediglich PCBz und PCIPh - aufgrund ihrer Dampfdrücke - flüchtig genug sind, um von der Flugasche in die Gasphase übertreten zu können und damit abgasseitig an XAD-16-Harz adsorbiert werden zu können.

Zur Bestimmung der Wiederfindungsrate (WFR) der Einzelverbindungen wurde wie folgt verfahren: Eine Standardlösung (Konzentrationen der Einzelsubstanzen ca. 800 - 2000 ng absolut), die jeweils ein Isomer aller Chlorierungsstufen in n-Hexan enthielt (2,5-D2CIBz, 2,4,5-T3CIBz, 2,3,4,6-T4CIBz, P5CIBz, H6CIBz, 1,3-D2CIPh, 1,3,5-T3CIPh, 1,2,4,5-T4CIPh, P5CIPh) wurde einmal direkt auf das XAD-Harz (WFR1) und das zweite Mal über die Gasphase (WFR2) auf das XAD-Harz adsorbiert. Bei letzterem injizierte man 10 µl der Standardmischung in den heißen Gasstrom vor dem XAD-Röhrchen. Dazu wurde die bereits skizzierte Ofenapparatur verwendet. Allerdings wurde das Adsorberröhrchen direkt an den Gasauslaß des Hauptrohres angeschlossen. Der NS 29-Glastopfen wurde durch ein gasdichtes Septum ersetzt, durch das die Hexanlösung injiziert wurde. Um sicherzustellen, daß die Verbindungen weder auskondensierten noch sich im Reaktionsrohr verteilten, wurde bei einem Gasfluß von 100 ml/min, einer Ofentemperatur von 350 °C sowie einer Glastemperatur von ca. 200 °C gearbeitet. Letztere wurde durch Verwendung eines Heizbandes sichergestellt.

Von den drei verschiedenen Lösungsmitteln (n-Hexan, Dichlormethan, Diethylether), die zur Elution (kalt) sowie zur Extraktion (30 min, Rückfluß) verwendet wurden, zeigte Dichlormethan bei der Heißextraktion die besten Resultate. Die Elution des Adsorberharz erfolgte mit ca. 10 - 15 ml des entsprechenden Lösungsmittels. Hierzu wurde das Adsorberröhrchen nach Eintauchen in das Lösungsmittel unter Anlegen eines Unterdruckes mehrmals durchgespült. Bei der Heißbatchextraktion dagegen wurde der Inhalt des Adsorberröhrchens in einen 100 ml-Rundkolben gespült. Die Lösung samt Adsorbens wurde über 30 min am Rückfluß erhitzt und anschließend durch ein Falterfilter abfiltriert.

Im Anhang Tabelle 8.2 sind die weiteren Daten der einzelnen WFR bei der Verwendung unterschiedlicher Lösungsmittel und Reaktionsbedingungen aufgelistet.

Tab. 4.5-1: WFR der PCBz und der PCIPh (in %) von XAD-16-Harz bei der Heißbatchextraktion mit Dichlormethan (30 min)

	2,5-D2CIBz	2,4,5-T3CIBz	2,3,4,6-T4CIBz	P5CIBz	H6CIBz
WFR1	108 %	75 %	85 %	120 %	125 %
WFR2	98 %	94 %	n.g.	97 %	87 %

	1,3-D2CIPh	1,3,5-T3CIPh	1,2,4,5-T4CIPh	P5CIPh
WFR1	133 %	86 %	100 %	104 %
WFR2	75 %	69 %	n.g.	59 %

Die Wiederfindungsraten der direkt auf das Harz gegebenen Standards sind tendenziell höher, was bereits verdeutlicht, daß durch die Probenaufgabe über die Gasphase leichte Verluste zu erwarten sind. Abgesehen von den Verlusten durch die Probenaufgabe sollte eine Aussage über das Verfahren der Probenaufbereitung inklusive der Extraktion bzw. Elution gemacht werden. Da sämtliche Werte akzeptable Wiederfindungsraten aufweisen, kann das Verfahren wie beschrieben angewandt werden.

Eine Aufarbeitung des Extraktes war nicht nötig. In der Regel wurde lediglich eine Abtrennung der PCIPh-Fraktion vorgenommen (Beschreibung unter Punkt 3.5.1.2 c)). Bei den Mes-

sungen auf PCDD/F empfahl es sich, die Probe mittels einer Aluminiumoxidsäule (Beschreibung unter Punkt 3.5.1.2 b)) zu fraktionieren.

Ein weiteres Auswahlkriterium des Adsorbentmaterials ist dessen Aufnahmekapazität bzw. dessen spezifisches Durchbruchvolumen. Unter dem Durchbruchvolumen⁷³⁾ versteht man das Gasvolumen, bezogen auf ein Gramm Adsorbens, das das Adsorbens unter Anreicherungsbedingungen durchströmt und die Substanz gerade eben wieder austreten läßt. Da die Konzentrationen der flüchtigen Spurenstoffe je nach Reaktionsbedingungen starken Schwankungen unterliegen, muß sichergestellt werden, daß die Adsorption immer quantitativ verläuft.

Zur Überprüfung der Aufnahmekapazität des Adsorbens wurden bei einem thermischen Experiment mit Flugasche zwei Adsorberröhrchen hintereinander geschaltet, so daß ein Durchbruch einzelner Substanzklassen durch die separate Analyse der beiden Adsorberröhrchen detektiert werden konnte.

Nachfolgende Tabelle listet die absoluten Konzentrationen der flüchtigen Substanzen beider Röhrchen und den Anteil der "durchgebrochenen" Substanzen prozentual gegenüber dem ersten Röhrchen auf. Die Versuchsbedingungen waren: Ofen- und Proben temperatur: 350 °C, Reaktionszeit: 120 min, Beladungszeit XAD-Röhrchen: 120 min, Gasfluß: 60 ml/min, Wasserdampfgehalt: 150 mg/l.

Tab. 4.5-2: Durchbruchraten der Adsorberröhrchen

	1. XAD-R. [ng abs.]	2. XAD-R. [ng abs.]	Anteil 2. XAD-R. [%]
2CIBz	2760	15	0,50
3CIBz	13390	5	0,04
4CIBz	35570	5	0,01
5CIBz	1500	n.n.	-
6CIBz	5	n.n.	-
2CIPh	25	n.n.	-
3CIPh	10	n.n.	-
4CIPh	n.n.	n.n.	-
5CIPh	10	n.n.	-

Die Verwendung der mit XAD-Harz gefüllten Adsorptionsröhrchen im Rahmen dieser Arbeit bietet folgende Vorteile:

- (i) Es findet eine nahezu quantitative Adsorption der flüchtigen Komponenten eines thermischen Experiments statt, die durch geeignete Extraktionsverfahren reversibel und mit akzeptablen Wiederfindungsraten der Analytik zugänglich gemacht werden können.
- (ii) Die Handhabbarkeit der Probennahme der flüchtigen Komponenten wird gegenüber der "Impingermethode"¹³⁾ verbessert.
- (iii) Die nachgeschaltete Analytik von Permanentgasen im Abgasstrom setzt eine lösungsmittelfreie Probennahme der Organochlorverbindungen voraus.

4.5.1.2 Probenaufarbeitung

Grundlage der angewandten Methoden sind Richtlinien der VDI-Kommission⁷⁴⁾ sowie der EPA⁷⁵⁾. Allerdings wurden im Rahmen dieser Arbeit einige Modifikationen am "Clean-up" durchgeführt, die nachfolgend beschrieben sind. Da es sich immer um gleichbleibendes Probenmaterial handelte, konnte die Aufarbeitung hinsichtlich der gewählten Bedingungen optimiert werden.

Ziel der Aufarbeitung ist, neben der Fraktionierung der Probe, die Abtrennung störender und die Anreicherung der gewünschten Substanzklassen. In der Regel bietet sich hierfür die Fest-Flüssig-Chromatographie bei Normaldruck oder eine entsprechende Variante bei höheren Drücken⁷⁶⁾ an. Im Rahmen der Optimierung der Probenaufarbeitung sowie der Anpassung an die verschiedensten Matrices sind diverse Kombinationen der Fest-Flüssig-Chromatographie angewandt worden⁷⁷⁾. In der Analytik von Flugascheextrakten genügt in der Regel eine Kombination aus einer destruktiven und einer fraktionierenden säulenchromatographischen Trennung unter Normaldruck.

Die Probenaufarbeitung gliedert sich dabei in folgende Schritte:

- (i) Einwaage und Säureaufschluß mit anschließender Gefriertrocknung
- (ii) Zugabe der ¹³C-markierten internen Standards (ISTD)
- (iii) Batchextraktion mit Toluol, 24 h
- (iv) säulenchromatographische Abtrennung störender Substanzklassen, Fraktionierung und Aufkonzentrierung der Probe

Säureaufschluß

Die Säurebehandlung wird durch Suspendieren der eingewogenen FA mit Salzsäure in einem Zentrifugenglas durchgeführt. Dabei läßt man die Probe mit ca. 50 - 60 ml einer Mischung aus konz. Salzsäure und demineralisiertem Wasser (1 : 3) für 10 - 15 min unter Rühren reagieren. Anschließend zentrifugiert man in einer Laborzentrifuge, dekantiert die Salzsäure (inzwischen durch die Anwesenheit von Metallchloridkomplexen gelb bis grün gefärbt) und wäscht die Probe zweimal mit demineralisiertem Wasser nach. Die Probe wird anschließend im Gefriertrockner für 12 h bei - 80 °C und 0,2 mbar getrocknet. Die Salzsäure wird zur Abtrennung der gelösten Chlorphenole mit Toluol zweimal ausgeschüttelt und anschließend verworfen. Die Toluolphase wird nach Trocknung über Natriumsulfat der weiteren Extraktion der Probe zugesetzt.

Zugabe interner Standards (ISTD)

Nach der Gefriertrocknung der Probe gibt man die internen ¹³C-markierten Standards (ISTD) mittels *Eppendorf*-Pipettierhilfe und Einwegpipettenspitzen auf die Probe. Dazu stehen zwei verschiedene Standardmischungen zur Verfügung. Die nachfolgend aufgeführten ¹³C-markierten PCIBz und PCIPh liegen in einer gemeinsamen Standardlösung vor, während die ¹³C-markierten PCDD sowie die PCDF als separate Standardlösungen vorliegen. Die Konzentrationen der Einzelsubstanzen werden mittels Herstellerangaben berechnet und sollen eine Genauigkeit von ± 10 % aufweisen. Die relativen Konzentrationen der Standards (d.h. die Ver-

hältnisse ihrer Konzentrationen) werden in regelmäßigen Zeitintervallen überprüft. Hierzu werden die Verhältnisse der Signale des Kohlenstoff- sowie des Chlorkanals eines Atomemissionsdetektors herangezogen. Da diese Signale substanzunabhängig sind⁷⁸⁾, kann durch einfache Verhältnisbildung der Peakflächen auf eine Veränderung der Standardlösung geschlossen werden.

Die Konzentrationen der Einzelsubstanzen der PCIBz und der PCIPh in der Mischung betragen 2,4 ng/µl, so daß bei einer Zugabe von 100 µl 240 ng absolut der Probe zugegeben werden.

Verwendete Standards (¹³C-ISTD):

PCIBz	Mischung aus zwei Cocktails (Promochem) in Isooktan
EM-1724-A	Monochlor - Trichlor
EM-1725-A	Trichlor - Hexachlor
PCIPh	Mischung aus zwei Cocktails (Promochem) in Isooktan
EM-1726-A	Monochlor - Trichlor
EM-1727-A	Trichlor - Pentachlor

Bei den PCDD und den PCDF werden je nach Meßmethode unterschiedlich konzentrierte Standardlösungen verwendet. Für die MSD-Messungen werden lediglich PCDD-Standards im Konzentrationsbereich zwischen 2,8 - 4,6 ng/µl verwendet, was bei einer Zugabe von 25 µl, einer Menge zwischen 70 - 115 ng absolut entspricht. Eine erhöhte Zugabe der Verbindungen höherer Massen (O8CDD) kompensiert dabei die niedrigere Empfindlichkeit des Detektors im höheren Massenbereich. Während aufgrund von Überlappungen einzelner Massen zwischen den PCDF-Standards und den einzelnen nativen PCDDs auf die Zugabe von PCDF-Standard bei den MSD-Messungen verzichtet wird, können diese bei der hochauflösenden Massenspektrometrie verwendet werden. Aufgrund der sehr viel höheren Empfindlichkeit (Faktor 100) kann jedoch mit weitaus niedrigeren Konzentrationen gearbeitet werden. Die Absolutmengen an PCDD und PCDF betragen zwischen 2,4 - 4,3 ng

Die Zugabe des Ausbeutestandards (¹³C₆-TCDD), die nach der vollständigen Aufarbeitung der Probe erfolgt, sollte idealerweise in derselben Absolutmenge wie die des T4CDD-Standards erfolgen.

Aus folgenden Einzelstandards werden jeweils niedrig- und hochkonzentrierte PCDD- und PCDF-Standardmischungen hergestellt.

Verwendete Standards (^{13}C -ISTD):

PCDD/F	Einzelisomere (Promochem) in Nonan ($^{13}\text{C}_{12}$ -ISTD)
ED-900	2,3,7,8-T4CDD
ED-955	1,2,3,7,8-P5CDD
ED-966	1,2,3,4,7,8-H6CDD
ED-972	1,2,3,4,6,7,8-H7CDD
ED-981	O8CDD
EF-904	2,3,7,8-T4CDF
EF-952	1,2,3,7,8-P5CDF
EF-963	1,2,3,4,7,8-H6CDF
EF-974	1,2,3,4,6,7,8-H7CDF
EF-983	O8CDF
PCDD	Ausbeutestandard in Nonan ($^{13}\text{C}_6$ -ISTD)
ED-910	1,2,3,4-T4CDD

Extraktion

Als organisches Lösungsmittel wird Toluol in einer Batch-Heißextraktion verwendet. Dabei wird die Probe in einem 250 ml Rundkolben mit ca. 150 ml Toluol unter Rückfluß für 24 h erhitzt. Ein Vergleich zwischen Batch- und Heißdampfsoxhletextraktion, bei der sich die Probe in einer Extraktionshülse im heißen Lösungsmitteldampf befindet, zeigte, daß die Konzentrationen an PCIBz, PCIPh sowie die der PCDD/F - innerhalb der Fehlergrenzen der analytischen Bestimmung - vergleichbar sind.

Tab. 4.5-3: Vergleich Batchextraktion-Heißdampfsoxhletextraktion (Angaben in ng/g)
[* als "Fehlergrenze" gilt hier, die durch die Verwendung des ISTD statistische Schwankungsbreite von $\pm 10\%$]

	Batchextraktion	Heißdampfsoxhletextraktion	Mittelwert beider Extraktionen	Mittelwert innerhalb der Fehlergrenze*
2ClBz	15.587	22.083	18.835	-
3ClBz	4.671	5.659	5.165	+
4ClBz	1.437	1.615	1.526	+
5ClBz	2.763	2.897	2.830	+
6ClBz	5.047	5.484	5.266	+
2ClPh	229	188	208	+
3ClPh	159	108	133	-
4ClPh	439	390	414	+
5ClPh	1.380	1.556	1.468	+
T4CDD	16	24	19	-
P5CDD	71	66	68	+
H6CDD	252	273	262	+
H7CDD	614	664	639	+
O8CDD	1.009	1.026	1.018	+
T4CDF	344	418	381	+
P5CDF	676	756	716	+
H6CDF	1.097	1.142	1.119	+
H7CDF	1.127	1.179	1.153	+
O8CDF	1.195	1.262	1.228	+

Lediglich die Konzentrationen der niedrigchlorierten Verbindungen zeigten eine innerhalb der Meßgenauigkeit des Verfahrens beobachtbare Abweichung, die eventuell auf die höhere Flüchtigkeit dieser Verbindungen zurückzuführen ist. Die Ausbeuten, d. h. die WFR des internen Standards der Extraktion einschließlich der Verluste des gesamten "Clean-up" (bezogen auf T4CDD) zeigten ebenfalls keine Unterschiede und lagen bei allen Analysen zwischen 70 - 110 %. Diese Überprüfung spiegelt somit die Qualität des analytischen Verfahrens wieder.

Im Weiteren wurde die Batchextraktion mit Toluol als Extraktionsmethode angewandt.

Der toluolische Extrakt wurde anschließend mit zweimal 10 ml 0,1 m Kaliumcarbonatlösung ausgeschüttelt. Dabei gehen die sauer reagierenden PCIPh als Phenolate gelöst in die wässrige Phase. Eine Abtrennung erfolgte im Schütteltrichter. Die weitere Aufarbeitung der carbonatischen Phenolatlösung wird unter Punkt c) im weiteren Verlauf des Kapitels beschrieben.

Nachdem der toluolische Extrakt zur Abtrennung des restlichen Wassers über Natriumsulfat filtriert wurde, wird dieser am Rotationsverdampfer auf 1 ml eingengt. Bei der weiteren Aufarbeitung der Proben bedient man sich nacheinander einer destruktiven sowie einer fraktionierender säulenchromatographischen Trennung.

a) Schwefelsäuresäule

Zur Abtrennung störender Substanzklassen mittels einer Fest-Flüssig-Chromatographie wurde ein mit konzentrierter Schwefelsäure beladenes Silicagel verwendet. Hierzu wurden 100 g Silicagel (ICN Biomedicals, 63 - 200 mesh, active, 60 A) mit 78 g (= 43 ml) konzentrierter Schwefelsäure geschüttelt bis das Silicagel nicht mehr verklebte.

Als Säule wurde eine 320 mm lange Glassäule ohne Fritte mit einem Durchmesser (ID) von 15 mm verwendet, wobei die Säulenfüllung mit Glaswolle fixiert wurde. Die Füllung selbst ist von unten nach oben folgendermaßen aufgebaut: 10 g SiO_2 /20 g $\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ /10 g Na_2SO_4 . Die Säule wurde mit wenig n-Hexan voreluert, und die Substanzen wurden mit 150 ml n-Hexan nach Aufgabe des toluolischen Extrakts eluiert.

Die Schwefelsäure bewirkt eine Oxidation⁷⁷⁾ der oxidationsempfindlichen Substanzen. Dadurch werden beispielsweise sämtliche aromatischen Verbindungen, die eine aliphatische Seitenkette enthalten, in der Regel bis zur entsprechenden Carbonsäure aufoxidiert. Diese polareren Substanzklassen werden aufgrund der stärkeren Wechselwirkung mit dem Adsorbentmaterial festgehalten. Sollen diese Substanzen irreversibel adsorbiert werden, so kann zusätzlich eine Säulenschicht mit SiO_2/NaOH verwendet werden.

b) Aluminiumoxidsäule

Die anschließende Fraktionierung der Probe auf einer basischen Aluminiumoxidsäule konnte problemlos miniaturisiert werden. Dazu wurden verschiedene Meßreihen mit Proben aus Standardflugascheextrakt und einer Standardmischung von Chlorbenzolen verwendet.

Mit Hilfe von Anthracen als Fluoreszenzindikator wurden unter UV-Detektion sowohl die Säulenparameter, als auch die Randbedingungen für die Elution der Substanzen (Polarität und Mengen an Elutionsmittel) ausgetestet.

Aus den Versuchsreihen ergab sich folgende Vorgehensweise bei der Fraktionierung der Proben:

Als Trennsäule wurde eine 120 mm lange Glassäule mit einem Durchmesser (ID) von 14 mm und G1-Fritte verwendet. 11 g Aluminiumoxid (ICN Biomedicals, Alumina B Super I) wurden in die mit n-Hexan gespülte und anschließend getrocknete Säule gefüllt und mehrmals unter Anlegen von Unterdruck komprimiert. Nach der Überschichtung mit wasserfreiem Natriumsulfat läßt man unter Anlegen eines Membranpumpenvakuums über einen Tropftrichter mit Druckausgleich n-Hexan auf die evakuierte Säulenfüllung strömen und konditioniert die Säule mit wenig n-Hexan.

Der Ascheextrakt (normalerweise in Toluol) wird unter Verwendung einer Pasteurpipette vorsichtig auf die Säule aufgetragen und mit kleinen Mengen n-Hexan nachgespült.

Die erste Fraktion enthält alle Chlorbenzole und wird mit 80 ml einer 95 : 5 Mischung von n-Hexan : Methylenchlorid von der Säule eluiert. Die Anthracenlauffront hat dabei eine Strecke von 5 mm von der Oberkante der Aluminiumoxidschicht zurückgelegt.

Die zweite Fraktion enthält die Dioxine und Furane und kann erst mit 60 ml einer 1 : 1 Mischung n-Hexan : Methylenchlorid von der Säule eluiert werden. Dabei wird der Fluoreszenzindikator zusammen mit den Dioxinen und Furanen vollständig von der Säule eluiert.

Verschiedene Parameter beeinflussen bei dieser säulenchromatographischen Separation die Qualität der Trennung der Substanzklassen. Neben dem Wassergehalt der verwendeten Lösungsmittel und Adsorbentien hat die Säulenfüllung selbst einen Einfluß auf die Trennleistung der Kolonne und somit auf deren Effektivität. Weiterhin sollte beachtet werden, daß es sich bei dem Extrakt um eine toluolische Lösung handelt. Toluol liegt in seinem Polaritätsindex nach Snyder⁷⁹⁾ mit 2,3 sowohl höher als die 95 : 5 Mischung (0,17) als auch höher als die 1 : 1 Mischung (1,7). Toluol eluiert die Substanzen dadurch relativ schnell und zu große Toluolmengen verringern die effektive Trennhöhe. Daraus ergibt sich die Forderung nach einer Minimierung der Toluolmenge des Extraktes. Engt man den Toluolextrakt jedoch zu sehr ein, so ergeben sich erhebliche Verluste an niederchlorierten Benzolen. Die eingeeengte Toluolphase sollte daher ein Minimalvolumen von 500 µl nicht unterschreiten.

c) Aufarbeitung der wässrigen Phenolatphase

Die abgetrennten Chlorphenolate werden wie folgt aufgearbeitet:

Die vereinigten carbonatischen Extrakte werden mit Methylenchlorid ausgeschüttelt (dadurch werden organische Verunreinigungen abgetrennt). Die Methylenchloridphase wird verworfen. Eine Acetylierung erfolgt mit Essigsäureanhydrid, wobei bis zur vollständigen Abreaktion geschüttelt werden muß. Der pH-Wert muß nun im Sauren liegen (Kontrolle, pH = 4 - 4,5). Die anschließende Rückextraktion in die organische Phase erfolgt mit Methylenchlorid, das über einen mit Natriumsulfat gefüllten Faltenfilter abfiltriert wird. Nach dem Aufkonzentrieren überführt man die Probe vorsichtig in ein GC-Probengläschen. Abschließend erfolgt ein Lösungsmittelwechsel auf Toluol.

Störende Substanzen sind insbesondere sämtliche Verbindungen, die eine Säure-/Baseextraktion entsprechend den Phenolen (z.B. organische Säuren) durchlaufen. Eine Gelbfärbung des eingeeengten derivatisierten Phenolextrakts ist ein deutliches Indiz für die Anwesenheit von Verunreinigungen. Eine saure Umgebung nach der Acetylierung führt bei einer sofortigen Messung zu einem Anstieg des Untergrundes bedingt durch die Anwesenheit von Störsubstanzen. Bei einer Lagerung tritt jedoch eine katalysierte Verseifung der Ester und damit eine Abnahme der Substanzen in der gaschromatographischen Bestimmung ein.

Um diese Einflüsse zu eliminieren bzw. die Probe lagerfähig zu machen, kann folgender Reinigungsschritt nachgeschaltet werden:

Eine Glassäule mit Fritte und 100 mm Länge sowie 12 mm Durchmesser (ID), wird mit 1 g $\text{Na}_2\text{SO}_4/2$ g $\text{SiO}_2+\text{H}_2\text{O}/1$ g Na_2SO_4 befüllt. Das dabei verwendete Silicagel wird durch Schütteln von 100 g Silicagel mit 1 l g demineralisiertem Wasser⁸⁰⁾ desaktiviert. Eluiert wird mit 40 ml Methylenchlorid. Sollte sich die Säule schlecht eluieren lassen, kann mit einer handelsüblichen Aquariumpumpe ein leichter Überdruck angelegt werden.

Die Proben werden in GC-Probengläschen mit Glasinserts gefüllt. Die PCIBz und PCIPh sind dazu in Toluol; die PCDD/F entweder in Toluol oder in Tetradecan gelöst. Die Endvolumen betragen bei den PCIBz und PCIPh jeweils ca. 100 μl . Die PCDD/F werden für die Messung am MSD auf ca. 10 μl und für die hochauflösende Messung - je nach Konzentration der Probe - auf zwischen 20 - 80 μl eingengt. Sollten die Proben kürzere Zeit zwischengelagert werden müssen, so können die PCIBz und die PCIPh bei + 8 °C im Kühlschrank und die PCDD/F bei RT lichtgeschützt aufbewahrt werden. Für eine längere Lagerung der Proben empfiehlt es sich diese einzufrieren.

4.5.1.3 Gaschromatographische Messung mit massenspektrometrischer Detektion

Die Analyse der Proben erfolgte mit den im Folgenden aufgelisteten Geräte- und Säulenparametern. Mit Ausnahme von Übersichtsmessungen wurden sämtliche Proben im *selective ion mode* (SIM) gemessen. Dies bedeutet, daß innerhalb eines Zeitfensters nicht ein oder mehrere Massenbereiche durchgescannt werden, sondern lediglich einzelne charakteristische Massen gemessen werden. Als charakteristische Massen bezeichnet man einzelne Isotopencluster aus dem Molekülpeak bzw. charakteristische Fragmente mit einer ausreichend hohen Intensität. Die Meßmatrix, aufgebaut aus einer Summe von Substanz- und Standardmassen, gewährleistet innerhalb dieser integralen Meßmethode eine ausreichende Information bei erhöhter Empfindlichkeit. Die Nachweisgrenzen für die Messungen am Quadrupol-MSD liegen dabei zwischen 1 - 0.1 ng, am HRMS dagegen bei 1 pg - 100 fg absolut.

Für die quantitative Auswertung werden folgende Kriterien für die Identifizierung herangezogen:

- (i) Die Retentionszeiten (RT) zweier Massen derselben Verbindung müssen innerhalb von 1 - 2 sec übereinstimmen.
- (ii) Das durch das Isotopenverhältnis von ^{35}Cl zu ^{37}Cl vorgegebene Flächenverhältnis innerhalb des Isotopenmusters ($M^\oplus \div M^\oplus + 2 \div M^\oplus + 4$) muß innerhalb der Schwankungsgrenze ($\pm 10\%$) übereinstimmen. Die entsprechenden Massen sowie die relativen Intensitäten der einzelnen Chlorierungsstufen sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefasst.

- (iii) Die Massen der Substanzpeaks müssen stimmen. Bei der MSD-Messung kann es aufgrund der Auflösung Massenüberlagerungen geben, da lediglich Molekülmassen unterschieden werden können. Durch das begrenzte Auflösungsvermögen kann es u.U. notwendig sein, eine hochaufgelöste massenspezifische Detektion vorzunehmen. Dabei werden durch die Wahl des entsprechenden Auflösungsvermögens ($A_{\min} = 10000$) exakte Massen einzelner Verbindungen detektiert, wodurch eine Überlagerung minimiert wird.

Tab. 4.5-4: Isotopenmuster der Molekülcluster der gemessenen Verbindungen sowie deren Massen
(Fettgedruckt und schraffiert sind die Massen der jeweiligen Meßmatrix. In der Regel handelt es sich dabei um die beiden intensivsten Massen des Molekülclusters)

		relative Intensitäts- verhältnisse	PCDD	<i>PCDD</i> (ISTD)	PCDF	<i>PCDF</i> (ISTD)	PCIBz	<i>PCIBz</i> (ISTD)	PCIPh	<i>PCIPh</i> (ISTD)
Cl ₂	M	100					146,0	152,0	162,0	168,0
	M+2	65					148,0	154,0	164,0	170,0
	M+4	10					150,0	156,0	166,0	172,0
Cl ₃	M	100					180,0	186,0	196,0	202,0
	M+2	97					182,0	188,0	198,0	204,0
	M+4	31					184,0	190,0	200,0	206,0
Cl ₄	M	77	319,9	331,9	303,9	315,9	214,0	220,0	230,0	236,0
	M+2	100	321,9	333,9	305,9	317,9	216,0	222,0	232,0	238,0
	M+4	49	323,9	335,9	307,9	319,9	218,0	224,0	234,0	240,0
Cl ₅	M	62	353,9	365,9	337,9	349,9	248,0	254,0	264,0	270,0
	M+2	100	355,9	367,9	339,9	351,9	250,0	256,0	266,0	272,0
	M+4	65	357,9	369,9	341,9	353,9	252,0	258,0	268,0	274,0
Cl ₆	M	51	387,8	399,8	371,8	383,8	282,0	288,0		
	M+2	100	389,8	401,8	373,8	385,8	284,0	290,0		
	M+4	81	391,8	403,8	375,8	387,8	286,0	292,0		
	M+6	35					288,0	294,0		
Cl ₇	M	44			405,8	417,8				
	M+2	100	423,8	435,8	407,8	419,8				
	M+4	97	425,8	437,8	409,8	421,8				
	M+6	52	427,8	439,8	411,8	423,8				
Cl ₈	M	34			439,7	451,7				
	M+2	88	457,7	469,7	441,7	453,7				
	M+4	100	459,7	471,7	443,7	455,7				
	M+6	65	461,7	473,7	445,7	457,7				

Eine Quantifizierung wurde mit Hilfe der Methode des internen Standards (ISTD)⁸¹⁾ durchgeführt. Folgende Formel wird der Berechnung zugrunde gelegt:

$$M_i = M_{\text{Std.}} \cdot \frac{Fl_i \cdot f_i}{Fl_{\text{Std.}} \cdot f_{\text{Std.}}}$$

M_i	=	Einwaage der Substanz (zu bestimmende Größe)
$M_{\text{Std.}}$	=	Einwaage des jeweiligen Standards
$Fl_{\text{Std.}}$	=	Fläche des internen Standards
Fl_i	=	Fläche des Substanzpeaks
$f_i, f_{\text{Std.}}$	=	Substanzspezifische Responsefaktoren

Da - mit Ausnahme der PCDF in der MSD-Messung - jeweils ein ¹³C-markiertes Isomer einer jeweiligen Chlorierungsstufe als ISTD verwendet wurde, können die Responsefaktoren gleich eins gesetzt werden, wodurch sich die Formel weiter vereinfacht. Bei den PCDF wurden die Responsefaktoren in einer separaten Messung bestimmt und kontinuierlich überprüft.

Eine Abschätzung der Fehler bei quantitativen Bestimmung der Spurenstoffe erfolgte durch eine Wiederholung der thermischen Experimente unter identischen Bedingungen und Anwendung dergleichen Aufarbeitungsschritte. Systematische Fehler können im Rahmen des durchgeführten Verfahrens der internen Quantifizierung ausgeschlossen werden. Zufällige Fehler innerhalb der Aufarbeitung bzw. der Messung manifestieren sich durch schlechte Ausbeuten bzw. niedrigere Absolutintensitäten einzelner Massen. Während die gemittelten Konzentrationen aller Substanzklassen innerhalb eines Fehlerbereichs von ± 20 % liegen, kann es bei den leichterflüchtigen Chlorbenzolen und Chlorphenolen infolge einer Diskriminierung von Standard und Substanz zu größeren Abweichungen kommen. Die Konzentrationen der PCDD/F liegen in der Regel unterhalb des Streubereichs von ± 20 %, was selbst im Vergleich zwischen MSD- und HRMS-Messungen Gültigkeit behält. Die Fehlerbalken in den Diagrammen ermöglichen somit eine Abschätzung zwischen den Effekten und den Fehlergrenzen.

Nachfolgend sind sämtliche verwendete Säulen- und Geräteparameter sowie eine Übersicht über die verwendeten ISTD aufgeführt.

Verwendete Säulenmaterialien (GC-Kapillarsäulen):

HRGC-MS	unbelegte, desaktivierte fused-Silicasäule, 1 - 5 m DB-5, 30 m x 0.25 mm ID, 0.2 µm Filmdicke
HRGC-HRMS	SP-2331, 60 m x 0.25 mm ID, 0.2 µm Filmdicke
GC-WLD	Porapak Q, 3 m x 1/8", 100/120 mesh

Verwendete Geräte:

HRGC-MS	Gaschromatograph:	HP 5890 Series II
	Autosampler:	HP 7673 A
	Quadrupol-MS:	HP 5970 MSD (Massenbereich 1 - 800, Auflösung 1)
	Injektor:	Split-Splitless

HRGC-HRMS	Gaschromatograph:	HP 5890 Series II
	HRMS:	VG Autospec (Massenbereich 1 - 1000, Auflösung bis zu 60000)
GC-WLD	Injektor:	Split-Splitless
	Gaschromatograph:	Perkin-Elmer F22
	Detektor:	Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD)
	Injektor:	on-column bzw. Probenschleife 0,5 - 2,0 ml

Verwendete Temperaturprogramme:

PCDD/F in Toluol	105 °C - 3' - 10 K/min - 200 °C - 5 K/min - 300 °C - 5'
PCDD/F in Tetradecan	200 °C - 3' - 5 K/min - 300 °C - 5'
PCIBz/PCIPh in Toluol	80 °C - 2' - 5 K/min - 200 °C - 20 K/min - 300 °C - 5'
Pyrolyse-GC-MS	Kryofokussierung - 30 °C - 1' - 10 K/min - 280 °C - 5'
Permanentgasanalyse	70 °C - isotherm

4.5.2 Weitere analytische Methoden

4.5.2.1 Bestimmung des Gesamtkohlenstoffgehalts in Flugaschen

Der Gesamtkohlenstoffgehalt einer Probe und dessen Bestimmung ist eine Voraussetzung für die quantitative Auswertung der Kohlenstoffbilanz eines thermischen Experiments. Die Kohlenstoffgehalte der Ausgangsproben lagen bei max. 5 Gew.-% Kohlenstoff, die minimalen Werte der thermisch behandelten Proben unterhalb der Nachweisgrenze (< 0,1 Gew.-%). Dreifachbestimmungen wiesen eine Standardabweichung von ca. 1 % auf. Bei extrem niedrigen Konzentrationen im Bereich der Nachweisgrenze wie auch bei hohen Konzentrationen ergaben sich Abweichungen von ± 3 %. Die entsprechenden Analysenwerte werden innerhalb der jeweiligen Kapitel aufgeführt und hinsichtlich der Bilanzierung diskutiert.

Die Bestimmung des Gesamtkohlenstoffgehalts (TC), des anorganischen Kohlenstoffgehalts (TIC) und damit, aus der Differenz der von TC und TIC, des organischen Kohlenstoffgehalts (TOC) einer Probe erfolgte mit dem *Ströhlein C-MAT 550 PC*. Grundlage der Bestimmung bildet dabei eine unter einer Sauerstoffatmosphäre ablaufende Totaloxidation des Kohlenstoffs (bzw. bei Vorliegen anorganischen Carbonats dessen thermische Zersetzung) mit anschließender infrarotspektroskopischer Detektion des Reaktionsprodukts Kohlendioxid.

$$TC = TOC + TIC$$

TC	=	Total carbon
TOC	=	Total organic carbon
TIC	=	Total inorganic carbon

Die Probe wird hierzu in einem Keramikschieffchen eingewogen (mg-Bereich) und in einem IR-Strahlöfen im Sauerstoffstrom verbrannt. Mit einer Pumpe wird das dabei entstehende

Kohlendioxid (Kohlenmonoxid wird mittels Katalysator bei 850 °C aufoxidiert) durch einen IR-Detektor gesaugt. Das Zeitintegral des Ausgangssignals des IR-Detektors ist eine eindeutige Meßgröße für die Kohlendioxidmenge und dadurch für den Kohlenstoffgehalt der Probe. Die Kalibrierung der Apparatur erfolgte mit Calciumcarbonat (gefällt, reinst) der Firma *Merck*. Eine Überprüfung der Kalibrierung erfolgte nach jeder dritten Probe. Bei jeder Probe wurde eine Doppelbestimmung durchgeführt.

Die Proben wurde zuerst auf die Abwesenheit anorganischer Carbonate überprüft. Nachdem bei der kohlenstofffreien Flugasche keine Carbonate nachgewiesen werden konnten, konnte der Gesamtkohlenstoff dem partikulärem Kohlenstoff zugeordnet werden (TC = TOC).

4.5.2.2 Bestimmung des Organisch gebundenen Chlor in Flugaschen (ROX = Residual Organic Halogen)

Im Gegensatz zum Summenparameter TOC dient der Summenparameter ROX innerhalb dieser Arbeit nicht der Bilanzierung des Chlorinventars. Diese - nur bei einigen Proben angewandte Technik - soll lediglich eine Neubildung des gesamtorganischen Chlors auf dem Kohlenstoff der Probe meßtechnisch möglich machen. Auf detailliertere Untersuchungen eines Zusammenhanges der Ergebnisse von Summenparametern und Effekten bei der *de-novo-Synthese* sei hiermit verwiesen⁸²⁾. Zur Bestimmung der ROX-Werte wurde eine Apparatur der Firma *Euroglas, Delft, Holland* verwendet.

Hierzu wurde ein modifiziertes Verfahren der entsprechenden AOX-DIN-Vorschrift⁸³⁾ angewandt⁸⁴⁾. Neben dem Schütteln mit der salpetersauren NitratstammLösung bei Raumtemperatur (RT), wurden verschiedene Proben bei 70 °C behandelt. Ziel dieser Behandlung war eine deutliche Reduzierung des anorganischen Chloridgehalts aufgrund der besseren Löslichkeit verschiedener Chloride bei höheren Temperaturen. Unklar ist jedoch, ob durch die Temperaturbehandlung tatsächlich eine Reduzierung des anorganischen Chloridgehalts erreicht wurde, oder ob es bereits zur Verflüchtigung von Organochlorverbindungen mit merklichen Dampfdrücken kam. Unabhängig davon sollten die gemessenen Werte relativ zueinander einen Vergleich zulassen. Somit bietet die Anwendung dieser analytischen Methode eine schnelle und billige Möglichkeit, Einblick in den Chloridtransfer auf Kohlenstoff in Müllverbrennungsflugaschen zu bekommen.

Die Feststoffprobe wird hierbei mit Aktivkohle und einer salpetersauren Nitratlösung geschüttelt und anschließend über einen Polycarbonatmembranfilter abfiltriert. Nach intensivem Waschen mit einer Nitratlösung wird der Filterkuchen samt Filter in einer Ofenapparatur aus Quarzglas im Sauerstoffstrom bei ca. 1000 °C verbrannt. Der gebildete Chlorwasserstoff wird zur Trocknung durch Schwefelsäure geleitet und gelangt in die eigentliche Titrationszelle. In einer Essigsäurelösung mit einer Silberionenkonzentration von ca. 10 mmol bewirkt zusätzlicher Chlorwasserstoff eine Überschreitung des Löslichkeitsprodukts für Silberchlorid und damit die Bildung eines Niederschlags, verbunden mit einer Erniedrigung der Silberionenkonzentration. Diese Konzentrationsänderung ist verantwortlich für die Änderung des Potentials der Indikatorelektrode, die gegen eine Referenzelektrode (Silber-/Silberchloridelektrode) geschaltet ist. Durch anodische Oxidation der Silberelektrode in der Elektrolytlösung wird die Anfangskonzentration der Silberionen in Lösung wiederhergestellt. Der geflossene Strom ist

proportional zur Silberionenmenge des ausgefallenen Silberchlorids und somit zur Gesamtmenge an Chlorwasserstoff bzw. an organisch gebundenem Chlor in der Probe⁸⁵). Zur Berechnung des organischen Chlorgehalts einer Probe in µg/g gilt folgende Formel:

$$\text{ROX} = \frac{(M - B) \cdot M_{(\text{Cl})}}{F \cdot m_{(\text{P})}}$$

M	=	Meßwert [mC]
B	=	Blindwert [mC]
M _(Cl)	=	Molmasse von Chlor [35,45 µg/µmol]
F	=	Faradaykonstante [9,6487 mC/µmol]
m _(P)	=	Probeneinwaage [g]

Bei der Übertragung der Methode auf Feststoffproben im allgemeinen und Flugaschen im speziellen, müssen folgende Bedingungen per Definition erfüllt sein:

- (i) eine quantitative Überführung der Feststoffprobe in den Verbrennungsraum und
- (ii) eine vollständige Reduzierung des anorganischen Chloridanteils durch Auswaschen der Probe.

Die Abweichungen bei Mehrfachbestimmungen (3 mal) lagen innerhalb einer Schwankungsbreite von ± 3 - 5 %.

4.5.2.3 Thermochemische Untersuchungen (TG-DTA-, DSC-Messungen)

Zur Charakterisierung der Oberflächen von Aktivkohlen wurden die Thermogravimetrie (TG) gekoppelt mit der Differenzthermoanalyse (TG-DTA) sowie die Dynamische-Differenz-Kalorimetrie (DSC = Differential-Scanning-Calorimetry) eingesetzt. In Zusammenarbeit mit der DMT-Gesellschaft für Forschung und Prüfung mbH, Untersuchungen an einer Thermowaage mit anschließender Analyse der gebildeten Gase (EGA = Evolved Gas Analysis) durchgeführt.

Die Unterschiede bei den Verfahren liegen in den Meßgrößen. Bei der TG Messung wird die Veränderung des Probengewichts (genauer der Gewichtskraft) über den Temperaturbereich gemessen. Als Ergebnis erhält man charakteristische Temperaturen (Wendepunkte der TG-Kurven) und charakteristische Änderungen des Probengewichts bei der entsprechenden Temperatur. Bei den DSC-Messungen hingegen stellt das Meßsignal einen Wärmeübergang zur Probe hin (endotherme Probenreaktion) oder von der Probe weg (exotherme Probenreaktion) dar. Durch eine Kalibrierung des Probenträgers (als Ergebnis erhält man eine Empfindlichkeitskurve über den gesamten Temperaturbereich hinweg) lassen sich diese Wärmemengen quantitativ ermitteln.

$$\phi_r = \frac{dq_r}{dt} = -K_{(T)} \cdot \Delta T_{PR(T)}$$

ϕ_r	=	$\frac{dH}{dt}$ stationärer Reaktionswärmestrom
$\frac{dq_r}{dt}$	=	Ableitung des Reaktionswärmestroms nach der Zeit. Der Wärmestrom zur Probe $\frac{dH}{dt}$ führt zu einer Enthalpieänderung der Probe.
$K_{(T)}$	=	Kalibrierfaktor ($f_{(T)}$) - dieser Faktor wird in einer Kalibrierungsmessung ermittelt.
$\Delta T_{PR(T)}$	=	Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz, die als Thermospannung (mV) gemessen wird.

Die genannte mathematische Beziehung gibt den Zusammenhang zwischen Reaktionswärmestrom und der Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz wieder. Die Reaktionswärme selbst ergibt sich aus der Integration über den gesamten Temperaturbereich. In DSC-Messungen entspricht dies der Energie, die zur Kompensation von Enthalpieeffekten innerhalb der Probe aufgewendet werden muß bzw. frei wird.

Um Reaktionsenthalpien quantitativ zu messen, ist es notwendig den Kalibrierfaktor (d.h. die "Proportionalitätskonstante", die selbst eine Funktion der Temperatur ist) zu bestimmen. Zwei Möglichkeiten stehen hierzu zur Verfügung:

- (i) verschiedene ICTA-Standards, die bei verschiedenen Temperaturen entweder chemische oder physikalische Umwandlungen eingehen, werden vermessen. Aus den gemessenen Enthalpien läßt sich mittels Integration über die Temperatur die entsprechende Wärmekapazität bestimmen. Der Vergleich der gemessenen Wärmekapazität mit den in Tabellenwerken zugänglichen liefert einen Proportionalitätsfaktor bei der entsprechenden Temperatur. Wird der interessierende Temperaturbereich durch mehrere Einzelsubstanzen abgedeckt, so kann letztendlich mit Hilfe mehrerer Proportionalitätsfaktoren eine Empfindlichkeitskurve erstellt werden.
- (ii) Die in Punkt (i) beschriebenen Schritte lassen sich durch eine Saphir- bzw. Quarzmessung und durch die Messung einer Basislinie vereinfachen. Die gemessenen Wärmekapazitäten des Saphirs (Quarz) zu jeder beliebigen Temperatur des Temperaturprogramms werden nun durch einen entsprechenden Proportionalitätsfaktor mit den tabellierten Werten in Beziehung gesetzt.

Neben den Wärmemengen sind die charakteristischen Temperaturen im vorliegenden Fall von primärem Interesse. Man unterscheidet zwischen der charakteristischen Onsettemperatur (Schnittpunkt der Tangenten im Bereich des Ausgangssignals sowie des steilsten Bereichs des eigentlichen Probensignals) und der Peaktemperatur (Maxima im Bereich der Reaktion). Der Vergleich einzelner Proben untereinander ermöglicht es, Unterschiede im Abbrandverhalten der jeweiligen Flugaschen aufzuzeigen und dadurch Rückschlüsse auf die Veränderung während der thermischen Behandlung zu ziehen.

Bei der Thermowaage handelt es sich um eine STA-409, beim DSC um ein DSC-444 der Firma *Netzsch*. Steuer- und Kontrolleinheit waren in beiden Fällen identisch: Neben einem Controller 413 wurde ein Datenerfassungssystem 414 verwendet. Die Steuerung war über

einen A/D-Wandler mit einem Steuer- und Auswerterechner verbunden. Mit Hilfe der Software SW/DSC/511.54 + C_p wurde die Steuerung durchgeführt und die Messungen ausgewertet. Als Probenträger wurde für die DSC-Messungen ein Typ E (NiCr-Konst.) und für die TG-Messungen ein Typ S (Pt-Rh-Pt) verwendet.

Die Probenmengen für das DSC betragen zwischen 20 - 60 mg, während für die TG bis zu max. 150 mg verwendet wurden. Da es sich um Feststoffproben handelt ist darauf zu achten, daß das Probenmaterial zur Bereitstellung einer repräsentativen Probe fein aufgemahlen und homogenisiert ist. Des weiteren darf - insbesondere bei den DSC-Messungen - die Füllhöhe des Probentiegels nicht zu hoch sein, so daß sichergestellt werden kann, daß die Wärmeübertragung in Richtung Auflagefläche der Tiegel und nicht in Richtung Gasphase stattfindet.

Die Tiegel aus Aluminiumoxid wurden zuerst in einer verdünnten Salzsäure ausgekocht und anschließend gegläht. Der Temperaturbereich der Untersuchungen erstreckte sich von RT bis 700 °C. Die verwendeten Aufheizraten lagen bei 5 K/min.

Als Atmosphäre wurden unter inerten Bedingungen Helium, unter oxidierenden Bedingungen synthetische Luft, manchmal auch Sauerstoff gewählt. Die Gasdurchflußrate betrug 75 ml/min.

Die Thermowaagen-Experimente bei der DMT⁸⁶⁾ wurden in einer Thermowaage der Firma *Sartorius M 25 D-P* mit anschließender Analyse der Reaktionsgase durchgeführt. Die Proben- einwaage lag zwischen 3,0 und 4,5 g. Die Probe wurde in einem gasdurchlässigen Proben- körbchen in den Reaktor eingeführt. Der untersuchte Temperaturbereich lag zwischen 120 und 950 °C und reichte dadurch bis in den Temperaturbereich der Desorptionsexperimente. Als Aufheizrate wurde ein lineares Temperaturprogramm mit 3 K/min verwendet. Als Inertgas- atmosphäre wurde Stickstoff bei einem Druck von 5 bar und einem Spülgasfluß von 1100 ml/min verwendet. Aus diesen Parametern ist bereits ersichtlich, daß es sich bei der Sartorius-Thermowaage um eine ganz andere Dimension der Thermogravimetrie handelt als bei den in unserem Laboratorium durchgeführten Untersuchungen.

Über den Gewichtsverlust hinaus konnten bei den beschriebenen Untersuchungen noch zusätzliche Informationen hinsichtlich der entstandenen gasförmigen Produkte gewonnen werden. Das dabei aus dem Reaktor abgeführte Spülgas-/Produktgasgemisch wurde zunächst zum Zwecke der Kondensation der entstandenen Flüssigprodukte über mehrere Kühlfallen geleitet. Anschließend wurde ein Teilstrom des Gases zur on-line GC-Analytik aus dem Hauptstrom abgezweigt. Folgende Inhaltsstoffe wurden erfaßt: Wasser, Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Methan, Ethen, Ethan, Propen, Propan, Buten, Butan, Pentan, Hexen, Hexan sowie BTX-Aromaten. Eine ausführliche Diskussion der Ergebnisse findet sich unter Kapitel 5.1.3.

4.5.2.4 Bestimmung der Oberfläche von Aktivkohlen (BET-Methode)

Unter der spezifischen Oberfläche versteht man allgemein die auf die Masse bezogene Oberfläche eines Festkörpers. Die Ermittlung der spezifischen Oberfläche basiert darauf, daß man z.B. aus der Stickstoffisotherme den Wert für eine monomolekulare Bedeckung ableiten kann. Aus einem makroskopisch ermittelten Stickstoffvolumen oder einer ermittelten Stickstoffmasse läßt sich bei Kenntnis des Platzbedarfs für ein Stickstoffmolekül die Größe der bedeckten Oberfläche ermitteln.

Zur Berechnung wird die Methode von Brunauer, Emmett und Teller (BET) herangezogen. Grundlage dieser Berechnung ist die sogenannte BET-Gleichung:

$$m_{(A)} = \frac{[m_{(M)} \cdot C \cdot p_{(r)}]}{[(1 - p_{(r)}) \cdot (1 - p_{(r)} + C \cdot p_{(r)})]}$$

$m_{(A)}$	=	adsorbierte Substanzmenge des Adsorptivs pro Masseneinheit
$m_{(M)}$	=	zur Bildung der Monoschicht erforderliche Adsorptivmasse
C	=	BET-Konstante
$p_{(r)}$	=	Relativdruck $p/p_{(0)}$

Durch geeignetes Umformen und Substituieren läßt sich die monomolekulare Stickstoffschicht und daraus die Oberfläche berechnen:

$$O_{(s)} = \frac{[m_{(M)} \cdot N_L \cdot 16,2 \cdot 10 \exp(20)]}{[M \cdot E]}$$

$O_{(s)}$	=	spezifische Oberfläche in m^2/g
N_L	=	Loschmidt'sche Zahl
M	=	Molgewicht des Stickstoffs
E	=	eingesetzte Aktivkohlenmenge in g

Für den Flächenbedarf einer monomolekularen Schicht von 1 ml Stickstoff bei 22 °C und 760 mm Hg wird ein Wert von 2,84 m^2 zugrunde gelegt. Dieser Wert konnte durch Vergleich verschiedener anderer Methoden zur Oberflächenermittlung validiert werden.

Die Proben werden mit der sogenannten Einpunktbestimmung gemessen. Dazu wird das Probengefäß in einem Thermostaten auf - 196 °C abgekühlt, während es von einer Gasmischung aus Helium und Stickstoff gespült wird. Idealerweise wird die Probe von einer monomolekularen Schicht Stickstoff belegt. Nachdem die Gasatmosphäre auf reines Helium umgestellt wurde, entfernt man den Thermostaten. Der Stickstoff desorbiert und wird mittels eines Wärmeleitfähigkeitsdetektors (WLD) gemessen. Die gemessene Stickstoffmenge stellt bei bekannter Einwaage und bekanntem Raumbedarf des Stickstoffmoleküls auf der Kohle ein Maß für die Gesamtoberfläche der Aktivkohle dar.

Die eingesetzten Probenmengen bewegten sich im Bereich von 100 mg. Die Proben wurden dabei entweder als Pulverkohlen oder - bei Einsatz von Formkohlen - als Siebfraktionen $\leq 150 \mu\text{m}$ eingesetzt. Das verwendete Meßgerät ist ein Pulse Chemisorb 2700 der Firma *Micromeritics*. Bei der Desorption wurde Helium 6.0, bei der Belegung mit Stickstoff wurde Prüfgas mit 30 Vol.% Stickstoff 5.0 und 70 Vol.% Helium 4.6 verwendet.

4.5.2.5 Photoelektronenspektroskopie (XPS) an Aktivkohlen und Kohlenstoffpartikel aus Müllverbrennungsflugaschen

Die XPS-Spektroskopie (X-ray photoelectron spectroscopy, ältere Bezeichnung: ESCA = Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) ermöglicht die Messung der Bindungsenergien der Elektronen innerer Elektronenschalen. Der Beschuß einer Probe mit Röntgenstrahlen hat zur Folge, daß Elektronen aus den inneren Schalen der Atome herausgelöst werden. Dabei sind alle Elektronen betroffen, deren Bindungsenergie niedriger ist als die Energie der eingesetzten Röntgenstrahlung. Die kinetische Energie dieser Photoelektronen wird dann mittels eines Energieanalysators (Halbkugelanalysators) gemessen.

Für die Energiebilanz gilt folgende Beziehung:

$$E_b = h\nu - E_k - \phi$$

E_b	=	Bindungsenergie der Elektronen (bezogen auf das Fermi-niveau)
$h\nu$	=	Energie der eingesetzten Röntgenstrahlung
E_k	=	kinetische Energie der emittierten Elektronen (eigentliche Meßgröße)
ϕ	=	Austrittsarbeit des Spektrometereintrittspaltes; stellt für einen bestimmten Analysator eine Konstante dar und wird über eine Energiekalibrierung ermittelt

Für den Fall, daß man nur an der chemischen Verschiebung der Energien der Photoelektronen interessiert ist, reicht es aus, ϕ konstant zu halten. Um jedoch einen Vergleich mit tabellierten Daten⁸⁷⁾ zu ermöglichen, wurde das Spektrometer hinsichtlich der Energie kalibriert. Zur Energiekalibrierung wurden daher die Linien von Cu ($2 p_{3/2}$), Ag ($3 d_{5/2}$) und Au ($4 f_{7/2}$) mit den gleichen Einstellungen des Elektronenanalysators gemessen wie denen der hochaufgelösten Spektren der Proben. Die Bindungsenergien der gemessenen Elementlinien wurden dann anhand einer linearen Regression zwischen den Ist- und Soll-Werten der Cu, Ag und Au Linien korrigiert.

Pulverförmige Proben wurden auf eine Indiumfolie gelegt und mit einer Aluminiumfolie überdeckt. Durch Pressen dieser Anordnung mittels eines Handstempels wurde die Probe in die Indiumfolie eingedrückt. Nach Abziehen der Aluminiumfolie entstand eine für die XPS vorteilhafte ebene Probenoberfläche.

Das verwendete hochauflösende Meßgerät ist von *Physical Electronics* (PHI) Typ ESCA 5600 CI. Als Röntgenquelle wurde eine Aluminiumanode verwendet, deren Al K α -Strahlung eine Energie von 1486,6 eV liefert.

Ein doppelfokussierender Röntgenmonochromator zeigt für die Ag 3d_{5/2}-Linie eine Halbwertsbreite von 0,5 eV.

Zunächst wurde jeweils ein Übersichtsspektrum zur Elementidentifikation gemessen. Anschließend wurden die intensivsten Linien der identifizierten Elemente mit hoher Energieauflösung gemessen. Ziel war es, die chemische Verschiebung der Linien zu messen, um eine chemische Spezifikation durchführen zu können.

Die Proben waren alle elektrisch leitend, zu einer Aufladung der Probenoberfläche durch das Auslösen der Elektronen kam es nicht. Die Anwendung einer Elektronendusche führte zu keiner Verminderung der Halbwertsbreite und zu keiner energetischen Verschiebung der Kohlenstofflinie. Trotzdem wurde bei den Messungen die Elektronendusche verwendet, damit es zu keinen differentiellen Aufladungen der Probenoberfläche kommen konnte.

Wasserstoff und Helium können mittels XPS nicht gemessen werden. Die bei der Auswertung aufgeführten Atomkonzentrationen sind auf 100 % normiert. Die Verhältniswerte z.B. bezogen auf Kohlenstoff sind dagegen absolut. Die Analyse ist halbquantitativ, die Fehler werden mit 10 - 20 % angegeben.

4.5.2.6 Pyrolyse Gaschromatographie-Massenspektrometrie (Py-GCMS) an Aktivkohlen

Die Pyrolyse-GCMS stellt - ähnlich wie die thermochemischen Methoden - eine schnelle und sichere Meßmethode für die Qualitätssicherung, z.B. in der Kunststoffindustrie, dar^{88,89}). Darüber hinaus entwickelte sich in den vergangenen Jahren eine ganze Bandbreite von verschiedenen Anwendungsgebieten. Neben dem Einsatz dieser Untersuchungsmethode in der Gerichtsmedizin (z.B. die Untersuchung von Lackresten in Zusammenhang mit einem Verkehrsunfall) wurde das Verfahren sehr erfolgreich bei der Charakterisierung von kohlenstoffhaltigen Materialien eingesetzt^{90,91}). Unter verschiedenen Reaktionsgasatmosphären wurden Steinkohlen pyrolysiert und die einzelnen Produkte identifiziert. Das Ziel war, die Pyrolyse als ein Kohleveredlungsverfahren für die Bildung flüssiger Produkte einzusetzen. Anhand der Produktverteilung können jedoch auch Rückschlüsse auf die komplexe Struktur des Edukts geschlossen werden⁹²).

Verwendet wurde ein Curie-Punkt-Pyrolsator der Firma *GSG Meß- und Analysengeräte GmbH*, der im Splitless-Betrieb in Kopplung an einen Gaschromatographen HP 5890 betrieben wurde. Die Pyrolyse wurde unter Inertgasbedingungen durchgeführt, so daß die beobachteten Pyrolyseprodukte direkt in Beziehung zu Strukturelementen der eingesetzten Proben gesehen werden können. Die Pyrolysetemperatur und -dauer wurden in der Regel mit 925 °C und 5 s gewählt. Die Pyrolysedauer konnte hierbei diskontinuierlich eingestellt werden. Die Pyrolysetemperatur hingegen war durch das verwendete ferromagnetische Probenhaltermaterial vorgegeben. Das Temperaturprogramm (Kryofokussierung - 30 °C - 1' - 10 K/min - 280 °C - 5') erlaubte eine Auftrennung der Reaktionsprodukte. Eine massenspektrometrische Detektion im Massenbereich von 20 - 800 m/z erlaubte die Identifizierung der Substanzen unter Zuhilfenahme einer Literaturdatenbank und Überprüfung der Plausibilität anhand des Fragmentierungsmusters.

Bei der Curie-Punkt-Pyrolyse wird das Probenmaterial sehr schnell (20 - 30 ms) auf die entsprechende Endtemperatur aufgeheizt. Durch unterschiedliche ferromagnetische Legierungen können diverse Pyrolysetemperaturen eingestellt werden. Nach Erreichen der Curietemperatur (Temperatur, bei der ferromagnetisches Material aufgrund der Erwärmung unmagnetisch wird) des Probenträgermaterials bleibt die Pyrolysetemperatur während der induktiven Energieübertragung konstant.

Die Pyrolysatoreinheit ersetzt den Injektor in einem konventionellen gaschromatographischen System. Je nach Probenmaterial erfolgt die Aufgabe entweder mit Split oder splitless. Die während der Pyrolyse gebildeten gasförmigen Produkte werden durch den Trägergasstrom auf die Trennsäule gespült und mit Hilfe der Kryofokussierung auskondensiert. Dies wird dadurch realisiert, daß eine Schleife der Fused-Silica-Kapillarsäule für eine Minute in flüssigen Stickstoff getaucht wird. Anschließend wird die Säule zurück in den Ofen gepackt und das Temperaturprogramm gestartet. Die einzelnen Substanzen verdampfen nun sukzessive, sie werden chromatographisch aufgetrennt und massenspektrometrisch analysiert.

4.5.2.7 Temperatur-Programmierte Desorption (TPD) von Oberflächenkomplexen kohlenstoffhaltiger Materialien

Die Kohlenstoff-Sauerstoff-Vergasungsreaktion wird schon über ein Jahrhundert lang untersucht und dennoch füllen Beiträge zur Untersuchung von Reaktivitäten von Kohlenstoff Tagungsbände und Fachbücher. Stellvertretend möchte ich einen Tagungsband eines Workshops über die neusten Erkenntnisse der Kohlenstoffvergasungs-Reaktivität zitieren⁴⁶.

Verschiedene Techniken erlauben die Messung von Struktur-Reaktivitäts-Untersuchungen. Eine Untersuchungsmethode stellt die Anwendung der Temperatur-Programmierten Desorption (TPD) von Kohlenstoff-Sauerstoff-Oberflächenkomplexen dar.

Die nebenstehende Abbildung zeigt einen Strukturvorschlag für die Oberflächenstruktur einer Aktivkohle⁹³. Neben Carbonylgruppen lassen sich Ether-, Hydroxyl-, Lacton-, Anhydrid- und chinoide Funktionen nachweisen⁴⁵.

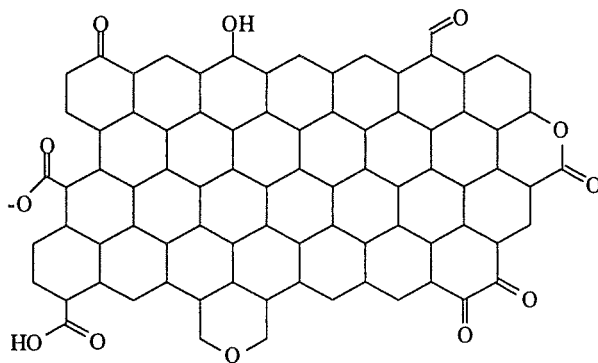


Abb. 4.5-1: Strukturmodell einer Kohlenoberfläche

Bei den TPD-Messungen macht man sich die thermische Instabilität der funktionellen Gruppen unter Inertgasbedingungen zunutze. Durch Bindungsbruch wird Kohlenmonoxid und Kohlendioxid abgespalten⁹⁴, und die "desorbierten" Gase (in Wirklichkeit handelt es sich um die Reaktionsprodukte einer thermischen Zerstörung, die damit eher als "chemidesorbierte"

Gase zu bezeichnen sind) werden mittels massenspektrometrischer Detektion nachgewiesen und quantifiziert.

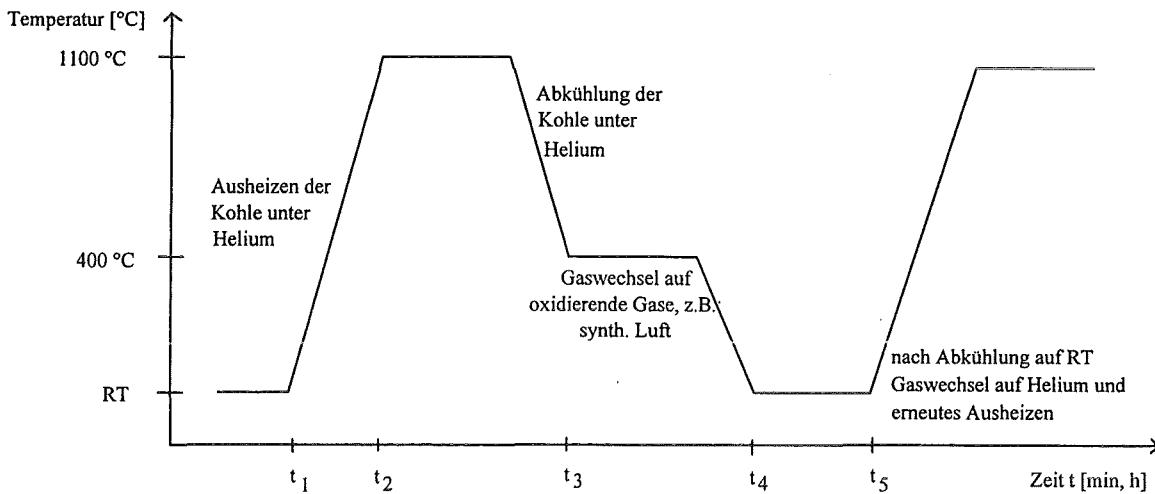
Eine historische Literaturstelle ist die Anfang der sechziger Jahre erschienene Arbeit von Laine, Vastola und Walker jr.⁵¹⁾, die grundlegende Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen der Reaktivität des untersuchten Kohlenstoffes (graphitisierter Kohlenstoff) und der Oberflächenstruktur dokumentierte. Bekannt geworden sind diese und vergleichbare Arbeiten unter dem Konzept "Aktiver Zentren" (**active site concept**). Fragestellungen dieses Konzepts sind:

- (i) die Reaktivität der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen
- (ii) die Bildung und Zerstörung von Oberflächenoxiden auf Kohlenstoff-Oberflächen

Das *active site-Konzept* wurde dabei bereits in Abschnitt 3.2.3 bei der Theorie der Niedertemperaturkohlenstoffvergasung erläutert. Die Vorgehensweise der Bestimmung der *aktiven Oberfläche* (ASA = active surface area) war die folgende:

Unter Vakuumbedingungen wurde die Probe auf 950 °C aufgeheizt um sämtliche physisorbierten und chemisorbierten Substanzen von der Oberfläche zu entfernen. Anschließend ließ man der Probe bei 300 °C und einem Sauerstoffpartialdruck von 66,5 Pa Zeit, um die Oberflächenoxide wieder auszubilden. Ein abschließender Desorptionsschritt unter den anfänglichen Reaktionsbedingungen führte zur direkten Abspaltung von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid, die quantitativ bestimmt wurden.

Eine alternative Meßmethode stellt die Gewichtszunahme im Reaktionsschritt mit Sauerstoff dar, die mit Hilfe einer empfindlichen Thermowaage gemessen werden kann. Die nachfolgende Abbildung zeigt schematisch das Temperaturprogramm der Behandlungsmethode auf und gibt darüber hinaus eine Vorstellung über den zeitlichen Verlauf einer derartigen Untersuchung.



Zeitintervall $t_1 - t_2$: Die Aufheizphase des Ofens beträgt ca. 50 K/min

Zeitintervall $t_2 - t_3$: Die Ausheizphase der Kohle kann variiert werden. Es konnten keine Unterschiede in der anschließenden Bestimmung der Oberflächenoxide zwischen kurzen Ausheizphasen (ca. 30 min) und langen Ausheizphasen (ca. 10 h) festgestellt werden.

Zeitintervall $t_3 - t_4$: Die Versuche zeigten, daß eine unterschiedliche Behandlungsdauer einen Einfluß auf die Ausbildung entsprechender Oberflächenstrukturen hat.

Zeitintervall $t_5 - \text{Ende}$: Abermals sehr hohe Heizrate des Ofens. Zeitintervall variabel; liegt jedoch in derselben Größenordnung wie $t_1 - t_3$.

Abb. 4.5-2: Schematisches Temperaturprogramm der thermischen Behandlung sowie Aktivierung von Aktivkohlen.

Der Versuch, die eigene Thermowaage für diese Untersuchungsmethode nutzbar zu machen, scheiterte an der instrumentellen Beschränkung der eingesetzten Probenmengen (bis zu 150 mg), an der fehlenden Möglichkeit, die Reaktionskammer zu evakuieren und dadurch eine definierte (inerte) Atmosphäre sicherzustellen sowie an der Empfindlichkeit des Wägesystems gegenüber Gaswechsel.

Neben der "indirekten Messung" über die Gewichtszunahme kann jedoch analog zu den Untersuchungen von Laine et al. eine direkte Bestimmung der desorbierten Gase unter Inertbedingungen durchgeführt werden. Wie bereits in Abschnitt 3.2.3 beschrieben, werden die TPD-Messungen an den im Folgenden verwendeten Materialien durch eine massenspektrometrische Bestimmung der bei der thermischen Zersetzung freigesetzten Gase Kohlendioxid und Kohlenmonoxid durchgeführt (siehe Abschnitt 4.4).

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Untersuchungen an steinkohlestämmigen Aktivkohlen mit unterschiedlichen Oberflächen und unterschiedlicher Aktivierung

Die steinkohlestämmigen Aktivkohlen der Firma *Carbo-Tech* wurden ausgewählt, weil sie bei vergleichbarem Ausgangsmaterial und vergleichbarem Aktivierungsprozeß eine unterschiedliche Aktivierung aufweisen und verschiedene Gesamtoberflächen besitzen.

Ein primäres Ziel bestand darin, die eingangs beschriebenen Methoden zur Charakterisierung der Aktivkohlen anzuwenden. Dies stellte die Voraussetzung dafür dar, anschließende Unterschiede in den Bildungsraten chlorierter organischer Spurenstoffe mit Hilfe der oberflächenanalytischen Ergebnisse für die verwendeten Aktivkohlen zu interpretieren.

Bei den Proben handelt es sich um steinkohlestämmige Aktivkohlen, die in einer Gasphasenaktivierung mit Hilfe von Wasserdampf als Oxidationsmittel unter verschiedenen Reaktionsbedingungen aktiviert wurden.

Ausgewählt wurden drei sich in der Aktivierung unterscheidende Aktivkohlen. Es gilt dabei folgende Nomenklatur:

Die ersten beiden Zahlen geben das Schüttgewicht an. Die Probe A 35/4 weist somit ein Schüttgewicht von 350 g/l auf. Aktivkohlen mit einem niedrigeren Schüttgewicht weisen dabei, bedingt durch eine ausgeprägte Porenstruktur, eine höhere Aktivierung auf.

Die letzte Zahl bezeichnet den mittleren Korndurchmesser in mm. Dies ist allerdings nicht von Bedeutung, da die Aktivkohlen mit Hilfe einer Kugelmühle gemahlen wurden. Für die weiteren Untersuchungen wurden entweder die Siebfraktionen $< 63 \mu\text{m}$ oder die $150 \mu\text{m} < \text{SF} < 300 \mu\text{m}$ verwendet.

Teilweise wurde eine holzstämmige (Buchenholz) Aktivkohle (Merck) als Referenz in den nachfolgend beschriebenen Untersuchungen mit verwendet. Dies diente der Überprüfung eines Zusammenhanges zwischen charakteristischen Oberflächengrößen und den Bildungsraten organischer Spurenstoffe unabhängig vom Ausgangsmaterial der Aktivkohle.

Tab. 5.1-1: Bezeichnung sowie Daten der verwendeten Aktivkohlen (* Bestimmung in Abschnitt 4.5.2.4 beschrieben)

	Ausgangsmaterial	Aktivierung mit	BET-Oberfläche [m ² /g]*	Aktivierung
A35/4	Steinkohle	Wasserdampf	1409	hoch
C40/4	Steinkohle	Wasserdampf	1198	mittel
D55/2	Steinkohle	Wasserdampf	684	niedrig
Merck	Buchenholz	Wasserdampf	906	?

Die an den Aktivkohleproben sowie an den Flugsche-Aktivkohlen-Mischungen durchgeführten Untersuchungen sind nachfolgend beschrieben. Anhand der Bildungsraten chlorierter Spurenstoffe wird abschließend ein Zusammenhang zu den restlichen Ergebnissen hergestellt.

5.1.1 Charakterisierung der Aktivkohlen über die Thermogravimetrie mit Analyse der Gasphase (TG-EGA)

Um Aussagen über Oberflächenoxide der verschiedenen Aktivkohleproben zu erhalten, wurden die Untersuchungen bei der DMT-Gesellschaft zur Forschung und Prüfung mbH durchgeführt. Dabei konnte durch eine Analyse der bei der thermischen Behandlung in einer Thermowaage entstandenen flüchtigen Produkte Rückschlüsse auf unterschiedliche Konzentrationen und Strukturen an Oberflächenoxiden gezogen werden. Die detaillierte Versuchsbeschreibung sowie die Versuchsparameter sind in Abschnitt 4.5.2.3 gegeben. Die Eigenschaften der verwendeten Aktivkohlen und ihre Nomenklatur sind Abschnitt 5.1 zu entnehmen.

Über eine Kurz- und Elementaranalyse wurden die Proben vorab charakterisiert. Nachfolgende Tabelle listet die entsprechenden Ergebnisse auf.

Tab. 5.1-2: Elementaranalyse der Aktivkohlen (% waf)

A-Kohle	C	H	N	O
A 35/4	94,9	0,6	0,5	1,7
C 40/4	95,7	0,6	0,6	1,8
D 55/2	94,9	0,7	0,9	3,4
Merck	95,2	0,7	0,4	2,8

Während sich bei den Elementen Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff nahezu keine Unterschiede zwischen den einzelnen Aktivkohlen zeigen, können bei den Sauerstoffwerten bereits Unterschiede zwischen einzelnen Proben festgestellt werden. Da diese Unterschiede ohne jegliche Vorbehandlung der Proben zu beobachten sind, deutet dies auf deutlich verschiedene Reaktionsbedingungen (Temperatur, Verweilzeit) im Aktivierungsprozeß hin. Gegenüber üblichen Elementarbestimmungen, bei denen der Sauerstoffanteil in der Regel als Differenz zu 100 % angegeben wird, wurde in diesem Fall der Sauerstoff explizit bestimmt. Hierzu wurde die Probe einer Pyrolyse unter Inertgasbedingungen unterzogen. Gebildetes Kohlendioxid wurde zu Kohlenmonoxid reduziert und gemeinsam mit direkt gebildetem Kohlenmonoxid gaschromatographisch bestimmt. Berechnet man aus den Angaben der Elementaranalyse die relativen Verhältnisse der Atome, so ergeben sich die "Summenformeln" $C_{100}H_8O$ (A35/4, C40/4) bzw. $C_{100}H_8O_{2,5}$ (D55/2, Merck). Die Heteroatome Wasserstoff und Sauerstoff sind dabei - wie bereits in Abschnitt 3.2.1 beschrieben - an Kohlenstoffatome der Schichtgrenzflächen gebunden.

Durch thermische Experimente unter Inertgas in einer Thermowaage mit anschließender Analyse der Reaktionsgase konnte ein Zusammenhang zwischen den Unterschieden im Sauerstoffgehalt und den Konzentrationen an flüchtigen sauerstoffhaltigen Verbindungen aufgezeigt werden. Die Ergebnisse der thermochemischen Untersuchungen sind in nachfolgender Tabelle aufgelistet.

Tab. 5.1-3: Ergebnisse der TG-EGA-Versuche

A-Kohle	A 35/4	C 40/4	D 55/2	Merck
Gewichtsverlust [mg/g]	43,5	47,9	106,1	89,4
Wasser [mg/g]	17,2	16,3	57,6	44,9
Wasserstoff [mg/g]	0,3	0,3	0,2	0,3
Kohlenmonoxid [mg/g]	4,8	5,8	7,1	6,0
Kohlendioxid [mg/g]	12,4	13,3	22,1	27,1
Butan/Buten [mg/g]	n.n.	0,01	0,05	0,02
Benzol [mg/g]	0,04	0,05	0,19	0,10

Die vier verschiedenen Aktivkohlen lassen sich in zwei Gruppen eingeteilt. Die beiden Paare A35/4, C40/4 und D55/2, Merck zeigen jeweils vergleichbare Ergebnisse hinsichtlich der Gesamtgewichtsverluste sowie der gebildeten Mengen an Kohlendioxid. Der beobachtete Zusammenhang mit dem Sauerstoffanteil aus der Elementaranalyse wird bestätigt.

Betrachtet man die Bildung von Kohlenmonoxid bzw. Kohlendioxid in Abhängigkeit von der Temperatur (siehe Abb. 4.1-1), so kann folgendes festgestellt werden:

- (i) Speziell bei der Desorption von Kohlendioxid können zwei Temperaturbereiche unterschieden werden: ein Niedertemperaturbereich (NTB) bis ca. 400 °C und ein Hochtemperaturbereich (HTB) ab ca. 600 °C. Während im NTB vorwiegend physisorbierte Moleküle desorbiert und damit detektiert werden, findet im HTB eine thermische Zerstörung der Oberflächenstrukturen statt. Diese sauerstoffhaltigen Strukturen stehen somit in einem direkten Zusammenhang mit den Oberflächenstrukturen.
- (ii) Eine Bestätigung für diesen Befund (i) liefert die Desorption von Kohlenmonoxid in diesem Temperaturbereich. Da Kohlenmonoxid in zu geringer Konzentration in der Umgebungsluft enthalten ist, kann es unter diesen Bedingungen nicht physisorbiert an Aktivkohlen vorliegen. Eine Kohlenmonoxid-desorption wird daher ausschließlich im HTB beobachtet.
- (iii) Die apparative Begrenzung der Maximaltemperatur auf 950 °C ermöglicht im HTB nur andeutungsweise eine Unterscheidung der einzelnen Proben. Ein Anstieg der Signale für Kohlendioxid und Kohlenmonoxid ist zwar zu erkennen, die Maxima scheinen jedoch noch nicht durchlaufen zu sein. In erster Näherung können die Proben jedoch wieder in zwei Gruppen, nämlich entsprechend ihrem Sauerstoffgehalt eingeteilt werden.

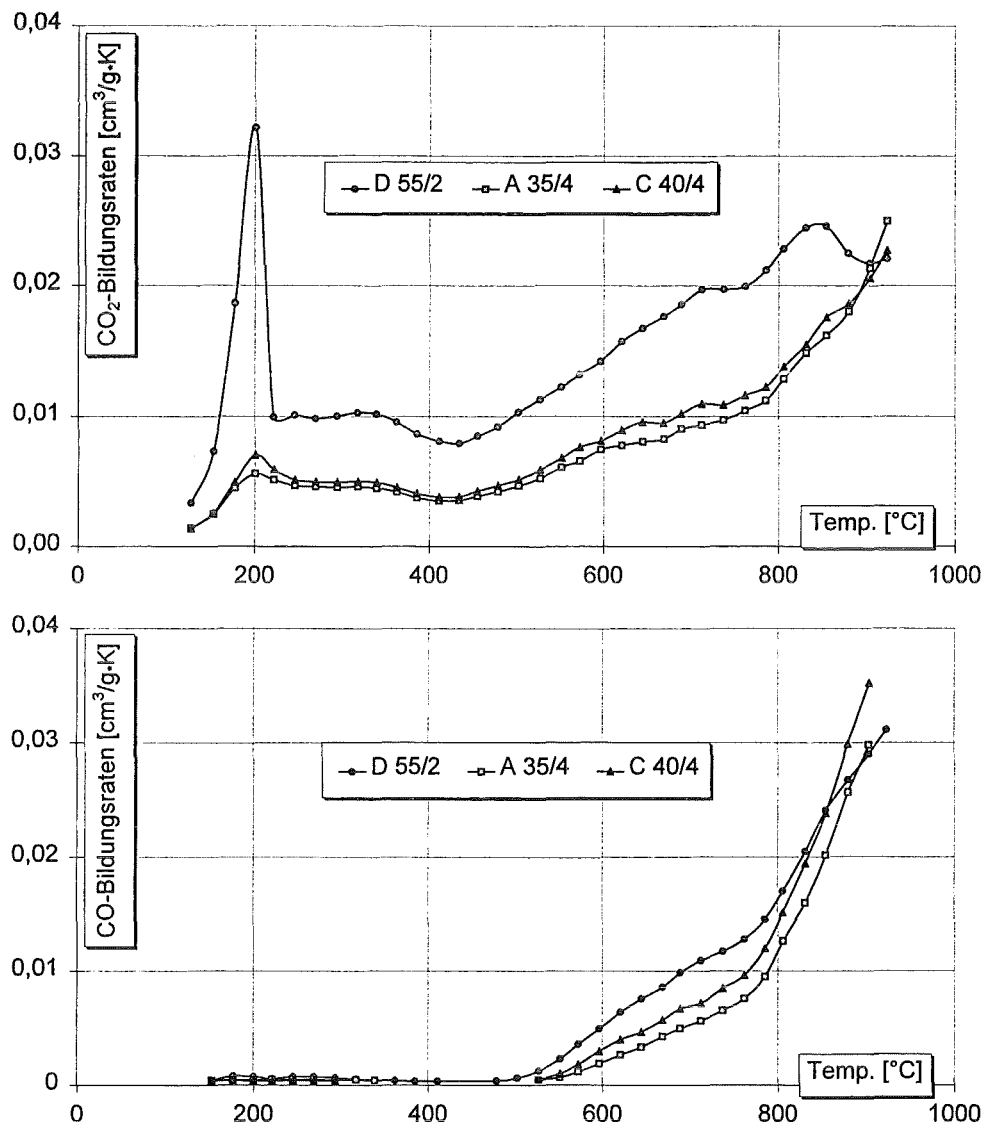


Abb. 5.1-1: Verlauf der Kohlendioxidbildung (obere Graphik) und der Kohlenmonoxidbildung (untere Graphik) bei der thermischen Behandlung von Aktivkohlen unter Inertgas (der Übersichtlichkeit wegen wurde auf die Darstellung der Probe "Merck" verzichtet)

Die Unterschiede im Gehalt und/oder in der chemischen Zusammensetzung der Oberflächenoxide wurden durch Messungen unterschiedlicher Mengen an gebildeten Reaktionsgasen aufgezeigt.

Eine Möglichkeit der Bestimmung von Oberflächenkomplexen mit Hilfe einer thermochemischen Methode ohne anschließende Analyse der gebildeten Permanentgase besteht darin, die Gewichtsunterschiede bei der Aufnahme von Sauerstoff bzw. bei der Desorption von Kohlenmonoxid bzw. -dioxid zu ermitteln. Grundlage dafür sind die Untersuchungen von Mühlen⁹⁵⁾. Reinigt man eine Kohlenoberfläche durch thermische Desorption aller physisorbierten und chemisorbierten Substanzen, so bilden sich - entsprechend der Zahl an aktiven Zentren - neue Oberflächenoxide aus, sobald die Probe in Kontakt mit einer oxidierenden Atmosphäre kommt. Diese Aufnahme von Sauerstoff ist meßtechnisch in einer empfindlichen

Thermowaage nachweisbar. In der Regel wird dabei die Probe für die erneute Ausbildung von Oberflächenkomplexen einer erhöhten Temperatur (200 - 300 °C) und einem bestimmten Sauerstoffpartialdruck ausgesetzt. Nach entsprechender Behandlungszeit (mehrere h) wird die Probe abgekühlt, und man wechselt die Gasatmosphäre auf Inertbedingungen. Eine anschließende, programmierte Temperaturbehandlung der Probe führt zur Desorption von Oberflächenkomplexen und somit zu einem meßbaren Gewichtsverlust. Dieser spezifische Gewichtsverlust ist ein Maß für den von Oberflächenoxiden belegten Teil der Kohle.

Ermutigt durch die beschriebenen Ergebnisse wurde begonnen, die im eigenen Haus zur Verfügung stehende Thermowaage umzubauen. Leider mußte relativ schnell festgestellt werden, daß die vorhandene Apparatur nicht geeignet war, derartige Untersuchungen durchzuführen. Abgesehen von der Tatsache, daß die maximalen Probenmengen lediglich bei ca. 150 mg lagen, reagierte das Wägesystem zu empfindlich auf Gaswechsel, so daß es unmöglich war, zwischen definierten Gasatmosphären hin und her zu wechseln.

Eine bereits in Abschnitt 4.2 beschriebene Apparatur konnte deshalb durch Kopplung mit einem Massenspektrometer dazu verwendet werden, derartige Untersuchungen durchzuführen. Da die Änderung der Gewichtskraft eine indirekte Meßgröße für die Ermittlung der Oberflächenoxide darstellt, sollten Permanentgasmessungen während der Desorption als direkte Meßmethode bevorzugt werden. Die an der Thermowaage beschriebenen Messungen an Aktivkohlen wurden folglich unter modifizierten Bedingungen wiederholt. Die bereits erhaltenen Resultate konnten weitestgehend bestätigt und vervollständigt werden (in Abschnitt 5.1.3 wird nochmals im Detail darauf eingegangen).

5.1.2 Charakterisierung der Aktivkohlen über Pyrolyse-GCMS-Untersuchungen

Die Pyrolysetechnik, kombiniert mit der Technik der Auftrennung und Identifizierung einzelner Substanzen eines Substanzgemisches (wie bereits in Abschnitt 4.5.2.6 beschrieben), die in den letzten Jahren eine breite Anwendung gefunden hat, konnte erfolgreich mit dem Ziel der Charakterisierung einzelner Aktivkohlen eingesetzt werden.

Es wäre zu erwarten, daß sich die beschriebenen strukturellen Unterschiede der Kohlenoberfläche in einer unterschiedlichen Produktverteilung widerspiegeln. Um dies zu überprüfen wurde jeweils eine Probe aus den beiden Gruppen mit mehr bzw. weniger chemisch gebundenem Sauerstoff ausgewählt. Da es weniger um eine quantitative Analyse des Produktstromes als viel mehr um eine Strukturanalyse ging, wurden die Versuchsbedingungen hinsichtlich einer Maximalkonzentration von Substanzen im Produktstrom optimiert. Wie in der Beschreibung der Meßmethode bereits erwähnt, wurde die Temperatur über das eingesetzte Probenträgermaterial "kontrolliert". Das am häufigsten verwendete Material wies dabei eine Curiepunkttemperatur von 925 °C auf. Die Pyrolysedauer wurde durch die Einspeisung der Hochfrequenz in der Regel auf 5 sec eingestellt. Da es sich um Probenkörnchen handelte, konnte der Ablauf der Pyrolyse nicht nur an der Detektion des Substanzgemisches, sondern auch an der optischen Veränderung der Probe festgestellt wer-

den. Nach beendeter Pyrolyse war die Probe von einem weißlichen Film überzogen und beim Ablösen vom Probenhaltermaterial versprödete das pyrolysierte Material.

Für die Untersuchungen wurden ca. 1 mm³ große Partikel der Proben Carbotech D55/2 und Carbotech A35/4 verwendet. In den nachfolgenden Abbildungen sind die Totalionenströme jeweils einer Messung mit den bereits erwähnten Einstellungen abgebildet. Die intensivsten Peaks sind durchnummeriert.

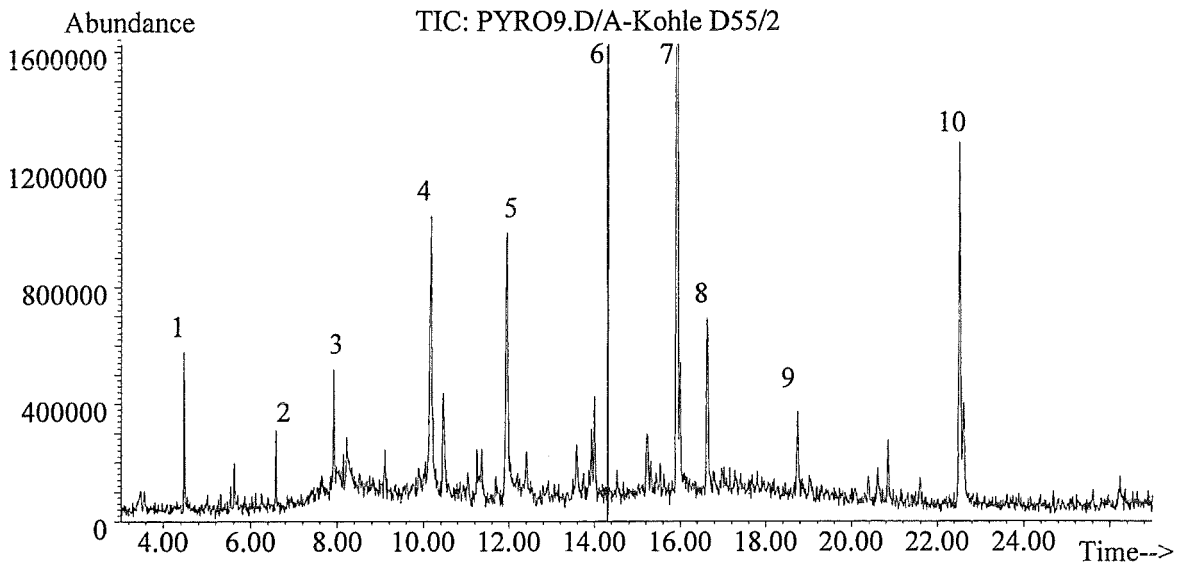


Abb. 5.1-2: Totalionenstrom der Py-GC-MS-Messung der Probe D55/2

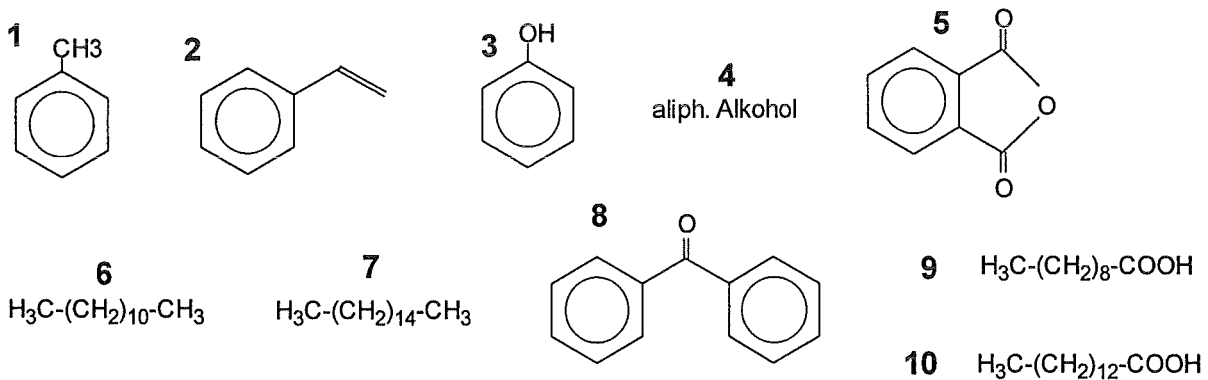


Abb. 5.1-3: Identifizierte flüchtige Substanzen der pyrolysierten Probe D55/2

Interessanterweise sind neben aromatischen sauerstoffhaltigen Verbindungen auch aliphatische sauerstoffhaltige Verbindungen zu beobachten. Ein Teil der bereits postulierten Oberflächenoxide wird in tatsächlich vorliegenden Strukturen wiedergefunden. Neben Carbonsäuregruppen konnten alkoholische, carbonylische und anhydridische Strukturen zugeordnet werden.

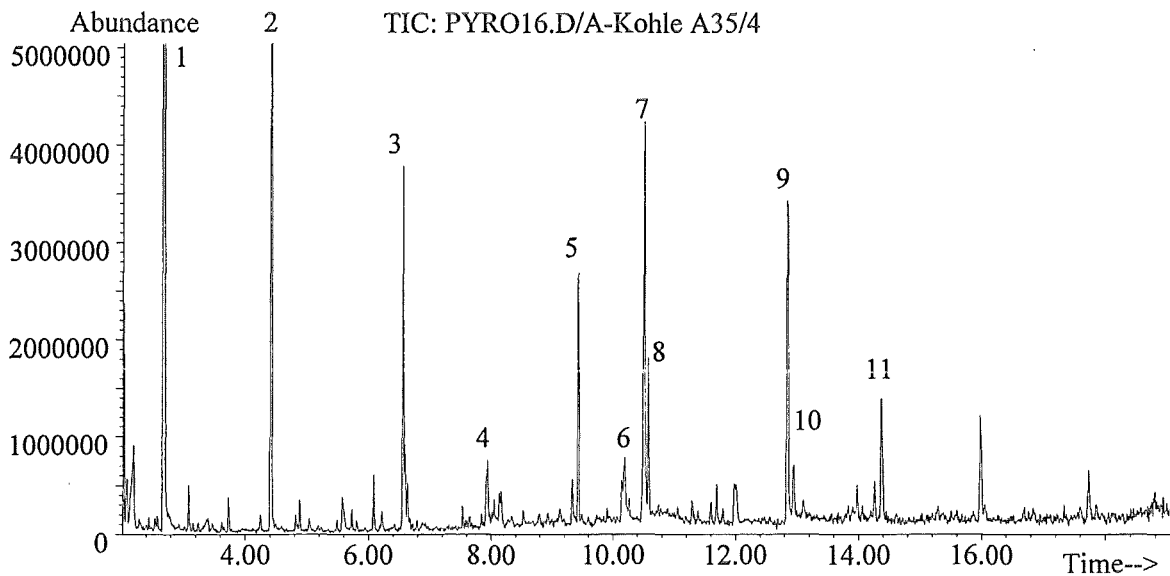


Abb. 5.1-4: Totalionenstrom der Py-GC-MS-Messung der Probe A35/4

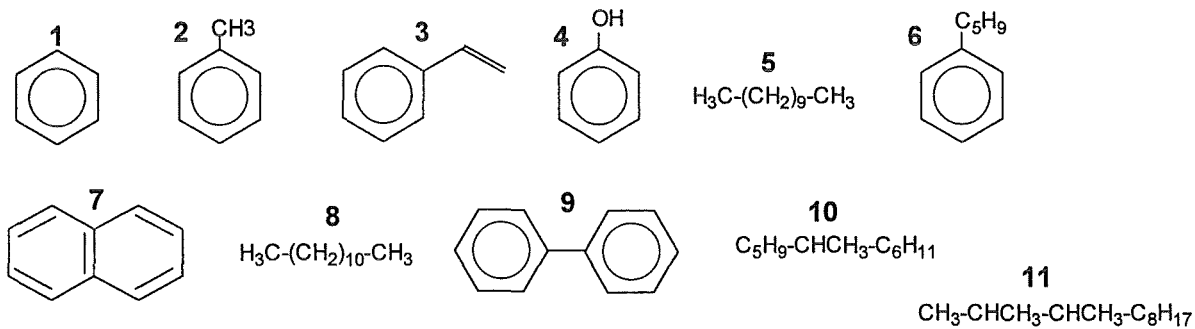


Abb. 5.1-5: Identifizierte flüchtige Substanzen der pyrolysierten Probe A35/4

Ganz im Gegensatz zu den sauerstoffhaltigen Molekülen bei der D55/2-Probe dominieren bei der A35/4-Probe sauerstofffreie Komponenten. Neben Aromaten mit Seitenketten sind die einfachsten Vertreter der kondensierten Aromaten (Naphthalin) sowie der linear verbrückten Aromaten (Biphenyl) im Produktgas zu detektieren.

Diese Ergebnisse stehen gut im Einklang mit den Messungen der sauerstoffhaltigen Permanentgase in den thermogravimetrischen Untersuchungen. Darüber hinaus sind sie eine Bestätigung der in der Literatur aufgeführten, chemischen Oberflächenstrukturen von Aktivkohlen, die unter verschiedenen Aktivierungsbedingungen erzeugt wurden. Letztendlich aber liefern diese Resultate den Beweis für eine meßtechnisch zugängliche, strukturelle Charakterisierung der Aktivkohlenoberfläche.

Die Aktivierungsbedingungen einer Aktivkohle bestimmen nicht nur die Ausbildung der Porenstruktur und somit der inneren Oberfläche, sondern auch die Chemie der Oberfläche. Der Zusammenhang zwischen diesen einzelnen Größen kann wie folgt beschrieben werden:

Je höher die Aktivierung (hohe Temperatur, lange Verweilzeit) einer Aktivkohle, desto niedriger ist deren Anteil an chemisch gebundenem Sauerstoff in Form von Oberflächenkomplexen. Daraus resultiert eine unpolare und somit hydrophobe

Oberfläche, deren thermische Zerstörung unpolare, sauerstofffreie Bruchstücke liefert. Eine direkte Folge ist die weniger stark ausgeprägte Bildung sauerstoffhaltiger Desorptionsprodukte wie Kohlendioxid und -monoxid in einer Inertgaspyrolyse bzw. TPD unter Inertbedingungen.

5.1.3 TPD-Messungen an Aktivkohlen zur Bestimmung der aktiven Oberfläche

Die Mengen an Oberflächenoxiden stehen, wie bereits erwähnt, in einem direkten Zusammenhang mit der Oxidation dieser Aktivkohlen im Niedertemperaturbereich. Um eine quantitative Messung der desorbierten Oberflächenoxide über den gesamten Temperaturbereich zu ermöglichen, wurde, wie bereits in Abschnitt 5.5.2.7 beschrieben, die Analysenmethode der Temperatur-Programmierten-Desorption auf diese Anwendung hin modifiziert. Hierzu wurden die reinen, getrockneten Aktivkohleproben in einer Inertgasatmosphäre einem Temperaturprogramm unterzogen, das die Oberflächenstrukturen durch thermische Zersetzung für die Gasanalytik zugänglich machte. Da kein temperaturprogrammierter Ofen zur Verfügung stand, mußte der Nieder- (NTB) und Hochtemperaturbereich (HTB) durch Kombination zweier getrennter Heizphasen voneinander getrennt werden. Während in der ersten Phase von RT auf 300 °C geheizt wurde, um physisorbierte Gase zu desorbieren, diente die Heizphase von 300 °C auf 1100 °C dazu, chemisorbierte Oberflächenstrukturen destruktiv zu "desorbieren". Dies wurde dadurch realisiert, daß die Signale für Kohlendioxid und Kohlenmonoxid nach der ersten Desorption wieder vollständig auf den Ausgangswert zurückgingen. Für diese Entkopplung zwischen NTB und HTB durfte die zweite Aufheizphase erst nach 20 -30 min nach dem Start des eigentlichen Temperaturprogramms beginnen. In den folgenden Abbildungen ist der Verlauf der Kohlendioxid- bzw. -monoxidbildung über den Temperaturbereich dargestellt. (Es ist zu beachten, daß es sich aufgrund der beschriebenen Durchführung nicht um eine lineare Temperaturskala handelt! Die Skalierung wurde jedoch so gewählt, daß die Kurven untereinander direkt vergleichbar sind.)

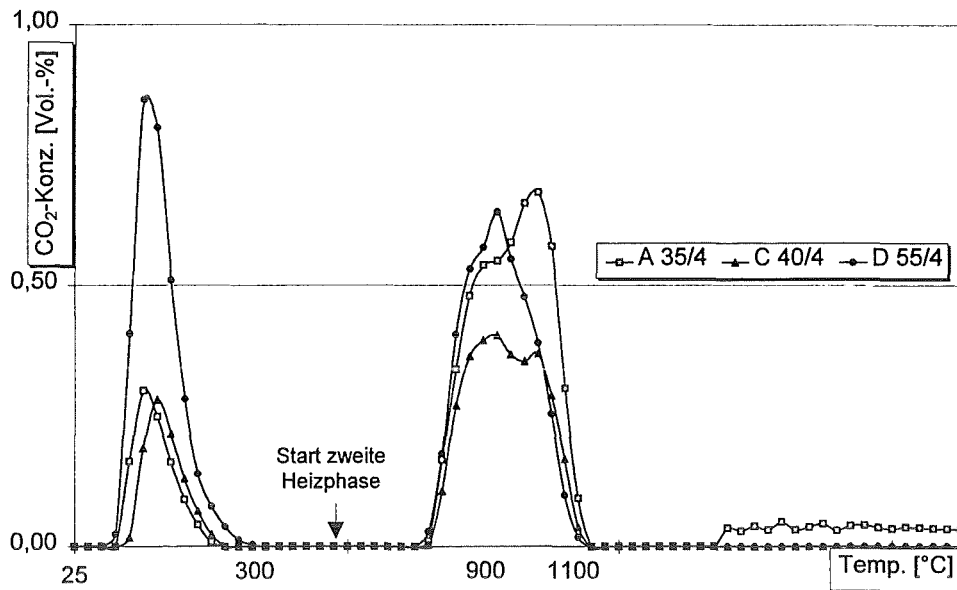


Abb. 5.1-6: Kohlendioxidentwicklung bei der TPD der verschiedenen steinkohlestämmigen Proben

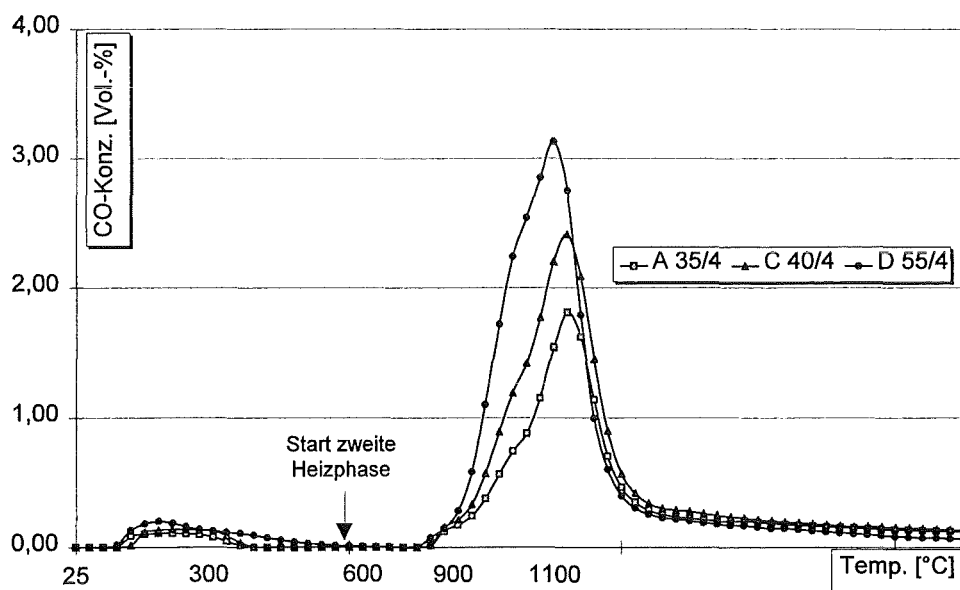


Abb. 5.1-7: Kohlenmonoxidentwicklung bei der TPD der verschiedenen steinkohlestämmigen Proben

Die Integration der Meßkurven ergab die in der nachfolgenden Tabelle dargestellten Werte. Die Mengen an Kohlendioxid bzw. -monoxid stehen in direktem Bezug zur Gesamtoberfläche der Proben, da mit zunehmender Gesamtoberfläche die Möglichkeit der Bindungspositionen für Sauerstoff ansteigt. Diese Positionen stellen dabei den Teil der Gesamtoberfläche dar, der von Kohlenstoff-Sauerstoff-Oberflächenkomplexen bedeckt ist. Die Berechnung erfolgt hierbei durch einfache Quotientenbildung aus der molaren Menge an desorbierten Produkten [mmol/g] und der Gesamtoberfläche [m²/g]. Nach Berücksichtigung eines Faktors (durch Einheitenumrechnung) von 1E+6, ergab sich dann die Bedeckung [nmol/m²] bezogen auf die Oberfläche.

Tab. 5.1-4: Ergebnisse der TPD-Messungen

	A35/4	C40/4	D55/2
NTB-CO [mmol/g]	0,021	0,021	0,041
NTB-CO ₂ [mmol/g]	0,021	0,021	0,082
HTB-CO [mmol/g]	0,561	0,598	0,697
HTB-CO ₂ [mmol/g]	0,155	0,093	0,120
BET-Oberfl. [m ² /g]	1409	1198	684
HTB-CO-Kompl. [nmol/m ²]	398	499	1019
HTB-CO ₂ -Kompl. [nmol/m ²]	110	77	175
CO-Kompl./CO ₂ -Kompl.	3,6	6,4	5,6

Im HTB - und dies ist für die Interpretation der Oberflächenoxide der bedeutende Temperaturbereich - überwiegt die Bildung von Kohlenmonoxid gegenüber Kohlendioxid. Strukturchemisch wird dies durch eine Zuordnung zu den entsprechenden Oberflächenstrukturen interpretiert. Während Kohlendioxid lediglich aus der thermischen Zerstörung von Carbonsäure-, Lacton- sowie Anhydridstrukturen freigesetzt werden kann, kommen für die "Desorption" von Kohlenmonoxid neben den bereits erwähnten Strukturen auch Ether-, Carbonyl- und Phenol- bzw. Alkoholgruppen der Oberfläche in Frage. Da diese Strukturen im Rahmen dieser Arbeit nicht explizit bestimmt wurden, können sie lediglich in der Summe erfasst und durch Betrachtung unterschiedlicher Verhältnisse zueinander interpretiert werden. Ein eindeutiger Trend in der Reihe der verschiedenen Aktivierungsstufen kann dabei jedoch nur hinsichtlich der CO-Komplexe festgestellt werden.

Während - zumindest auf die dominanten CO-Komplexe bezogen - eine Übereinstimmung mit den mittels der durch thermogravimetrische Untersuchungen gewonnenen qualitativen Resultate erzielt werden kann, weisen die CO₂-Komplexe kein einheitliches Verhalten auf. Wenngleich die Resultate für CO₂ im NTB sehr gut mit den Ergebnissen der thermogravimetrischen Untersuchungen übereinstimmen, scheidet ein Vergleich im HTB aufgrund der unterschiedlichen Endtemperaturen von 950 °C (mit Temperaturprofil) einerseits und 1100 °C (isotherm) andererseits.

Im Unterschied zu den Proben A35/4 und C40/4, die vergleichbare Bildungsraten aufweisen, zeigt die Probe D55/2 im NTB hingegen den ungefähr vierfachen Wert an Kohlendioxid. Eine Erklärung hierfür ist in der hydrophileren Oberfläche und damit verbunden in der stärkeren Wechselwirkung mit polaren Gaskomponenten aus der Umgebungsluft zu finden. Allerdings kann auch die Anwesenheit von an der Oberfläche gebundenen gebundenen Carbonsäuregruppen als Ursache für die stärker ausgeprägte Desorption von CO₂ angesehen werden. Diese Strukturen sind bekanntlich thermisch weitaus labiler⁹⁶⁾ als andere funktionelle Gruppen und könnten daher einen Beitrag zu der Niedertemperaturbildung von Kohlendioxid liefern (auf das Phänomen der Niedertemperaturbildung von CO₂ wird noch in Abschnitt 5.3.2 bei den Ergebnissen der modifizierten Aktivkohlen eingegangen).

Innerhalb der Reihe A35/4-C40/4-D55/2 kommt es im HTB zu einem deutlichen Anstieg der auf die Oberfläche bezogenen CO-Komplexe. Strukturchemisch kann dies eigentlich nur bedeuten, daß es innerhalb der Reihe zu einem deutlichen Anstieg der Ether-, Carbonyl- sowie Phenol- und Alkoholstrukturen kommt.

Für die *de-novo-Synthese* hätte die Anwesenheit von Oberflächenkomplexen in unterschiedlichen Konzentrationen - ausgehend von den Vorstellungen einer Zweistufenreaktion mit Chlorierungsschritt und Oxidationsschritt - folgende Auswirkungen:

- (i) Je mehr Oberflächenkomplexe auf der Kohlenoberfläche zur Verfügung stehen, desto effektiver kann eine Chlorierung des makromolekularen Kohlenstoffs beobachtet werden. Dabei werden die Chloratome durch Additionsreaktionen an Doppelbindungen sowie durch Substitutionsreaktionen chemisch fixiert. Darüber hinaus kann ein Angriff an einer bereits durch Heteroatome polarisierten Bindung stattfinden⁹⁷).
- (ii) Durch die Anwesenheit von Heteroatomen in der Struktur der Aktivkohle sind bereits die unchlorierten Vorläuferverbindungen der PCDD/F im Strukturgerüst vorgebildet. Durch eine selektive Chlorierung mit anschließender Teiloxidation der benachbarten Strukturen kann das bereits vorgebildete DD- bzw. DF-Molekül aus der makromolekularen Struktur herausgelöst werden. Diese Vorstellung der *de-novo-Bildung* ließe sich durch die Bildung einzelner Isomere sowie durch geeignete Isotopenversuche untermauern.

Erstere Hypothese bedeutet, daß der Luftsauerstoff zumindest teilweise Reaktand ist, und somit die Sauerstoffatome der Produkte größtenteils aus dem Luftsauerstoff stammen. Isotopenversuche mit ¹⁸O-markiertem Sauerstoff könnten entweder in der Aktivierungsphase einer Aktivkohle oder in der Reaktionsphase der Flugasche-Aktivkohle-Mischung weitere wichtige Informationen liefern.

Sollten die Sauerstoffatome aus der Kohlenstruktur selbst stammen, hätte der Luftsauerstoff primär die Funktion, die vorgebildeten Strukturen aus der makromolekularen Struktur oxidativ freizusetzen.

Untersuchungen, die ein genaueres Studium der beschriebenen Vermutungen zulassen, waren nicht Bestandteil dieser Arbeit. Einerseits sind derartige Untersuchungen sehr zeitaufwendig und andererseits müßte die Versuchsplanung so zielgerichtet durchgeführt werden, daß anschließend eindeutige Rückschlüsse möglich wären. Die Vermutung liegt nahe, daß innerhalb dieses komplexen Systems nur sehr schwer eine wünschenswerte Entkopplung der Effekte zu realisieren ist. In der Regel können keine eindeutigen Edukt-Produkt-Beziehungen, wie sie diesem einfachen Schema entsprechen würden, beobachtet werden, so daß zusätzlich eine ganze Reihe an theoretischen Überlegungen vorangestellt werden müßten.

Trotzdem soll in einem späteren Kapitel über die Isomerenverteilung versucht werden, Einblicke in das Reaktionsschema dieser Gas-Festkörperreaktion zu gewinnen.

5.1.4 Untersuchungen am System Flugasche-Aktivkohle

5.1.4.1 Thermische Experimente zur Bestimmung der gebildeten Mengen an chlorierten Spurenstoffen

Die Bedingungen für die thermischen Experimente wurden so gewählt, daß optimale Bildungsraten für chlorierte organische Spurenstoffe resultierten. Gleichzeitig sollte ein gut beobachtbarer Kohlenstoffabbrand unter Reaktionsbedingungen stattfinden, ohne daß der Kohlenstoff in einer zu stark exothermen Reaktion innerhalb weniger Minuten vollständig abbrannte. Für die Wahl der Reaktionstemperatur erwiesen sich die Onsettemperaturen aus den DSC-Messungen als nützliche Informationsquelle. Die Onsettemperatur (siehe Abschnitt 4.5.2.3) stellt die Starttemperatur der Oxidationsreaktion dar. Die Onsettemperaturen der zugrundeliegenden Aktivkohle-Flugasche-Mischungen lagen dabei zwischen 350 - 375 °C. Als Reaktionstemperatur wurde daher 350 °C gewählt. Während der isothermen Reaktionsführung in einer ca. 16 - 18 %-igen Sauerstoffatmosphäre sollte die Kohlenstoffoxidation diffusionskontrolliert ablaufen.

Die Reaktionszeit wurde mit 2 h so gewählt, daß die Bildung organischer Spurenstoffe dominant gegenüber der thermischen Zerstörung war. Als Startpunkt der Reaktion wurde der Zeitpunkt gewählt, zu dem die Proben temperatur 200 °C erreichte.

Die gebildeten Spurenstoffe werden in den Ergebnissen mit *partikelgebunden*, d.h. an die Matrixpartikel Flugasche-Restkohlenstoff gebunden und *flüchtig*, d.h. über die Adsorptionsröhrchen und die Apparatur verteilt, bezeichnet. Die Angaben werden stets in ng/g gemacht, wobei zusätzlich eine Normierung auf einen definierten Kohlenstoffgehalt von 4 % vorgenommen wurde. Dies war notwendig, weil die erzeugten Mischungen Unterschiede hinsichtlich ihres Kohlenstoffgehalts zeigten. Nachfolgende Tabelle listet die Analysewerte der einzelnen Proben nach thermischer Behandlung auf. Es handelt sich dabei um eine Doppelbestimmung nach identisch durchgeführten Experimenten. (Die Ergebnisse der einzelnen Chlorierungsstufen sind im Anhang Tabelle 8.3 aufgelistet.)

Tab. 5.1-5: Konzentrationen der Substanzklassen (Summe in ng/g)

∑ partikelgeb.	PCIBz	PCIPh	PCDD	PCDF
A35/4	19454	528	4362	23679
C40/4	10304	125	1430	10685
D55/2	6818	231	472	3325

∑ flüchtig	PCIBz	PCIPh	PCDD	PCDF
A35/4	54450	22	n.n.	n.n.
C40/4	16633	18	n.n.	n.n.
D55/2	7442	55	n.n.	n.n.

∑ gesamt	PCIBz	PCIPh	PCDD	PCDF
A35/4	73904	550	4362	23679
C40/4	26937	143	1430	10685
D55/2	14260	286	472	3325

Anhand der vorliegenden Analyseergebnisse kann folgendes zusammengefaßt werden:

- (i) Unter den Reaktionsbedingungen werden vergleichbare Mengen an chlorierten organischen Schadstoffen wie bei den Experimenten mit der Ausgangsasche gebildet (bis zu 70 µg/g).
Folgende Gesamtmengen wurden bei der thermischen Behandlung der unbehandelten Originalflugasche gebildet:

PCIBz	123,3 µg/g
PCIPh	1,7 µg/g
PCDD	5,9 µg/g
PCDF	15,2 µg/g

Der Anteil der flüchtigen Verbindungen liegt mit Anteilen zwischen 50 - 98 % je nach Substanzklasse deutlich höher als bei den Flugasche-Aktivkohle-Mischungen.

- (ii) Da die Reaktionen unter *de-novo-Bedingungen* in einer Laborapparatur durchgeführt wurden, und ein Potential an chlorierten Vorläuferverbindungen weder in der Probe noch in der Gasphase vorhanden war, ist die Bildung der aufgeführten Produkte einzig und allein auf Kohlenstoff als makromolekulares Edukt zurückzuführen.
- (iii) Da die Reaktionsbedingungen (Temperatur, Probenmenge, Gasphase, Reaktionszeit) sowie die anschließende Bestimmung der aufgeführten Verbindungsklassen jeweils vergleichbar waren, müssen die Unterschiede in den Konzentrationen den unterschiedlichen Aktivkohlen in der Mischung zugeschrieben werden.
- (iv) Bei den Versuchsbedingungen sind lediglich die PCIBz flüchtig, so daß diese Verbindungen teilweise in weitaus höheren Konzentrationen als partikelgebunden in den Adsorptionsröhrchen bzw. in der Apparatur zu finden sind. Wie erwartet, konnte eine Diskriminierung hinsichtlich der Flüchtigkeit der einzelnen Chlorierungsstufen bzw. sogar einzelner Isomere beobachtet werden.
- (v) Die Konzentrationen der flüchtigen PCIPh sind aufgrund der Verwendung einer trockenen Helium-Sauerstoffmischung vernachlässigbar gering. (Wie sich im Laufe der weiteren Untersuchungen herausstellte, lagen die Werte < 100 ng/g im Bereich der Blindwerte.)
- (vi) Tendenziell - unter Vernachlässigung der PCIPh - ist gemäß der Reihe A35/4-C40/4-D55/2 eine kontinuierliche Erniedrigung der Konzentrationen der gebildeten Substanzen zu beobachten. Dies zeigt sich nicht nur in der Summe der einzelnen Substanzklassen, sondern spiegelt sich auch in den einzelnen Chlorierungsstufen wider. In den Abbildungen 5.1-8 und 5.1-9 wird deutlich, daß das Chlorierungsmuster⁹⁸⁾ der einzelnen Proben, d.h. das jeweilige Verhältnis der einzelnen Chlorierungsstufen untereinander relativ konstant bleibt, wenngleich die gebildeten PCDD/F sehr unterschiedlich sind.
- Neben dem Muster der Chlorierungsstufen kann als weiteres Kriterium das Verhältnis der gebildeten Isomeren herangezogen werden. Insbesondere bei den PCDD/F erweist sich eine isomerenspezifische Analyse als sehr

sinnvoll. Analysen an unterschiedlichen Matrices⁹⁸⁾ ermöglichen eine herkunftsspezifische Zuordnung der einzelnen Proben. Flugascheproben aus der Müllverbrennung zeichnen sich in der Regel dadurch aus, daß sämtliche Isomere der einzelnen Chlorierungsgrade vorhanden sind und es nahezu keine Dominanz einzelner Isomere gibt.

Das Isomerenmuster aus den thermischen Versuchen mit den verschiedenen Flugasche-Aktivkohle-Proben entspricht dem Muster der üblichen Flugasche. Dies deutet auf eine vergleichbare chemische Struktur der einzelnen Aktivkohlen hin, wengleich die absoluten bzw. die auf die Oberfläche bezogenen funktionellen Gruppen in unterschiedlichen Konzentrationen vorliegen.

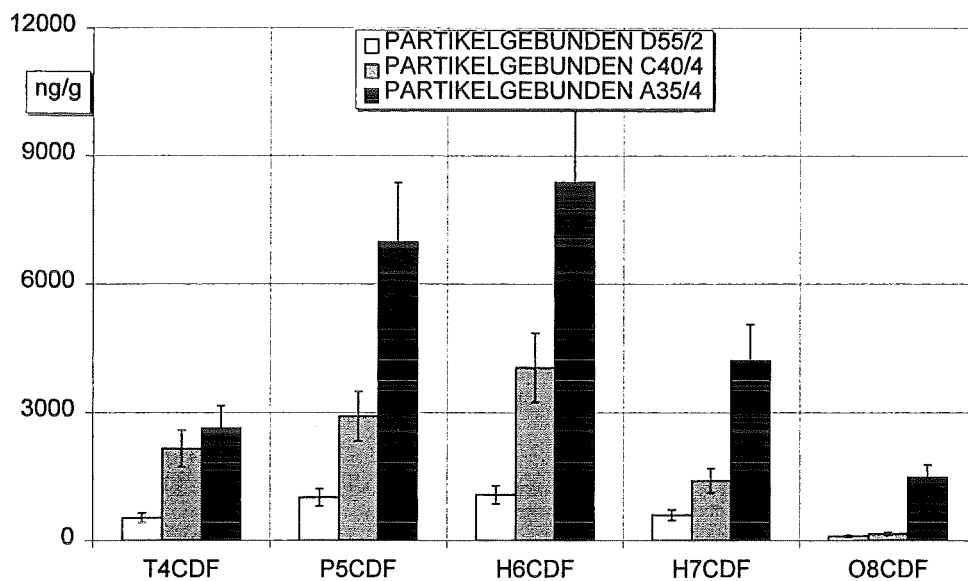


Abb. 5.1-8: Muster der Chlorierungsgrade der PCDF

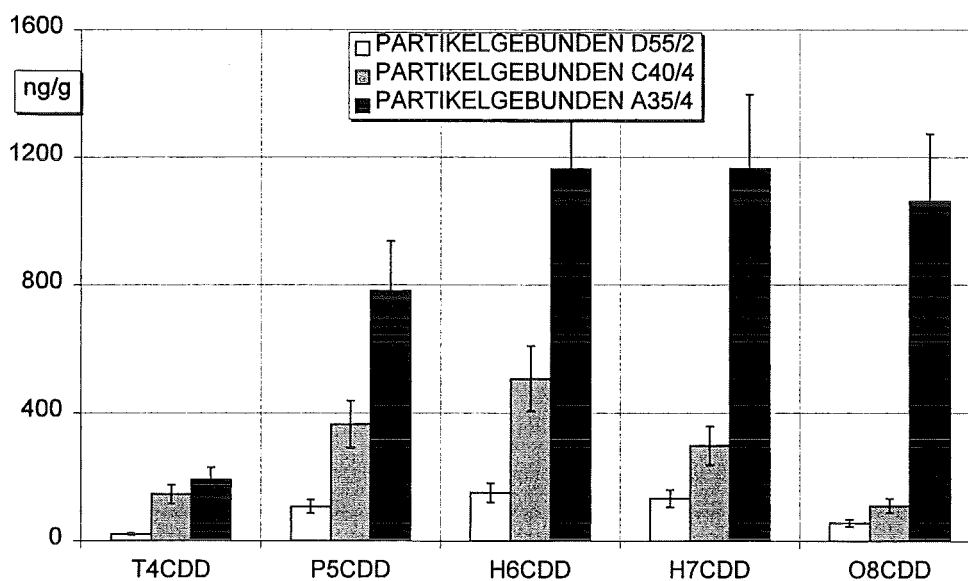


Abb. 5.1-9: Muster der Chlorierungsgrade der PCDD

Dieser eher qualitative Zusammenhang zwischen den Oberflächenstrukturen der Aktivkohlen und den *de-novo-gebildeten* Spurenstoffen konnte weiterhin durch quantitative Messungen ergänzt werden. Dazu werden Daten über die Kohlenstoffoxidation während eines thermischen Experiments verwendet.

5.1.4.2 Kohlenstoffoxidation während der thermischen Behandlung der Flugasche-Aktivkohle-Mischung

Die Weiterentwicklung der Bestimmung von Oberflächenoxiden sowie die Messung der Kohlenstoffoxidation während eines thermischen Experiments war Voraussetzung für die Überprüfung eines Zusammenhangs mit den Bildungsraten organischer Spurenstoffe. Meßtechnisch erforderte dies in beiden Fällen eine quantitative Echtzeitmessung der Permanentgase Kohlendioxid und Kohlenmonoxid. Wie bereits in Abschnitt 4.4 beschrieben, konnte dies durch direkte Verbindung des Reaktionsrohres mit einem Massenspektrometer realisiert werden.

Durch diese on-line-Meßtechnik war nun die Möglichkeit gegeben, den Kohlenstoffabbrand der Proben direkt anhand der entstandenen Produkte zu verfolgen. Nachfolgende Abbildung verdeutlicht den Verlauf der Oxidation anhand der on-line-Messung von CO_2 , dem Hauptprodukt der exothermen Reaktion.

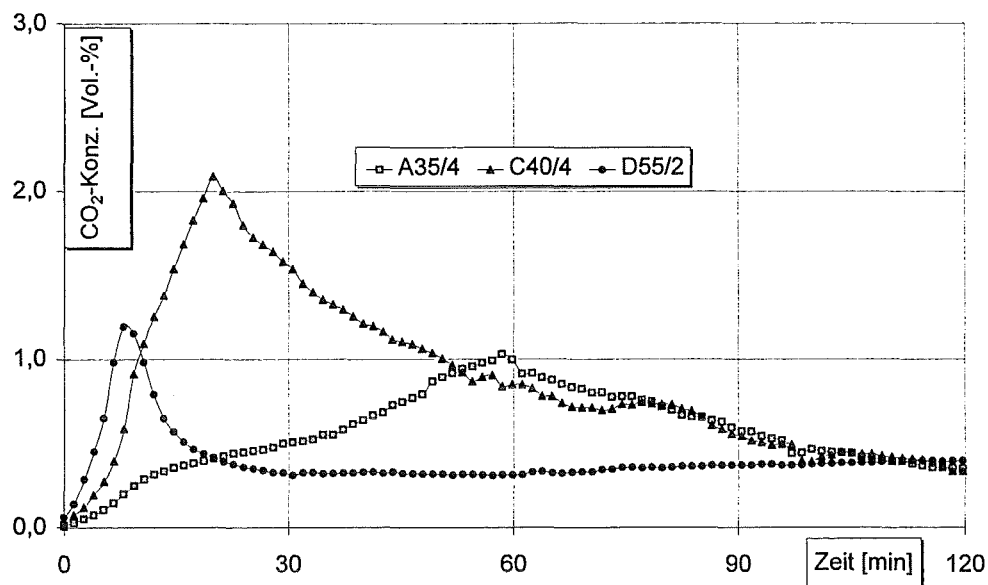


Abb. 5.1-10: Verlauf der exothermen Kohlenstoffoxidation bei 350 °C anhand der on-line-Messung des Hauptprodukts Kohlendioxid (Der besseren Vergleichbarkeit wegen war wieder eine Normierung auf einen Kohlenstoffgehalt von 4 % sowie auf eine Einwaage von 1 g nötig.)

Auf die Darstellung des zeitlichen Verlaufs der CO-Bildung wurde verzichtet. Gegenüber der CO_2 -Bildung liegen die maximalen Konzentrationen an CO im Bereich von bis zu 800 vpm. Darüber hinaus ist kein einheitlicher Verlauf bei den Kurven der CO-Bildung erkennbar. Bei der durchgeführten Bilanzierung wurden die CO-Anteile selbstverständlich mit berücksichtigt.

Der Beitrag des Kohlenmonoxids an der Gesamtmenge des umgesetzten Kohlenstoffs lag bei 2 - 10 %.

Die Bilanzierung des Kohlenstoffs ergab Werte zwischen 95 - 98 % bezogen auf die Bestimmungen des Kohlenstoffs in Feststoffen. Die gasanalytische Bestimmung mittels MS wies dabei einheitlich immer etwas zu niedrige Werte im Vergleich zu den TOC-Messungen an Feststoffen auf. Da es sich bei den Proben jedoch um Gemenge aus Flugasche und Aktivkohle handelte, ist aufgrund der Inhomogenität der Proben ein Fehler von ± 10 % plausibel.

Die Restkohlenstoffgehalte der einzelnen Proben waren recht verschieden, was bereits auf eine unterschiedliche Reaktionsfähigkeit der Aktivkohlen gegenüber Sauerstoff hindeutete. Während bei den Proben A35/4 und D55/2 die Restkohlenstoffgehalte bei 51 bzw. 63 % des Ausgangswertes lagen, wurde der Kohlenstoff der Probe C40/4 bis auf 20 % des Ausgangswertes reduziert. Dieser Befund konnte jedoch in keinsten Form mit den gebildeten Spurenstoffen in Beziehung gesetzt werden. Wie Tabelle 8.1 (Anhang) sowie Abbildung 5.1-10 verdeutlichen, nimmt die in ihrem Kohlenstoffrestgehalt stark reduzierte Probe C 40/4 eine Mittelstellung im Bildungspotential der chlorierten organischen Spurenstoffe ein.

Hinsichtlich des Bildungspotentials von Spurenstoffen ist der zeitliche Verlauf der Kohlenstoffoxidation entscheidender als der Restkohlenstoffgehalt der behandelten Proben. Die Abbildung 5.1-10 verdeutlicht einen unterschiedlichen zeitlichen Verlauf des Kohlenstoffabbrands. Das Maximum der Kohlenstoffvergasung liegt bei der Probe D55/2 bei ca. 10 min, bei der Probe C40/4 bei ca. 20 min und bei der Probe A35/4 bei ca. 60 min. Diese Tendenz innerhalb der Reihe A35/4-C40/4-D55/2 entspricht den Ergebnissen der Bestimmung von Oberflächenoxiden (Abschnitt 5.1) sowie den Bildungsraten chlorierter organischer Spurenstoffe.

Daraus ergibt sich folgender Zusammenhang:

Je niedriger die Aktivierung (Temperatur, Verweilzeit) einer Aktivkohle, desto höher ist deren Anteil an Oberflächenoxiden und desto schneller vollzieht sich der Kohlenstoffabbrand unter vergleichbaren oxidativen Bedingungen. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, daß die Bildungsraten der gemessenen Spurenstoffe während einer thermischen Behandlung in einer Flugaschemischung umso geringer sind, je höher der Anteil an Oberflächenoxiden auf der Aktivkohle ist.

Zusätzlich zu den qualitativen Aussagen über einen Zusammenhang zwischen Oberflächenoxiden, Abbrandverhalten und Bildungsraten von Spurenstoffen konnten auch kinetische Parameter der Kohlenstoffoxidation in die Überlegungen miteinbezogen werden.

Zur Bestimmung der Kinetik wurden die Gesamtkurven in Teilbereiche eingeteilt und diese integriert. Der dadurch resultierende absolute Fehler der Kohlenstoffbestimmung über die Gasphase liegt bei max. ± 10 %. Im Gegensatz dazu sollte berücksichtigt werden, daß zwar die absoluten Fehler der Kohlenstoffbestimmung weitaus geringer sind, wodurch eine Batch-Vorgehensweise und somit eine diskontinuierliche Bestimmung der Kohlenstoffwerte zu bevorzugen sind. Andererseits addieren sich jedoch die versuchsbedingten Fehler (Reaktionszeit, Temperatur, Probenvolumen, etc.) bei einer Batch-Versuchsreihe auf, so daß der letztendlich resultierende Gesamtfehler bei mindestens ± 10 % liegt. Darüber hinaus sind bei diesem Verfahren weniger absolute Fehler, als vielmehr relative Fehler innerhalb von

Meßserien ausschlaggebend. Diese können bei einer kontinuierlichen Messung weitestgehend minimiert werden.

Letztendlich kombiniert man den Vorteil der Vermeidung zeitaufwendiger Batch-Experimente mit der Reduzierung potentieller Fehlerquellen bei der Durchführung von kontinuierlichen Experimenten.

Die Kinetik des Kohlenstoffabbrands in Original-Flugaschen wurde bereits von Schwarz¹³⁾ und Schleihauf⁸⁴⁾ untersucht, wobei Reaktionen 1. Ordnung resultierten.

Eine Darstellung der entsprechenden Auswertungen für Reaktionen 1. Ordnung sind nachfolgend abgebildet. Da der gesamte Kohlenstoff dem Abbrand prinzipiell zur Verfügung steht, erfolgt die Auftragung als $\ln C(o)/C(t)$ gegen die Reaktionszeit.

Bei der Auftragung der mathematisch ermittelten Meßpunkte fällt auf, daß die Punkte im Anfangsbereich der Reaktion parallel zu längeren Zeiten hin verschoben scheinen. Dies ist auf eine Art von systematischem "Fehler" in der Bestimmung der entsprechenden Konzentration zurückzuführen. Erstens ist der Anfangspunkt der Reaktionszeit willkürlich festgelegt worden, so daß eine Verschiebung parallel zur Zeitachse durchaus keine Korrektur der chemischen Abläufe bedeutet, sondern lediglich eine Anpassung an die apparativen und experimentellen Gegebenheiten. Zweitens kann davon ausgegangen werden, daß gerade innerhalb der ersten 10 min noch kein isothermes Gleichgewicht erreicht wurde, wodurch die Werte in keinster Form den realen Konzentrationen bei einer isothermen Reaktionsführung entsprechen.

In den Abbildungen ist diesem Befund bereits Rechnung getragen. Eine Parallelverschiebung der Regressionsgeraden (durchgezogene Linie) stellt dabei sicher, daß sich der Schnittpunkt bei $t \Rightarrow 0$ (d.h. $C(t) \Rightarrow C(o)$) beim Wert $\ln(1) = 0$ befindet. Die Parallelverschiebung (gestrichelte Linie) hat keinerlei Auswirkungen auf die Steigung der Geraden und somit auf die Geschwindigkeitskonstante.

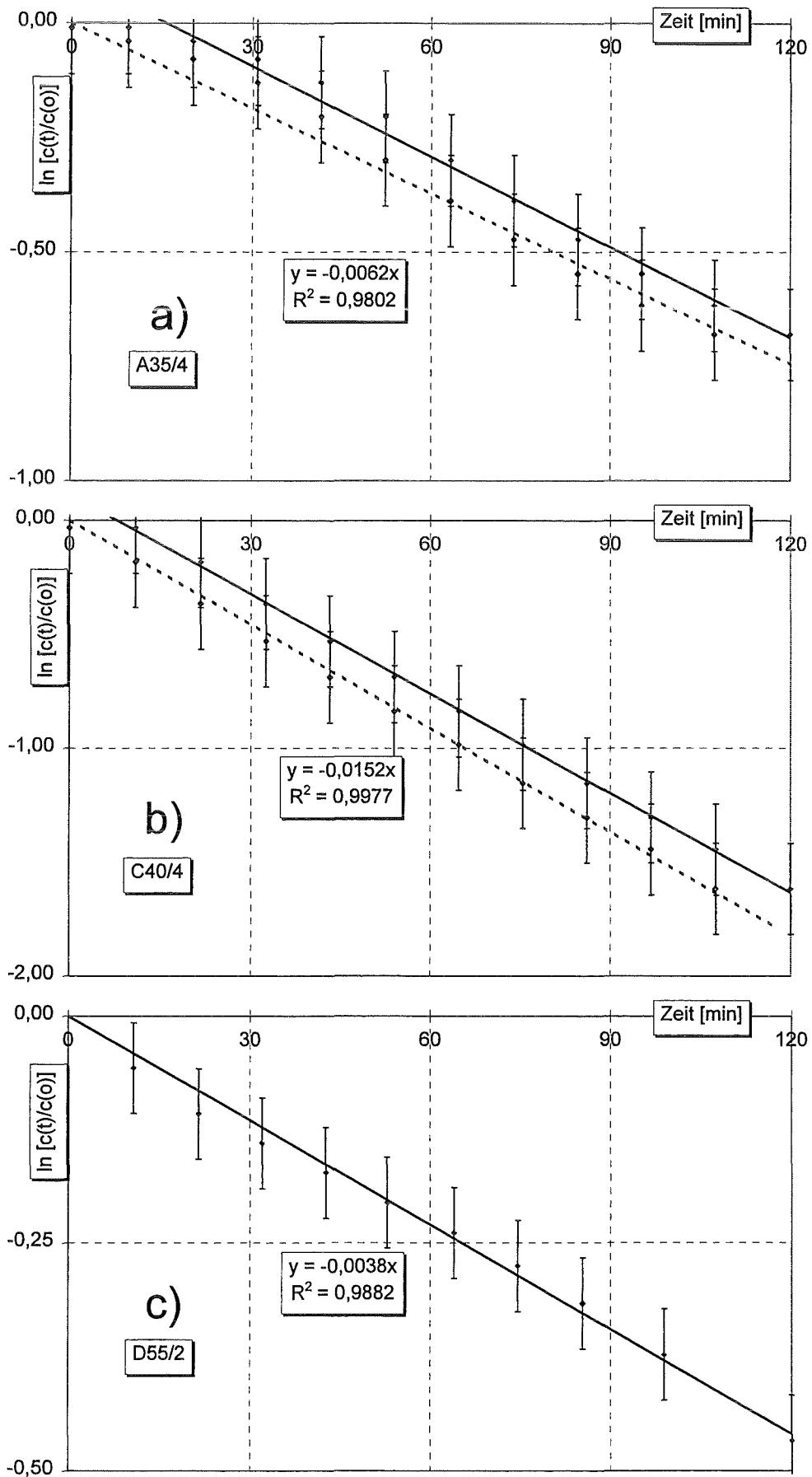


Abb. 5.1-11: $\ln C(o)/C(t)$ -Zeit-Diagramme der steinkohlestämmigen Kohlen (a) A35/4, b) C40/4, c) D55/2)

Eine Übereinstimmung der Meßpunkte mit denen einer Ursprungsgeraden konnte mit einer > 98 %-igen Sicherheit erfolgen. Aus der Steigung der Geraden lassen sich die Geschwindigkeitskonstanten für den Kohlenstoffabbau in der jeweiligen Reaktionsmischung berechnen.

Tab. 5.1-6: Ergebnisse der kinetischen Auswertung der Meßergebnisse der Kohlenstoffoxidation

Probe	k [min ⁻¹]	k _{spez.}
A35/4	6.2 * 10 ⁻³	1.6
C40/4	15.2 * 10 ⁻³	4.0
D55/2	3.8 * 10 ⁻³	1.0

Versucht man, diese Ergebnisse der kinetischen Auswertung der Kohlenstoffoxidation in Beziehung zu den restlichen Untersuchungsergebnissen zu setzen, so stößt man schnell an die Grenzen der Korrelierbarkeit. Die Reihenfolge C40/4⇒A35/4⇒D55/2 in der Geschwindigkeit der Kohlenstoffoxidation steht in keiner Beziehung zu den Ergebnissen der Charakterisierung der Oberflächen sowie den Befunden aus der Verteilung der gebildeten Spurenstoffe. Letztendlich scheitert die Korrelation jedoch daran, daß die Aktivkohlen unterschiedliche Restkohlenstoffgehalte besitzen und somit ein unterschiedliches Ausbrandverhalten aufweisen.

5.2 Untersuchungen an gasphasenaktivierten torfstämmigen Aktivkohlen im Vergleich zu einer chemisch aktivierten holzstämmigen Aktivkohle

Aufgrund der Untersuchungen an verschiedenen steinkohlestämmigen Aktivkohlen konnten einige Zusammenhänge zwischen Aktivkohleparametern und den Bildungsraten chlorierter organischer Spurenstoffe hergestellt werden. Letztendlich ungeklärt blieb jedoch die Frage nach der Gewichtung des Einflusses der

- (i) Gesamtoberfläche der Aktivkohle, die nach der BET-Methode bestimmt wurde. Hierbei gilt der Zusammenhang: Je höher die Aktivierung, desto ausgeprägter die Porenstruktur und desto größer die Gesamtoberfläche.

und

- (ii) "aktiven Oberfläche", als dem mit funktionellen Gruppen belegten Teil der Gesamtoberfläche. Dieser Anteil konnte qualitativ durch verschiedene beschriebene Methoden meßtechnisch bestimmt werden.

Bei den steinkohlestämmigen Aktivkohlen waren die Parameter Gesamtoberfläche (nach BET) und "aktive Oberfläche" umgekehrt proportional zueinander. Je geringer die Gesamtoberfläche der untersuchten Proben war, desto höher waren die absoluten Mengen an desorbierten Oberflächenkomplexen (und damit die Konzentration an funktionellen Gruppen auf der Oberfläche). Die aus diesen beiden Größen berechnete "Oberflächenbelegung" (nmol/m^2) korrelierte sehr gut mit den Bildungsraten chlorierter organischer Spurenstoffe.

5.2.1 Probenbeschreibung

Eine Übertragbarkeit der Ergebnisse auf andere Ausgangsmaterialien von Aktivkohlen sollte aufzeigen, ob diese Parameter hinreichend die Verhältnisse auf Flugaschen widerspiegeln. Hierzu wurden verschiedene torfstämmige Aktivkohlen ausgewählt, die mittels einer Gasphasenaktivierung bei Temperaturen oberhalb $900\text{ }^\circ\text{C}$ unterschiedlich aktiviert waren. Die daraus resultierende Gesamtoberfläche und die Porengrößenverteilung variierte laut Herstellerangaben innerhalb der nachfolgend aufgeführten Grenzen.

Die Aktivkohlen D10, SA2, SA Plus und SA Super stammten aus der Standardserie und wiesen hinsichtlich ihrer Gesamtoberfläche sowie ihrer Porenverteilung eine ansteigende Tendenz auf, die durch eine ansteigende Aktivierung begründet ist. Eine zusätzliche Torfkohle, SX2, entspricht in ihrer Oberflächenaktivierung der SA2, wurde jedoch anschließend säuregewaschen, wobei sich die Aschegehalte reduzierten. Die Aktivkohle CA1 auf der Basis Holz fällt aufgrund des von den anderen Aktivkohlen verschiedenen Ausgangsmaterials, aber auch aufgrund der unterschiedlichen Aktivierungsart aus dieser Reihe heraus. Diese Aktivkohle wurde bei relativ moderaten Temperaturen von $400 - 500\text{ }^\circ\text{C}$ durch chemische Aktivierung mittels Phosphorsäure hergestellt.

Tab. 5.2-1: Oberflächenparameter der Norit Aktivkohlen

	D10	SA2	SA Plus	SA Super	SX2	CA1
BET-Oberfläche (Hersteller) [m ² /g]	550	800	1000	>1000	800	1400
BET-Oberfläche (gemessen) [m ² /g]	576	737	914	987	725	1296
Mikroporen (bis 1 nm) [cm ³ /g]	0,21	0,31	0,36	-	0,31	-
Übergangsporen (1-50 nm) [cm ³ /g]	0,14	0,24	0,32	-	0,24	-
Gesamtporenvolumen [cm ³ /g]	0,60	1,00	1,30	-	1,00	-

Mit diesen Aktivkohleproben konnten nun folgende Fragestellungen behandelt werden:

- (i) Können die Ergebnisse der Untersuchungen an steinkohlestämmigen Aktivkohlen durch die torfstämmigen Aktivkohlen bestätigt werden? Spielt das Ausgangsmaterial eine Rolle?
- (ii) Genügt der Zusammenhang zwischen der Gesamtoberfläche und der "aktiven Oberfläche" den Erkenntnissen des letzten Kapitels. Dies würde bedeuten, daß ein Zusammenhang zwischen der Gesamtoberfläche und den Bildungsraten organischer Spurenstoffe hergestellt werden kann. (Der Vorteil bestünde in einer einfach zugänglichen Messgröße.)
- (iii) Hat eine in ihrem Aschegehalt reduzierte Aktivkohle Einfluß auf charakteristische Messgrößen?
- (iv) Welche Unterschiede ergeben sich durch eine veränderte Aktivierung?

5.2.2 Thermische Experimente mit Flugasche-Aktivkohle-Mischungen

Die Versuchsbedingungen und die Auswertung der thermischen Experimente wurde entsprechend den Experimenten mit steinkohlestämmigen Aktivkohlen (Abschnitt 5.1.4.1) durchgeführt. Bei den Analysewerten handelt es sich um Doppelbestimmungen nach identisch durchgeführten Experimenten. (Die Daten der einzelnen Chlorierungsstufen sind dem Anhang zu entnehmen.)

Tab. 5.2-2: Konzentrationen der Substanzklassen (Summe in ng/g)

Σ partikelgeb.	PCIBz	PCIPh	PCDD	PCDF
D10	29017	399	162	11657
SA2	17778	488	2113	8701
SA Plus	17492	611	2650	9968
SA Super	12877	601	3862	11339
SX2	16021	493	2998	9519
CA1	5927	967	950	6084

Σ flüchtig	PCIBz	PCIPh	PCDD	PCDF
D10	20087	267	n.n.	13
SA2	23678	211	4	41
SA Plus	31018	364	1	28
SA Super	113841	179	n.n.	64
SX2	35668	189	7	50
CA1	234807	1128	578	4189

Σ gesamt	PCIBz	PCIPh	PCDD	PCDF
D10	49105	667	1662	11669
SA2	41457	699	2117	8743
SA Plus	48510	976	2651	9995
SA Super	126717	780	3862	11403
SX2	51689	682	2906	9569
CA1	240734	2084	1528	10273

Die vorliegenden Analysedaten können folgendermaßen zusammengefaßt und interpretiert werden:

- (i) Alle Proben zeigen während der thermischen Behandlung vergleichbare Bildungspotentiale der gemessenen Spurenstoffe. Dies stimmt mit den Ergebnissen von Stieglitz¹⁹⁾ und Weber⁹⁹⁾ überein, bei denen kein Zusammenhang zwischen den Bildungsraten organischer Spurenstoffe und der Gesamtoberfläche des eingesetzten kohlenstoffhaltigen Edukts beobachtet werden konnte.
- (ii) Einige Werte müssen dennoch genauer betrachtet werden, da diese deutliche Abweichungen über die Fehlergrenzen von $\pm 20\%$ hinweg zeigen, so daß diese Effekte eine Erklärung fordern. Dies betrifft insbesondere die hohen Konzentrationen an PCIBz der Proben SA Super und CA1. Bei diesen beiden Proben wird deutlich, daß die stark erhöhten PCIBz-Werte auf einen hohen Anteil an flüchtigen Isomeren zurückzuführen sind. Während der flüchtige Anteil der restlichen Proben zwischen 40 - 70 % der

Gesamtsumme beträgt, liegt der flüchtige Anteil der SA Super und der CA1 zwischen 90 - 98 %. Die übrigen Substanzklassen der "SA Super-Probe" unterscheiden sich in ihrer Absolutkonzentration sowie in ihrer Verteilung der einzelnen Chlorierungsstufen nicht von den anderen Proben. Die "CA1-Probe" nimmt eine absolute Sonderstellung ein und deren Ergebnisse werden anschließend separat diskutiert.

- (iii) Bei der Reihe der steinkohlestämmigen Aktivkohlen war sowohl eine Übereinstimmung in den absoluten Bildungsraten, als auch in den Mustern der einzelnen Chlorierungsstufen zu beobachten. Bei den torfstämmigen Aktivkohlen treten kleine Unterschiede zwischen den einzelnen Proben erst bei der Betrachtung der einzelnen Chlorierungsstufen zutage. Die Abbildungen 5.2-1 und 5.2-2 zeigen dabei die relativen Verteilungen der gebildeten Chlorierungsstufen der PCDD und der PCDF (dabei werden die relativen Ausbeuten der einzelnen Chlorierungsstufen als Absolutkonzentrationen bezogen auf die Gesamtsumme dargestellt).

Auffällig ist das völlig verschiedene "Pattern" der Probe CA1, auf das später noch detailliert eingegangen wird.

Zwischen den restlichen Proben können nur marginale Unterschiede aufgezeigt werden, die sogar innerhalb der Fehlergrenzen vernachlässigt werden können. Während im Vergleich der PCDFs untereinander lediglich die Proben SX2 und D10 eine zu niedrige relative Ausbeute an T4CDF aufweisen, sind es bei den PCDD die Proben SA2 und D10, die relativ zu niedrige Ausbeuten an O8CDD aufweisen.

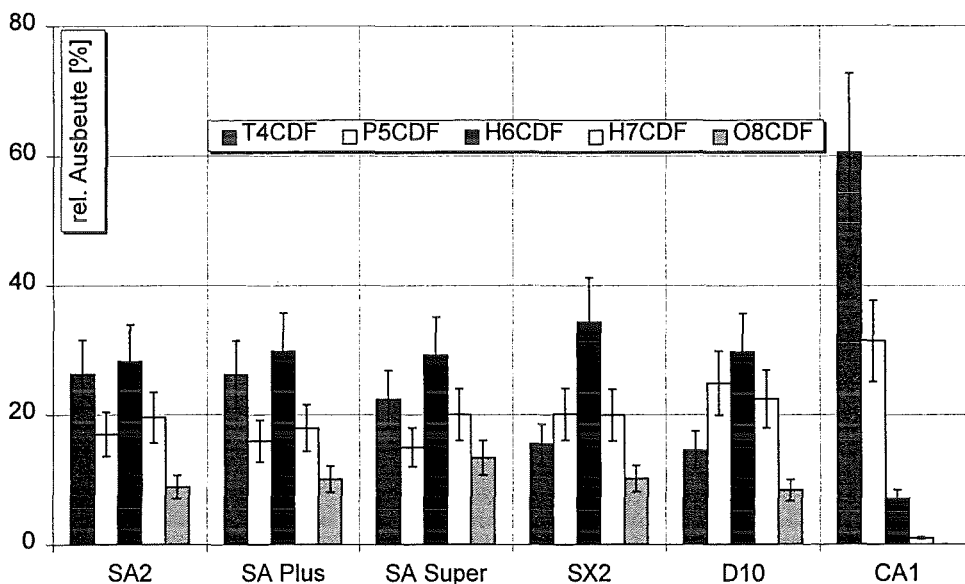


Abb. 5.2-1: Relative Ausbeuten der Chlorierungsgrade der PCDF

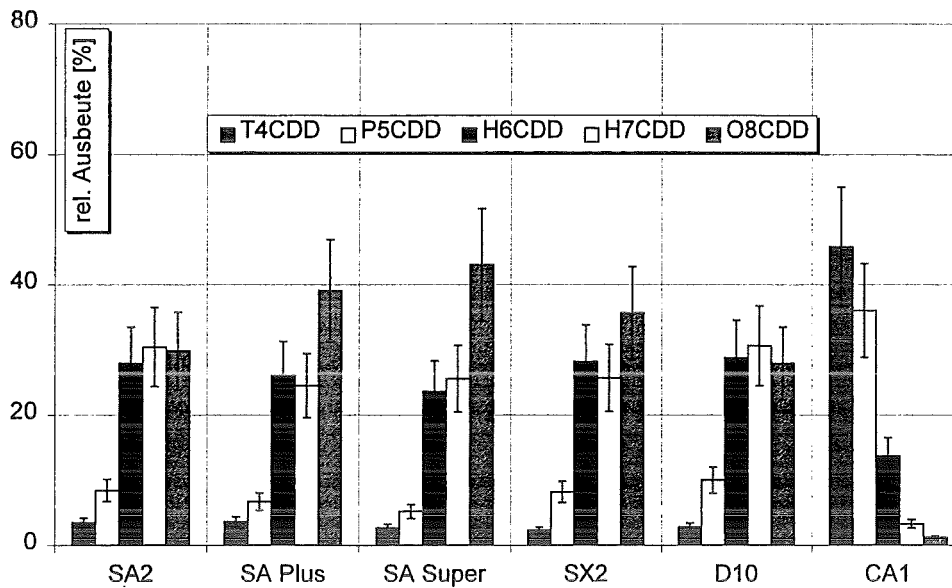
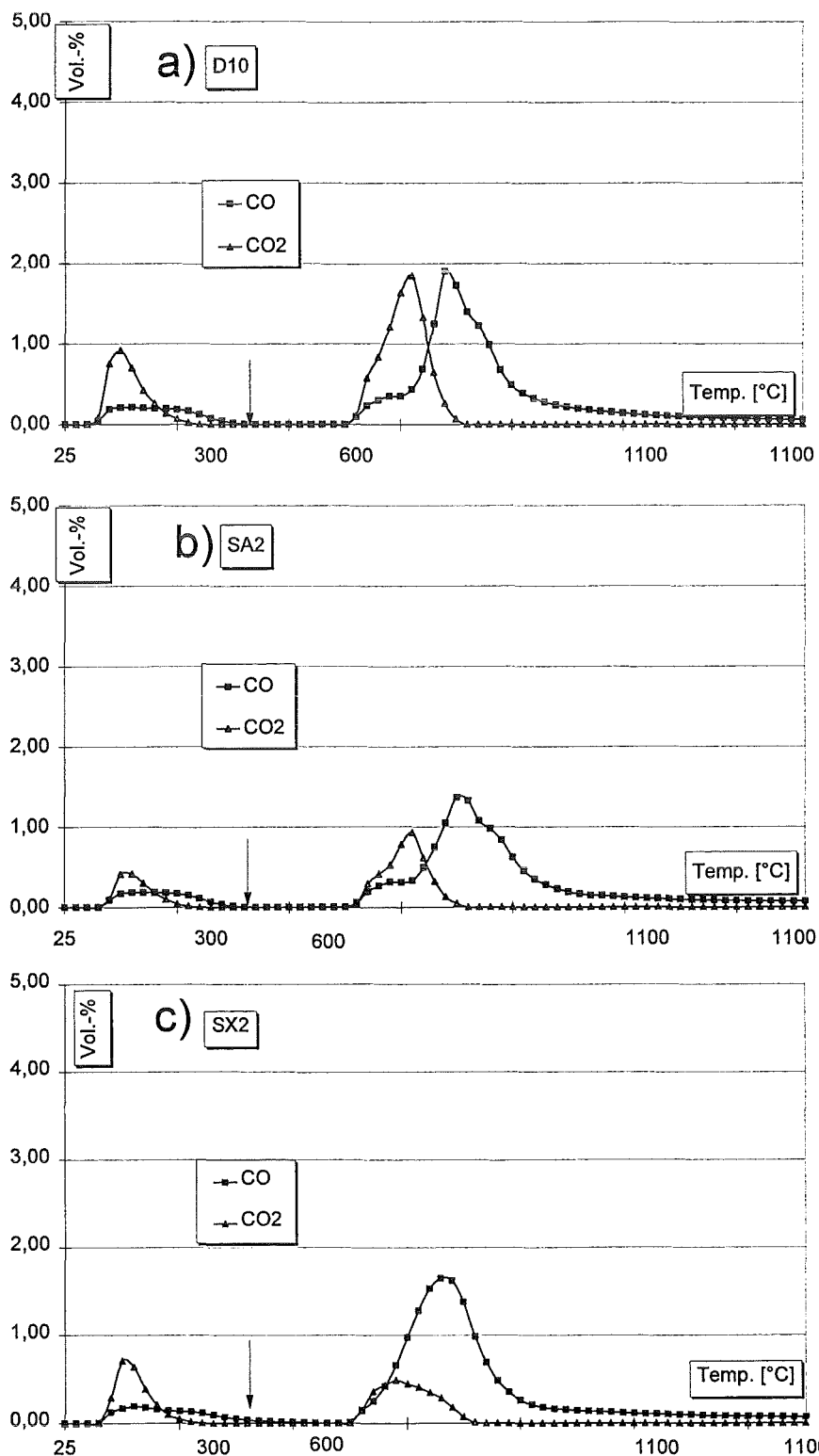


Abb. 5.2-2: Relative Ausbeuten der Chlorierungsgrade der PCDD

5.2.3 TPD-Messungen an Aktivkohlen zur Überprüfung des Zusammenhanges zwischen Gesamtoberfläche und aktiver Oberfläche

Der Zusammenhang dieser Bildungsraten mit der Gesamtoberfläche der eingesetzten Aktivkohle scheint sich also auch bei einem Wechsel des Ausgangsmaterials nicht zu bestätigen. Viel wichtiger ist nun aber die Information über die "aktive Oberfläche" der einzelnen Aktivkohlen. Wenn im Rahmen der untersuchten Grenzen der umgekehrt proportionale Zusammenhang zwischen der Gesamtoberfläche und der "aktiven Oberfläche" gilt, sollten diese Proben ebenfalls unterschiedliche Mengen an funktionellen Gruppen auf ihrer Oberfläche aufweisen.

Die Ergebnisse der TPD-Messungen sind in der nachfolgenden Graphik dargestellt.



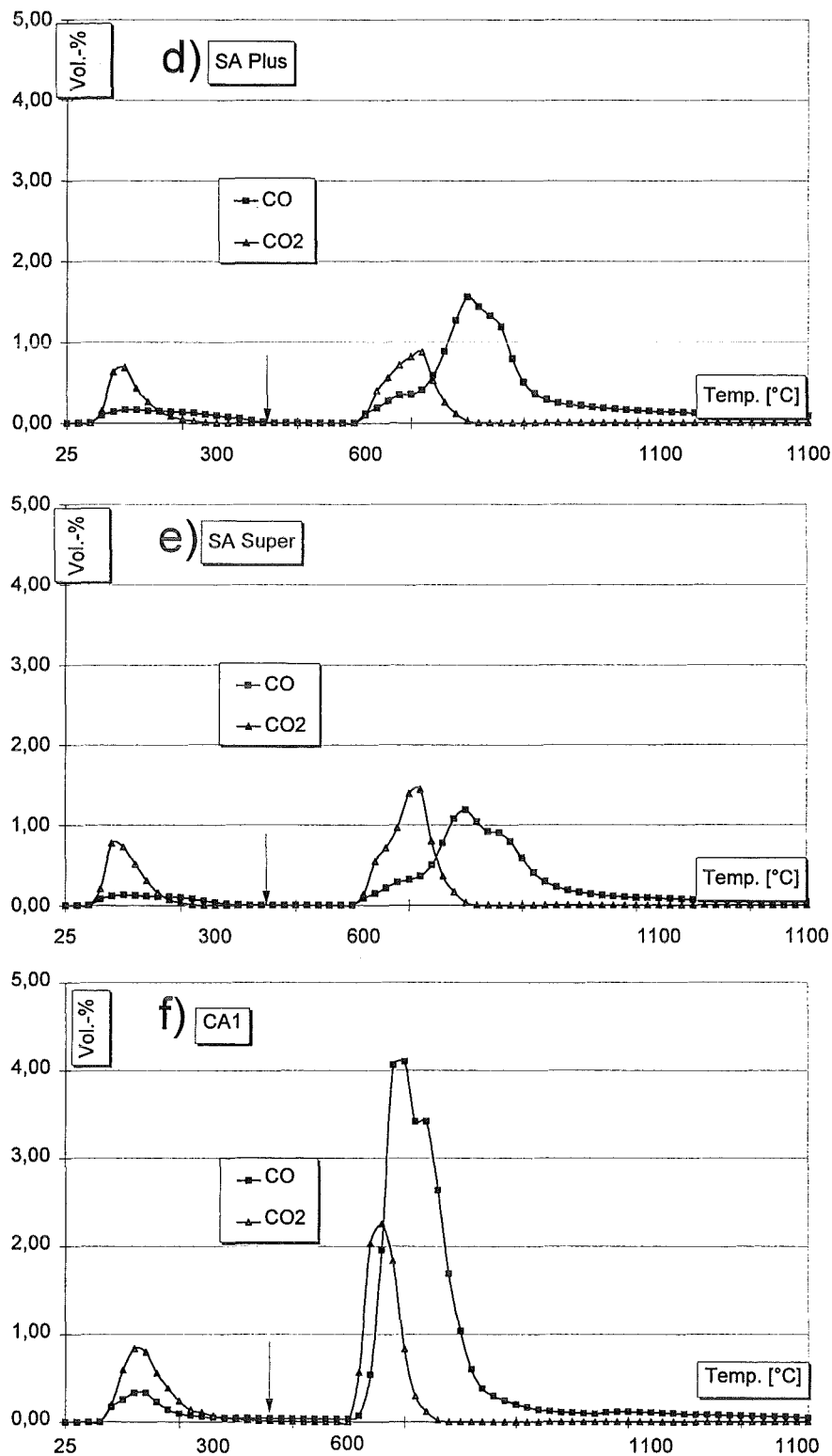


Abb. 5.2-3: TPD-Messungen der torfstämmigen Aktivkohlen [a) D10, b) SA2, c) SX2, d) SA Plus, e) SA Super, f) CA1]. Der Pfeil in der Graphik symbolisiert den Startpunkt der Heizphase 300 °C \Rightarrow 1100 °C.

Die Ergebnisse der TPD-Messungen werden in Analogie zu den Ergebnissen aus Abschnitt 5.1.3 jeweils in nmol/m² für die einzelnen Aktivkohlen umgerechnet. Tabelle 5.2-3 gibt einen Überblick über die eingesetzten Proben.

Tab. 5.2-3: Ergebnisse der TPD-Messungen

	D10	SA2	SA Plus	SA Super	SX2	CA1
NTB-CO [mmol/g]	0,062	0,041	0,041	0,021	0,041	0,062
NTB-CO ₂ [mmol/g]	0,103	0,041	0,062	0,082	0,062	0,103
HTB-CO [mmol/g]	0,435	0,404	0,454	0,350	0,435	0,754
HTB-CO ₂ [mmol/g]	0,229	0,118	0,130	0,179	0,093	0,231
BET-Oberfl. [m ² /g]	576	737	914	987	725	1296
HTB-CO-Kompl. [nmol/m ²]	755	548	496	355	600	582
HTB-CO ₂ -Kompl. [nmol/m ²]	397	159	142	162	128	176
CO-Kompl./CO ₂ -Kompl.	1,9	3,4	3,5	2,0	4,7	3,3

Im Unterschied zu den steinkohlestämmigen Aktivkohlen konnte bei den torfkohlestämmigen Aktivkohlen innerhalb der Fehlergrenzen kein eindeutiger Zusammenhang zwischen den Parametern Gesamtoberfläche und aktiver Oberfläche festgestellt werden. Dies bedeutet, daß für die weitere Diskussion der relativ einfach zu bestimmende Parameter Gesamtoberfläche als Kriterium zur Abschätzung des Bildungspotentials von *de-novo-gebildeten* Spurenstoffen wenig Aussagekraft hat.

Im einzelnen lieferten die TPD-Messungen folgende Ergebnisse:

- (i) Die Proben SA2, SA Plus, SX2 und CA1 weisen für die CO-Komplexe Werte im Bereich zwischen 500 - 600 nmol/m² und für die CO₂-Komplexe Werte im Bereich von 130 - 180 nmol/m² auf.
Lediglich die Probe D10 (mit der niedrigsten Aktivierung innerhalb der Serie) und die Probe SA Super (mit der höchsten Aktivierung innerhalb der Serie) fallen durch abweichende Werte auf. Dabei zeigt die niederaktivierte Probe eine hohe Konzentration an funktionellen Gruppen und die hochaktivierte Probe die niedrigste Konzentration an Oberflächenoxiden (in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus Abschnitt 5.1.3).
- (ii) Wie bei den steinkohlestämmigen Aktivkohlen dominieren die CO-Komplexe; die Verhältnisse zwischen CO- und CO₂-Komplexen weisen mit Werten von 2 - 5 keine großen Unterschiede zu den bereits untersuchten Aktivkohlen auf.
- (iii) Die Maxima der jeweiligen Desorptionskurven stimmen bei den gasphasenaktivierten Proben sehr gut überein, während bei der chemisch aktivierten Probe eine Verschiebung zu niedrigen Temperaturen zu beobachten ist. Die strukturelle Deutung dieses Phänomens kann nur dahingehend erfolgen, daß durch die Art der Aktivierung unterschiedliche funktionelle Gruppen ausgebildet werden.

Zusammenfassend muß gesagt werden, daß die Untersuchungen hinsichtlich eines Zusammenhanges zwischen der Niedertemperaturoxidation des partikulären Kohlenstoffs und den Bildungsraten an chlorierten organischen Spurenstoffen eine Bestimmung der funktionellen Gruppen auf der Oberfläche des Kohlenstoffs voraussetzt. Wenngleich gewisse Effekte (Unterschiede der Proben D10 und SA Super gegenüber den restlichen Proben) nicht hinreichend interpretiert werden können, sind andere Ergebnisse (abnormales Verhalten der Probe CA1) direkt in Verbindung zu den bestimmten Oberflächenoxiden zu sehen.

5.2.4 Isomerenverteilung der gebildeten PCDD/F in Hinblick auf Unterschiede in der Selektivität der Bildung

Um einen Einblick über das Chlorierungsmuster und die Kongenerenverteilung der *de-novo-Bildung* von chlorierten organischen Spurenstoffen hinaus zu bekommen, wurde die Isomerenverteilung der gebildeten PCDD/F näher betrachtet. Hierzu wurden relative Ausbeuten der separierten Isomere der Substanzklassen der PCDD/F miteinander verglichen. Nachfolgende Datensammlung listet die Ergebnisse der einzelnen Messungen auf.

Tab. 5.2-4: *Relative Ausbeuten der verschiedenen PCDD/F-Isomere in % (Grau unterlegt sind dabei die am häufigsten gebildeten Einzelisomere oder Isomerengruppen. Im Fall der T4CDD erfolgte bei einer Isomerengruppe lediglich eine unvollständige Trennung. Um den Einfluß des Sauerstoffgehalts auf die Isomerenverteilung zu zeigen, wurde ein thermisches Experiment unter einer 100 %-igen Sauerstoffatmosphäre durchgeführt.)*

	Norit SA2	Norit SA Plus	Norit SA Super	Norit SX2	Norit D10	Norit D10 (100 % O ₂)	Norit CA1
T4CDD							
1,3,6,8-	0,67	0,63	0,62	0,78	1,27	0,79	8,80
1,3,7,9-	0,66	0,63	0,62	0,65	0,76	0,67	5,57
1,3,7,8-	2,74	2,46	2,14	3,42	2,62	2,51	14,39
1,3,6,9-/1,2,4,7-/1,2,4,8-	7,36	7,12	6,66	7,73	7,16	7,38	9,75
1,2,6,8-	4,30	4,69	3,64	4,86	4,71	4,99	6,35
1,4,7,8-	1,50	1,26	1,23	1,54	1,27	1,49	2,49
2,3,7,8-	1,30	1,26	1,23	1,54	1,27	1,49	7,44
1,2,3,7-	28,59	30,23	39,27	29,61	23,76	25,66	7,03
1,2,3,4-/1,2,4,6-/1,2,4,9-/1,2,3,8-							9,26
1,2,3,6-/1,2,7,9-	8,77	9,61	7,69	9,97	9,70	10,45	9,76
1,4,6,9-/1,2,7,8-	9,74	9,23	7,55	10,27	11,09	9,76	10,85
1,2,3,9-	3,93	3,61	3,28	4,21	4,22	4,79	2,82
1,2,6,9-	7,10	7,14	6,29	5,82	8,24	7,61	1,96
1,2,6,7-	10,68	9,97	8,79	9,14	11,32	11,17	2,32
1,2,8,9-	12,66	12,17	10,99	10,46	12,59	11,23	2,45
P5CDD							
1,2,4,6,8-/1,2,4,7,9-	4,33	4,28	4,05	4,64	4,46	4,38	20,38
1,2,3,6,8-	2,60	2,46	2,37	2,86	2,78	3,00	14,49
1,2,4,7,8-	5,64	5,25	5,37	5,96	5,72	4,51	10,59
1,2,3,7,9-	2,59	2,48	2,60	2,98	2,70	2,94	10,26
1,2,4,6,9-/1,2,3,4,7-	8,66	8,13	10,63	8,83	7,32	8,47	4,60
1,2,3,7,8-	6,52	6,14	6,52	7,15	7,06	5,94	12,41
1,2,3,6,9-	3,39	2,48	3,10	3,26	3,68	3,84	2,35
1,2,4,6,7-	11,73	15,50	12,10	11,94	12,13	11,79	4,49
1,2,4,8,9-	13,22	15,50	13,19	13,00	12,93	11,51	5,25
1,2,3,4,6-	6,16	5,83	6,62	6,30	5,74	7,86	1,42
1,2,3,6,7-	17,30	15,50	15,21	15,90	16,92	18,58	6,63
1,2,3,8,9-	17,87	16,47	18,24	17,18	18,57	17,19	7,13
H6CDD							
1,2,4,6,7,9-/1,2,4,6,8,9-/1,2,3,4,6,8-	13,53	13,16	12,66	13,61	13,87	11,97	32,81
1,2,3,6,7,9-/1,2,3,6,8,9-	19,34	18,39	16,93	19,12	20,54	16,50	34,78
1,2,3,4,7,8-	8,07	7,68	8,28	8,09	7,42	6,24	6,42

	Norit SA2	Norit SA Plus	Norit SA Super	Norit SX2	Norit D10	Norit D10 (100 % O ₂)	Norit CA1
1,2,3,6,7,8-	5,59	5,49	5,50	6,22	6,54	6,00	9,68
1,2,3,4,6,9-	4,05	3,69	3,69	3,65	4,11	4,91	1,15
1,2,3,7,8,9-	5,65	5,46	6,08	6,25	5,97	4,97	8,24
1,2,3,4,6,7-	43,76	46,13	46,87	43,07	41,35	49,41	6,92
H7CDD							
1,2,3,4,6,7,9-	45,26	45,19	40,53	44,09	46,08	45,01	50,03
1,2,3,4,6,7,8-	54,74	54,81	59,47	55,91	53,92	54,99	49,97
O8CDD							
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
T4CDF							
1,3,6,8-	0,00	0,00	0,14	0,16	0,11	0,28	2,32
1,3,7,8-/1,3,7,9-	0,16	0,52	0,29	0,33	0,24	0,28	6,09
1,3,4,7-	0,34	0,52	0,29	0,49	0,44	0,53	2,42
1,4,6,8-	0,24	0,52	0,29	0,33	0,44	0,47	1,63
1,2,4,7-/1,3,6,7-	0,88	1,04	0,97	1,23	1,12	1,22	6,11
1,3,4,8-	0,19	0,26	0,21	0,33	0,24	0,37	2,34
1,3,4,6-/1,2,4,8-	0,97	1,21	0,99	1,51	1,48	1,89	4,24
1,2,4,6-/1,2,6,8-	0,83	1,04	0,89	1,46	1,42	1,71	5,65
1,4,7,8-/1,3,6,9-/1,2,3,7-	1,01	1,12	1,04	1,46	1,42	1,67	7,52
1,6,7,8-/1,2,3,4-	5,49	5,01	6,72	7,29	5,29	5,41	5,93
2,4,6,8-/1,2,3,8-/1,4,6,7-/1,2,3,6-	2,10	2,60	2,18	3,15	3,20	4,14	8,63
1,3,4,9-	0,27	0,26	0,29	0,33	0,52	0,65	0,63
1,2,7,8-	0,52	0,59	0,58	1,22	0,91	1,09	9,71
1,2,6,7-/1,2,7,9-	1,73	1,67	1,69	2,30	2,78	3,20	5,35
1,4,6,9-/1,2,4,9-/2,3,6,8-	0,85	0,26	0,58	0,33	0,24	0,28	4,41
2,4,6,7-	2,86	2,63	2,20	2,90	3,19	3,48	2,94
1,2,3,9-/2,3,4,7-	2,81	2,63	2,51	3,01	3,23	3,21	3,78
1,2,6,9-	0,34	0,52	0,58	0,58	0,24	0,28	5,08
2,3,7,8-/2,3,4,8-	0,34	0,52	0,58	0,58	0,24	0,69	2,42
2,3,4,6-	6,09	5,49	5,11	6,93	8,91	9,81	2,82
2,3,6,7-	7,21	6,78	6,78	7,54	8,07	6,56	7,13
3,4,6,7-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1,2,8,9-	64,76	64,80	65,10	56,54	56,25	52,78	2,84
P5CDF							
1,3,4,6,8-	0,58	0,68	0,63	0,67	0,68	0,67	3,58
1,2,4,6,8-	0,50	0,55	0,52	0,60	0,63	0,61	4,08
1,3,6,7,8-	0,56	0,73	0,68	0,72	0,71	0,67	4,49
1,3,4,7,9-	0,31	0,35	0,33	0,32	0,36	0,33	1,09
1,2,3,6,8-/1,3,4,7,8-	1,35	1,57	1,46	1,65	1,65	1,42	10,86
1,2,4,7,8-	0,62	0,68	0,64	0,83	0,80	0,68	8,65
1,2,4,7,9-/1,3,4,6,7-	6,64	8,98	8,25	7,28	6,60	6,55	5,14
1,2,4,6,7-	1,92	2,23	2,19	2,28	2,38	2,55	5,31
1,4,6,7,8-/1,2,3,4,7-	2,23	3,38	3,46	3,43	3,40	3,76	5,32
1,3,4,6,9-	2,70	3,33	3,22	3,04	3,74	3,98	0,77
1,2,3,4,8-/1,2,3,7,8-	1,49	1,58	1,74	1,86	1,69	1,75	10,05
1,2,3,4,6-	2,14	2,53	2,59	2,69	2,66	3,19	2,11
1,2,3,7,9-	0,16	0,17	0,17	0,16	0,17	0,14	0,67
1,2,3,6,7-	4,94	5,62	5,90	5,43	4,87	4,60	5,04
1,2,4,6,9-/1,2,6,7,8-	4,18	4,83	5,23	5,12	5,16	5,50	7,20
1,2,6,7,9-	1,49	1,62	1,70	1,86	2,01	1,82	1,28
1,2,3,6,9-	1,27	0,98	0,99	0,96	1,18	1,04	0,54

	Norit SA2	Norit SA Plus	Norit SA Super	Norit SX2	Norit D10	Norit D10 (100 % O ₂)	Norit CA1
2,3,4,6,8-	1,58	1,34	1,20	1,59	1,86	1,83	4,30
1,2,3,4,9-	1,02	0,81	0,88	0,94	1,11	1,04	0,52
1,2,4,8,9-	1,99	1,57	2,01	1,87	2,43	1,72	0,79
2,3,4,7,8-	4,32	3,44	3,64	4,54	4,96	4,54	9,53
1,2,3,8,9-	56,86	52,31	51,73	51,22	49,83	50,65	7,93
2,3,4,6,7-	1,15	0,75	0,83	0,94	1,13	0,97	0,76
H6CDF							
1,2,3,4,6,8-	2,10	2,88	2,87	2,84	2,76	2,90	6,75
1,3,4,6,7,8-	9,87	10,03	9,70	10,26	9,64	9,59	17,20
1,3,4,6,7,9-	3,41	3,26	2,86	2,98	3,52	3,12	
1,2,4,6,7,8-	5,89	5,95	5,54	6,09	6,46	5,93	17,25
1,2,4,6,7,9-	3,63	3,37	3,41	3,49	3,59	2,55	2,53
1,2,3,4,7,8-/1,2,3,4,7,9-	5,52	5,31	5,60	5,58	5,44	4,30	14,17
1,2,3,6,7,8-	6,17	5,71	5,95	6,25	6,23	5,16	15,05
1,2,4,6,8,9-	1,75	1,46	1,56	1,61	1,63	0,94	0,79
1,2,3,4,6,7-	24,50	25,07	24,65	23,02	22,60	27,62	11,23
1,2,3,6,7,9-	2,16	2,00	2,23	2,04	2,04	1,22	1,90
1,2,3,4,6,9-/1,2,3,6,8,9-	11,52	10,87	12,23	10,97	10,70	9,63	2,21
1,2,3,7,8,9	1,20	1,13	0,00	1,48	1,50	1,45	0,76
1,2,3,4,8,9-	8,12	8,32	9,42	8,49	7,83	7,42	1,32
2,3,4,6,7,8-	14,14	14,64	13,98	14,89	16,07	18,17	8,83
H7CDF							
1,2,3,4,6,7,8-	56,87	57,45	54,04	56,99	59,55	70,22	79,72
1,2,3,4,6,7,9-	21,03	21,20	21,71	20,80	20,06	16,46	10,60
1,2,3,4,6,8,9-	14,23	13,95	15,43	14,50	13,73	9,31	5,75
1,2,3,4,7,8,9-	7,88	7,40	8,82	7,71	6,67	4,00	3,93
O8CDF							
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Insbesondere bei den niedrigchlorierten T4CDD/F und P5CDD/F sind zwischen der chemisch aktivierten Probe CA1 und den restlichen Proben deutliche Unterschiede in der Isomerenverteilung zu erkennen. Während die Probe CA1 ein typisches Flugaschemuster mit einer über den kompletten Isomerenbereich verteilten Bildung von Einzelisomeren aufweist, führt die thermische Behandlung der restlichen Proben zur Dominanz einzelner Isomere. Eine graphische Darstellung der Totalionenströme ausgewählter Massenspuren der Massen 305.8987 (T4CDF) und 339.8597 (P5CDF) der Proben "CA1" und "SA Super" sind nachfolgend dargestellt.

Dabei werden die beiden Totalionenströme spiegelbildlich zueinander dargestellt. Die den Peaknummern entsprechenden Einzelisomere bzw. Isomeregruppen sind nachfolgend aufgelistet.

Tab. 5.2-5: Isomeren bzw. Isomerengruppen der Abb. 5.2-4 und 5.2-5

Peaknr.	T4CDF (305.8987)	Peaknr.	P5CDF (339.8597)
1	1,3,6,8-	1	1,3,4,6,8-
2	1,3,7,8-/1,3,7,9-	2	1,2,4,6,8-
3	1,3,4,7-	3	1,3,6,7,8-
4	1,4,6,8-	4	1,3,4,7,9-
5	1,2,4,7-/1,3,6,7-	5	1,2,3,6,8-/1,3,4,7,8-
6	1,3,4,8-	6	1,2,4,7,8-
7	1,3,4,6-/1,2,4,8-	7	1,2,4,7,9-/1,3,4,6,7-
8	1,2,4,6-/1,2,6,8-	8	1,2,4,6,7-
9	1,4,7,8-/1,3,6,9-/1,2,3,7-	9	1,4,6,7,8-/1,2,3,4,7-
10	1,6,7,8-/1,2,3,4-	10	1,3,4,6,9-
11	2,4,6,8-/1,2,3,8-/1,4,6,7- 1,2,3,6-	11	1,2,3,4,8-/1,2,3,7,8-
12	1,3,4,9-	12	1,2,3,4,6-
13	1,2,7,8-	13	1,2,3,7,9-
14	1,2,6,7-/1,2,7,9-	14	1,2,3,6,7-
15	1,4,6,9-/1,2,4,9-/2,3,6,8-	15	1,2,4,6,9-/1,2,6,7,8-
16	2,4,6,7-	16	1,2,6,7,9-
17	1,2,3,9-/2,3,4,7-	17	1,2,3,6,9-
18	1,2,6,9-	18	2,3,4,6,8-
19	2,3,7,8-/2,3,4,8-	19	1,2,3,4,9-
20	2,3,4,6-	20	1,2,4,8,9-
21	2,3,6,7-	21	2,3,4,7,8-
22	3,4,6,7-	22	1,2,3,8,9-
23	1,2,8,9-	23	2,3,4,6,7-

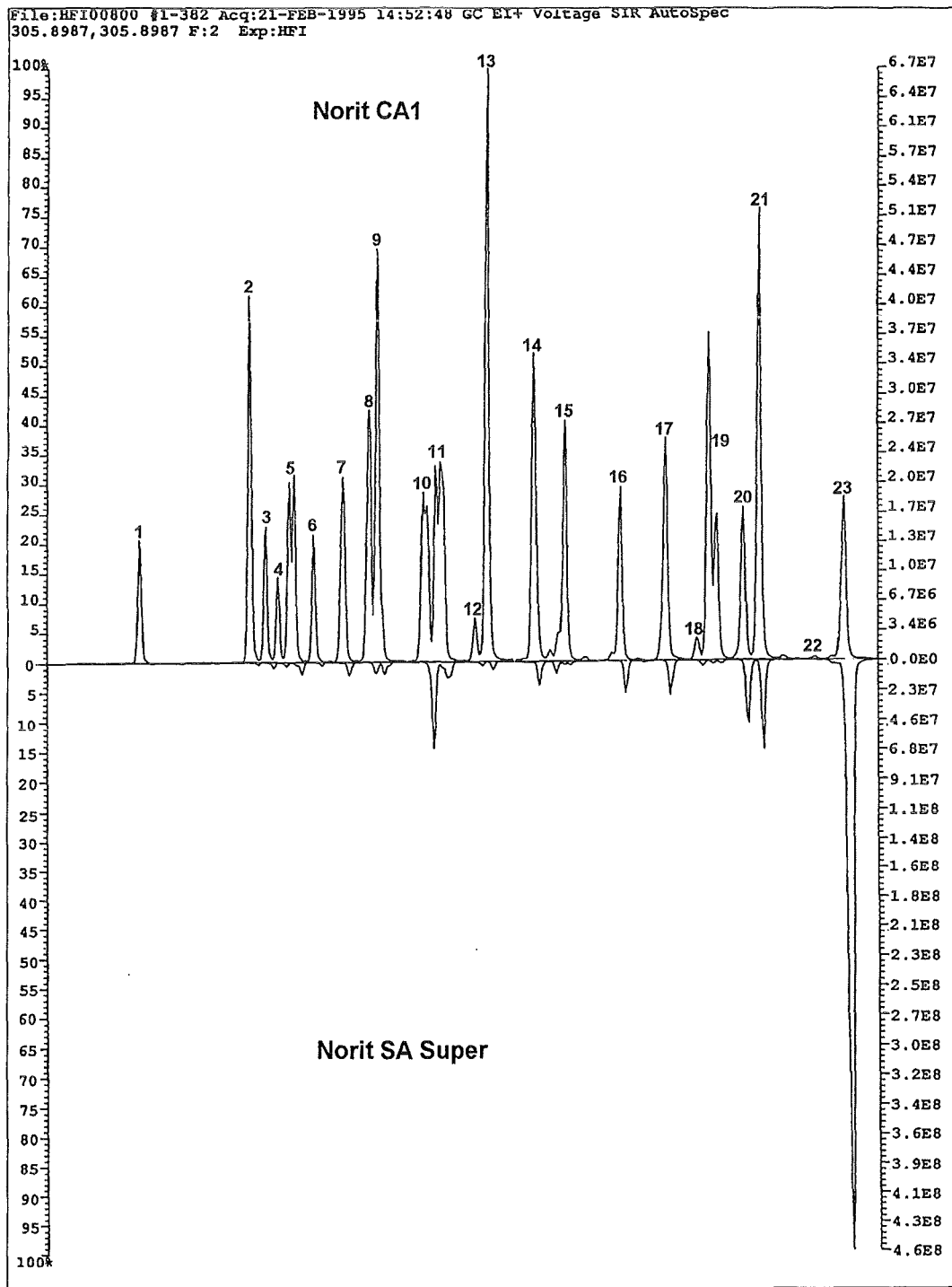


Abb. 5.2-4: Totalionenstrom der Massenspur 305.8597 (T4CDF) der Proben CA1 und SA Plus (spiegelbildlich)

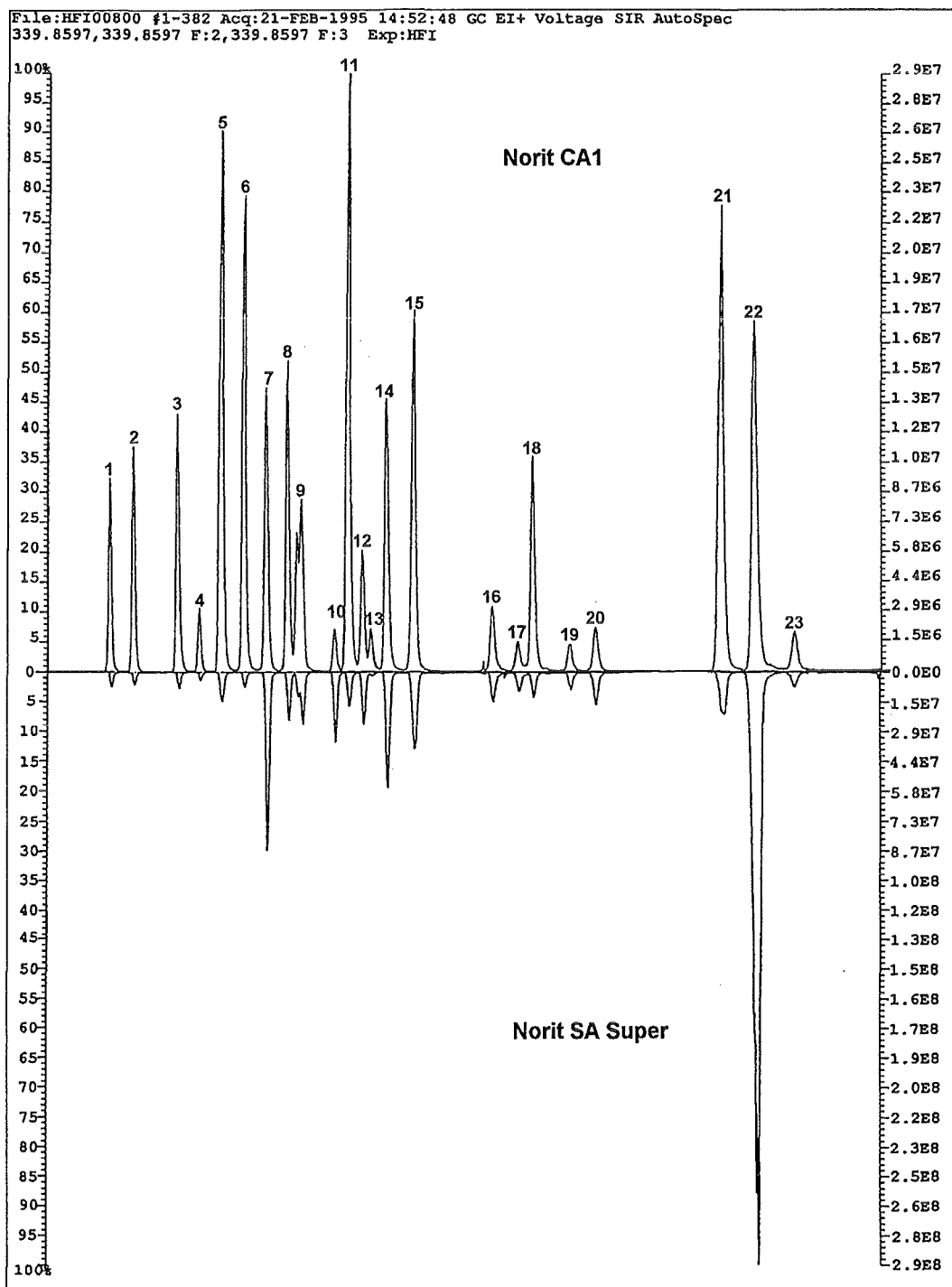
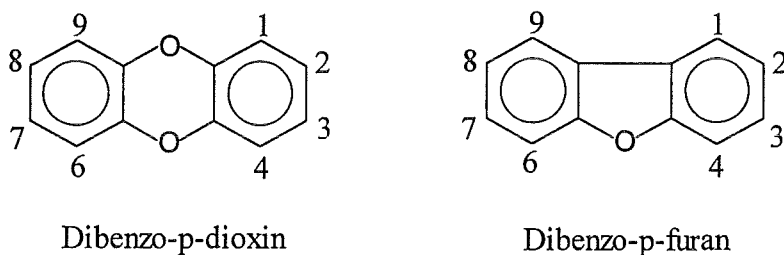


Abb. 5.2-5: Totalionenstrom der Massenspur 339.8597 (P5CDF) der Proben CA1 und SA Plus (spiegelbildlich)

Um zu verdeutlichen, welche Substitutionsmuster im einen und im anderen Fall dominant sind, sind die entsprechenden Strukturformeln der zugrundeliegenden Molekülgerüste inklusive der Numerierung der Substitutionsstellen dargestellt.



Dibenzo-p-dioxin

Dibenzo-p-furan

Abb. 5.2-6: Strukturformeln und Substitutionsstellen der Dibenzodioxine und Dibenzofurane

Die dominanten Isomere der gasphasenaktivierten, torfstämmigen Aktivkohlen weisen bei den chlorierten Dibenzofuranen folgende Substitutionsmuster auf:

Isomere	Häufigkeit
1,2,8,9	53 - 65 %
1,2,3,8,9	50 - 57 %
1,2,3,4,6,7	23 - 28 %
1,2,3,4,6,9/1,2,3,6,8,9	10 - 12 %
2,3,4,6,7,8	14 - 18 %

Bei den chlorierten Dibenzodioxinen, hingegen, ergeben sich die folgenden Substitutionsmuster:

Isomere	Häufigkeit
1,2,3,7/1,2,3,4/1,2,4,6/1,2,4,9/1,2,3,8	24 - 39 %
1,2,8,9	11 - 13 %
1,2,6,7	9 - 11 %
1,2,3,8,9	16 - 18 %
1,2,3,6,7	15 - 19 %
1,2,4,6,7	12 - 16 %
1,2,4,8,9	12 - 16 %
1,2,3,4,6,7	42 - 49 %
1,2,3,6,7,9/1,2,3,6,8,9	17 - 21 %
1,2,4,6,7,9/1,2,4,6,8,9/1,2,3,4,6,8	12 - 14 %

Dabei fällt auf, daß bei den tetra- und pentasubstituierten Isomeren ein überproportional großer Anteil an Isomeren auftritt, die entweder einseitig (bezogen auf eine der beiden Spiegelebenen, die das Molekül teilen) in den Positionen 1,2,8,9- oder einseitig bezogen auf einen der Benzolringe substituiert sind (Position 1,2,3,4-). Letzteres kann aufgrund der unzureichenden Trennung des 1,2,3,4-TCDD (Peaknr. 10) von überlagernden Isomeren nur vermutet werden.

Da es sich bei diesen Isomeren nicht um die thermodynamisch stabilsten Isomere handelt, kann gefolgert werden, daß sie direkte Produkte der Gas-Festkörperreaktion sind. Geht man davon aus, daß diese Moleküle bereits Teilstrukturen des partikulären Kohlenstoffs sind, so steht für den Chloridtransfer nur jeweils ein ganz bestimmter Teil des Moleküls zur Verfügung. Der andere, an das Kohlenstoffgerüst fixierte Teil des Moleküls wird erst durch den oxidativen Abbau der Makrostruktur freigesetzt und kann somit lediglich in einem Sekundärschritt chloriert werden.

5.3 Untersuchungen an chemisch modifizierten Oberflächen von Aktivkohlen

Unterschiedliche Oberflächenstrukturen auf Aktivkohlen sind auf verschiedene Ausgangsmaterialien und verschiedene Aktivierungsbedingungen zurückzuführen¹⁰⁰). Darüber hinaus kann das Ausgangsmaterial jedoch auch durch eine gezielte Nachbehandlung entsprechend modifiziert werden. Bereits in den fünfziger und sechziger Jahren wurde durch den Einsatz starker Oxidationsmittel eine nachträgliche Ausbildung von Oberflächenoxiden durchgeführt. Oxidationsmittel waren Ozon, Chlor und Kaliumpermanganat, jeweils in wässriger Lösung^{5,101}). Sappock et al.¹⁰²) beobachteten bei der Erwärmung einer mit elementarem Chlor behandelten Aktivkohle die Abspaltung von organischen Chlorverbindungen. Doch nicht nur chemische Reagenzien, sondern auch elektrischer Strom diente der gezielten Modifikation¹⁰³). Die Untersuchungen an Aktivkohlen hatten allesamt das Ziel, durch entsprechende Oberflächenmodifikation ganz bestimmte Eigenschaften in Bezug auf deren Einsatz in der Wasser-/Abwasserreinigungstechnik zu erreichen. Allerdings wurden nicht nur Aktivkohlen, sondern eine Vielzahl von verschiedenen kohlenstoffhaltigen Materialien modifiziert und charakterisiert, so z.B. Ruß¹⁰⁴) und verschiedene Kohlenstofffasern¹⁰⁵).

5.3.1 Probenvorbehandlung

Um den Einfluß verschiedener Oxidationsmittel auf die Struktur und das Verhalten der Aktivkohlen in thermischen Experimenten mit Flugasche zu untersuchen, wurde eine holzstämmige Aktivkohle ausgewählt. Es handelte sich hierbei um eine handelsübliche Aktivkohle der Firma *Merck* (Aktivkohle p.a.). Als Oxidationsmittel wurden Wasserstoffperoxid (als Perhydrol®-Lösung), Fentons Reagenz (eine Mischung aus Wasserstoffperoxid und Eisen[II]sulfat), konzentrierte Salpetersäure (Salpetersäure 65 % p.a.) und Chlorgas 4.0 (Messer-Griesheim) verwendet.

Jeweils 4 g des Ausgangsmaterials wurden in einer Glasapparatur 3 h entgast (180 °C, 70 mbar). Eine Charge diente dabei als Referenzmaterial für die nachfolgenden Untersuchungen.

Die Umsetzung mit Wasserstoffperoxid, Fentons Reagenz und konzentrierter Salpetersäure erfolgte weitestgehend analog. Die entgaste Aktivkohle wurde in einen 500 ml Erlenmeyerkolben überführt. Für die Reaktion mit Fentons Reagenz wurden der Kohle ca. 200 mg Eisen[II]sulfat zugesetzt. Nachdem die Erlenmeyerkolben mit einem Tropftrichter bestückt waren, in dem sich jeweils 100 ml konz. Salpetersäure bzw. Wasserstoffperoxidlösung befanden, wurden die Kohleproben vor dem Zutropfen in einem Eisbad abgekühlt. Durch vorsichtiges Zutropfen der jeweiligen Reagenzien setzte nach und nach die Reaktion ein. Die Reaktionslösung mit Salpetersäure wurde anschließend für 24 h auf 70 °C¹⁰⁶) erwärmt. Während der gesamten Reaktionszeit wurden nitrose Gase freigesetzt. Wasserstoffperoxid und Fentons Reagenz reagierten nach einer kurzen Anlaufphase weitaus heftiger mit der Aktivkohle als die Salpetersäure. Erst nach Abklingen der exothermen Reaktion wurde die Reaktionslösung für weitere 3 h bei 30 °C¹⁰⁷) gerührt. Die Suspensionen wurden nach starker Verdünnung abfiltriert und anschließend mehrmals gewaschen sowie mit jeweils ca. 150 ml bidestilliertem

Wasser unter Rückfluß gekocht und heiß abfiltriert. Nach der Trocknung im Trockenschrank bei 110 °C wurden die Proben erneut - wie zu Beginn - bei 180 °C und 70 mbar für 3 h entgast.

Für die Reaktion mit elementarem Chlor wurde ein Quarzglasreaktionsrohr verwendet. Nach dem Ausgasen der Probe ließ man Chlorgas in das evakuierte Reaktionsrohr strömen und erhitze die Probe für 24 h auf 180 °C¹⁰⁸). Nach dem Abkühlen wurde ein zweites Mal Chlorgas eingeleitet. Während der Behandlung wurden beträchtliche Mengen an Chlorwasserstoff freigesetzt. Dies ist dadurch zu erklären, daß Chlor entweder in einer Additionsreaktion oder in einer Substitutionsreaktion¹⁰⁹) mit der Aktivkohle abreagiert. Letztere liefert als Nebenprodukt Chlorwasserstoff. Nach dieser abschließenden Temperaturbehandlung über 24 h wurde die Probe entsprechend den vorherigen Proben aufgearbeitet. Das Waschen mit bidestilliertem Wasser wurde bis zum negativen Nachweis von Chloridionen durch Fällung mit Silbernitrat durchgeführt.

Die Proben wurden nach der Entgasung unter Vakuum bei 70 mbar zur weiteren Charakterisierung unter Ausschluß von Umgebungsluft aufbewahrt.

Für die thermischen Experimente mit Flugasche-Aktivkohle-Mischungen wurden gemäß Abschnitt 4.3 verschiedene Proben hergestellt. Nachfolgende Tabelle listet die Zusammensetzung der Einzelproben auf.

Tab. 5.3-1: Kohlenstoffgehalte und Ausgangswerte der ROX-Bestimmungen.

*Proben wurden ohne Erwärmung 1 h mit den entsprechenden Stammlösungen und der Aktivkohle für AOX-Bestimmungen geschüttelt.

	C-Gehalt [Gew.-%]	ROX* [µg/g]
Merck unbehandelt	4,4	280
Merck H ₂ O ₂	4,8	290
Merck Fentons R.	5,0	290
Merck HNO ₃	4,5	309
Merck Cl ₂	4,4	5209
Merck 1100	4,4	-

Aufgrund der Probenpräparation war es nicht möglich, völlig einheitliche Kohlenstoffgehalte der Ausgangsmischungen einzuhalten. Eine mathematische Normierung auf einen Kohlenstoffgehalt von 4 Gew.-% soll eine Vergleichbarkeit der nachfolgend diskutierten thermischen Experimente ermöglichen.

Die ROX-Werte haben einen einheitlichen Ausgangswert von ca. 300 µg/g. Einzige Ausnahme bildet die chlorierte Probe.

Neben den mikroskopischen Oberflächenstrukturen, die in den XPS- sowie in den TPD-Messungen charakterisiert wurden, war eine chemische Modifikation makroskopisch im Abbrandverhalten beobachtbar. Während die chlorierte Aktivkohle gegenüber der nachträglich mit Salpetersäure oxidierten eine Erniedrigung der Konzentration aktiver Zentren aufweisen sollte, erwartete man für die Ausgangskohle eine Mittelstellung. Ein einfacher Vergleich der DSC-Signale lieferte ein erstes Indiz dafür. Die drei Flugasche-Aktivkohle-Mischungen wurden somit nacheinander einer DSC-Messung mit anschließender Auswertung der charakteristischen Temperaturen sowie der Reaktionsenthalpie unterzogen. Die Abbildung 5.3-1 zeigt den Verlauf der Meßkurven. Zu beachten ist, daß die absoluten Signale aufgrund verschiedener Einwaagen unterschiedliche Intensitäten aufweisen.

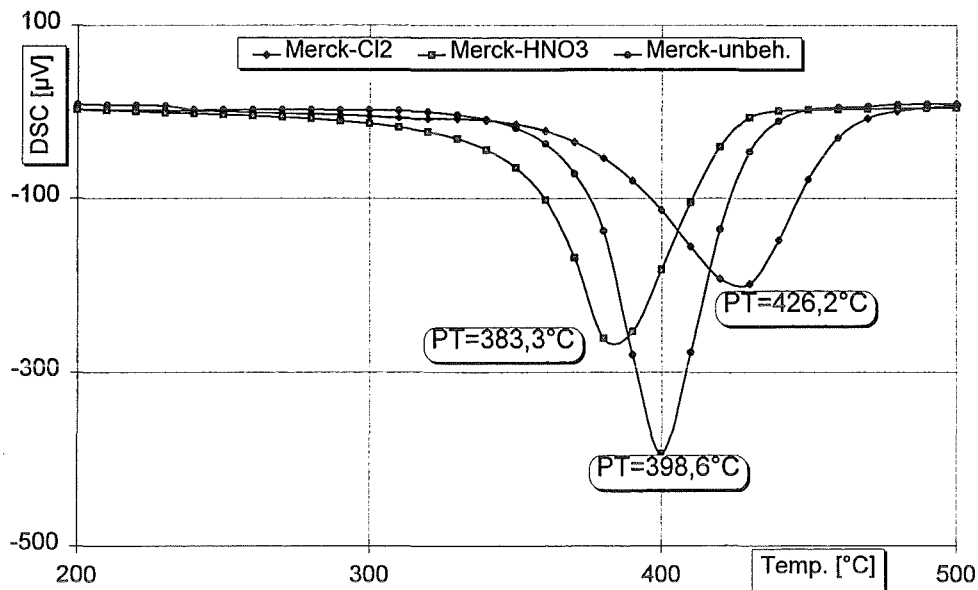


Abb. 5.3-1: DSC-Signale der modifizierten Aktivkohlen

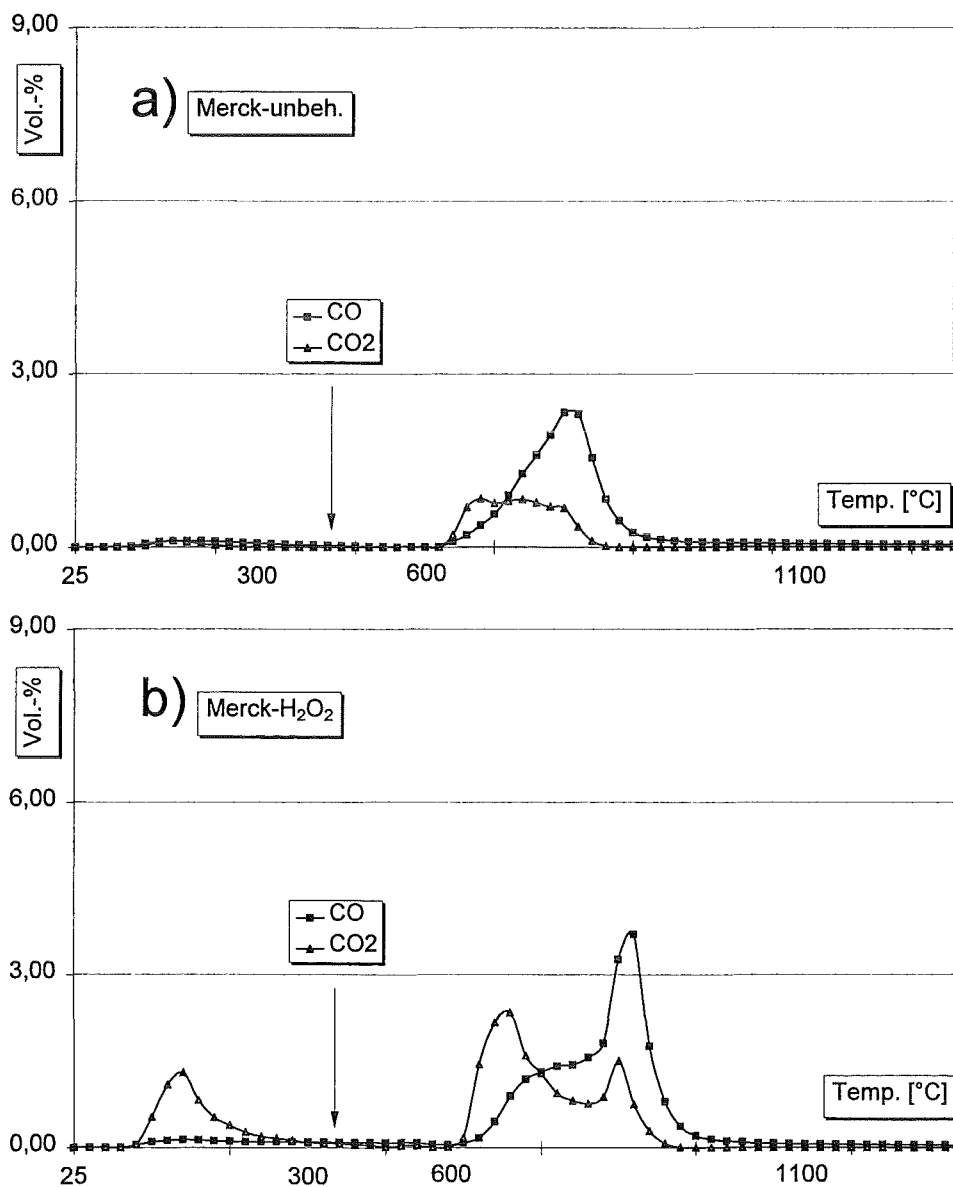
Die Ergebnisse der DSC-Untersuchungen sind in der nachfolgenden Tabelle aufgelistet.

Tab. 5.3-2: Charakteristische Temperaturen und Reaktionsenthalpien der modifizierten Aktivkohlen in der Flugasche-Aktivkohle- Mischung (*Werte in Klammern sind normiert auf 4 % C-Gehalt)

	Onset-temp. [°C]	Peak-temp. [°C]	ΔH_R [J/g]
Merck unbehandelt	372,1	398,6	1171 (1058*)
Merck HNO ₃	353,5	383,3	1076 (958*)
Merck Cl ₂	374,0	426,2	1031 (941*)

5.3.2 TPD-Untersuchungen zur Charakterisierung der veränderten Oberfläche

Die Charakterisierung der Oberfläche erfolgte erneut durch die Messung der thermisch zerstörten funktionellen Gruppen mit Hilfe einer massenspektrometrischen Bestimmung von Kohlendioxid und Kohlenmonoxid. Die Vermutung, daß sich die beschriebene Modifikation vor allem in der Konzentration der funktionellen Gruppen auf der Oberfläche zeigt, wurde durch die in der folgenden Abbildung dargestellten Ergebnisse bestätigt.



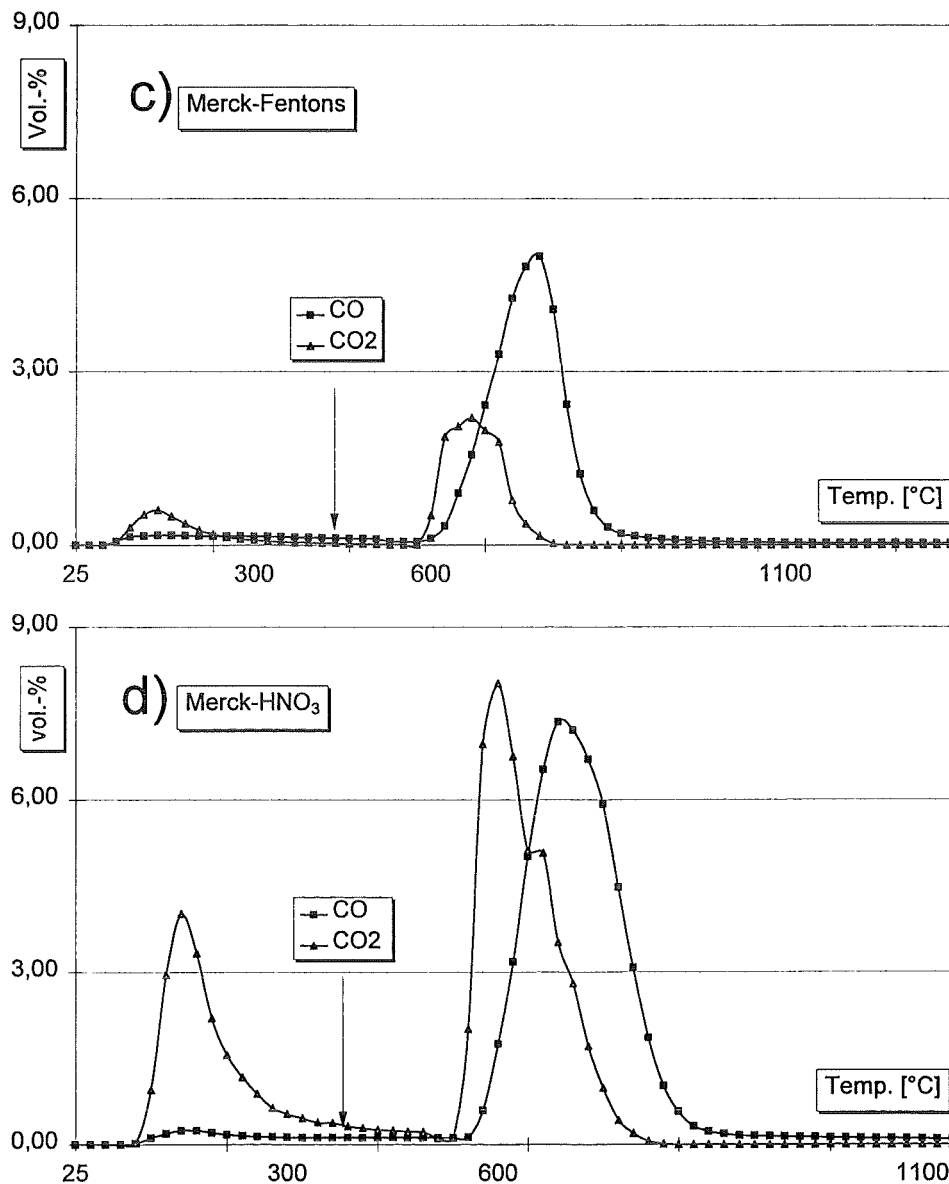


Abb. 5.3-2: TPD-Messungen der modifizierten Aktivkohlen [a) Merck unbehandelt, b) Merck H_2O_2 , c) Merck Fentons, d) Merck HNO_3]
Der Pfeil in der Graphik symbolisiert den Startpunkt der Aufheizphase $300\text{ °C} \Rightarrow 1100\text{ °C}$.

Die qualitativen Ergebnisse der TPD-Untersuchungen können bei Kenntnis der absoluten Oberflächen der Proben in eine dem Abschnitt 5.1.1 analoge Form überführt werden. Dabei wird die sogenannte "aktive Oberfläche" als Anteil der Oberfläche, die mit funktionellen Gruppen besetzt ist, berechnet und in der nachfolgenden Tabelle aufgelistet.

Tab. 5.3-3: Ergebnisse der TPD-Messungen (Die Probe "Merck-Cl₂" konnte aufgrund der Bildung von Chlorwasserstoff nicht in einer TPD-Messung untersucht werden.)

	Merck, unbeh.	Merck, H ₂ O ₂	Merck, Fentons	Merck, HNO ₃
NTB-CO [mmol/g]	0,021	0,041	0,082	0,082
NTB-CO ₂ [mmol/g]	0,021	0,165	0,103	0,577
HTB-CO [mmol/g]	0,503	0,686	0,946	1,750
HTB-CO ₂ [mmol/g]	0,179	0,421	0,324	1,272
BET-Oberfl. [m ² /g]	906	902	849	796
HTB-CO-Kompl. [nmol/m ²]	555	761	1114	2199
HTB-CO ₂ -Kompl. [nmol/m ²]	198	465	381	1598
CO-Kompl./CO ₂ -Kompl.	2,8	1,6	2,9	1,4

Im Vergleich zu den Versuchen mit steinkohlestämmigen Aktivkohlen hat man nun ein System, bei dem die absolute Oberfläche nahezu konstant ist, die Konzentrationen der funktionellen Gruppen jedoch eine sehr große Varianz aufweisen. In den thermischen Experimenten mit Flugasche-Aktivkohle-Mischungen könnte dies Auswirkungen auf die Bildungsraten der chlorierten Spurenstoffe haben.

Eine Differenzierung der funktionellen Gruppen war mit dieser Art der Untersuchung leider nicht möglich. Ansatzweise ist in der Abbildung 5.3-2 jedoch zu erkennen, daß die Desorptionsmaxima der Proben "Merck-Fentons" und "Merck-HNO₃" im Vergleich zu den restlichen Proben leicht zu niedrigeren Temperaturen hin verschoben sind. Dies impliziert nicht nur eine unterschiedliche Konzentrationsverteilung, sondern auch die Anwesenheit unterschiedlicher chemischer Strukturen, die sich in einer unterschiedlichen thermischen Stabilität manifestiert.

5.3.3 XPS-Untersuchungen zur Charakterisierung der Elementverteilung sowie der Bindungsverhältnisse auf der veränderten Oberfläche

Die weitere Vorgehensweise bestand nun darin, diese Unterschiede zwischen den einzelnen Proben in einer modifizierten Form durch eine geeignete Analytik meßbar zu machen. Makroskopisch wurde dies durch Messungen der sauerstoffhaltigen Permanentgase Kohlendioxid und -monoxid unter Inertgasbedingungen gelöst. Mikroskopisch wurde eine Untersuchungsmethode für Feststoffe - die XPS-Spektroskopie - angewandt. Die hierbei erhaltenen Resultate wurden dann in Beziehung zu den Bildungsraten organisch chlorierter Spurenstoffe gesetzt.

Die XPS-Messungen dienten der Bestimmung der Elementzusammensetzung sowie der Bindungsverhältnisse nach entsprechender Modifikation der Proben. Die Messungen verschiedener, unter einem Lichtmikroskop separierter Kohlepartikel der Flugasche werden in Abschnitt 5.4 behandelt.

Die durchgeführten Modifikationen der Aktivkohlen resultierten in einer unterschiedlichen Konzentration sowie Verteilung von funktionellen Gruppen auf der Oberfläche. Dies wird durch die Ergebnisse der TPD-Untersuchungen deutlich. Sowohl Konzentrationsunterschiede, als auch unterschiedliche Bindungsverhältnisse sollten sich in den semiquantitativen Untersuchungen aufzeigen lassen. Betrachtet man die Tabelle 5.3-4, so wird der Einfluß der

Reaktionsmedien auf die Elementverteilung der Aktivkohle deutlich. Dargestellt sind jeweils die auf 100 Atom-% normierten Werte. Es sind alle gemessenen Elemente angegeben, was verdeutlicht, daß es sich bei den Proben um recht reine Matrices handelt.

Tab. 5.3-4: Elementverteilung der XPS-Messungen an Aktivkohleproben (der Fehler dieser semiquantitativen Meßmethode liegt bei 10 - 20 %)

Element	BE [eV]	Merck, unbehandelt [at-%]	Merck, Cl ₂ [at-%]	Merck, HNO ₃ [at-%]	Merck, HNO ₃ -getr. [at-%]
C (1s)	284,4	94,3	87,7	82,0	80,4
O (1s)	531,3	3,7	2,1	6,4	6,2
O (1s)	533,1	1,8	5,2	10,4	11,4
Si (2p)	101,5	0,2	0,2	0,1	0,3
Cl (2p)	200,1	-	4,8	-	-
N (1s)	405,5	-	-	1,1	1,7

Bei der unbehandelten Probe liegen ca. 5 at-% Heteroatome neben Kohlenstoff vor. Dieser Anteil der Heteroatome steigt über die chlorierte Aktivkohle hin zur HNO₃-behandelten Probe auf knapp 20 at-% an. Während es bei der Behandlung mit HNO₃ zur Ausbildung von chemisch gebundenem Sauerstoff kommt, reduziert die Chlorierung der Aktivkohle die Konzentration des Sauerstoff O1s-(531 eV)-Signals zugunsten von Chlor. Der Silizium-Anteil der verschiedenen Proben ist praktisch konstant, mit Ausnahme der HNO₃-behandelten, getrockneten Probe, auf die noch gesondert eingegangen wird. Die Bindungsenergien einzelner Elemente in den verschiedenen Proben sind nahezu identisch. Nachfolgend ist zur Verdeutlichung der Reinheit der Proben ein Übersichtsspektrum abgebildet.

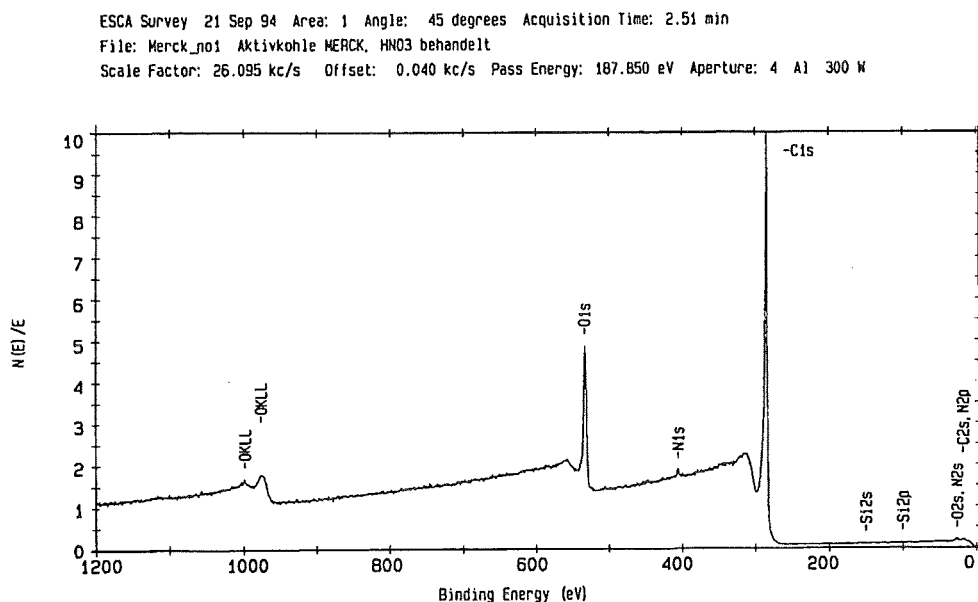


Abb. 5.3-3: Übersichts-XPS-Spektrum der Probe "Merck-HNO₃"

Hinsichtlich der Interpretation der Ergebnisse aus den XPS-Messungen gab es einige Unsicherheiten. Dies betraf vor allem die strukturelle Deutung des hochaufgelösten Sauerstoff O1s-Signals bei 531 - 533 eV. Dieser offensichtlich aus mindestens zwei separaten, sich überlagernden Signalen bestehende Peak konnte durch zwei asymmetrische Gauß-Lorentz-Kurven angepasst werden. Die Ergebnisse der Gewichtung beider Anteile sind bereits in der Tabelle 5.3-2 berücksichtigt worden. Strukturell könnte der Sauerstoffanteil des Peaks bei 533 eV von an der Oberfläche adsorbiertem Wasser stammen, was nie ausgeschlossen werden kann. Da die Präparation der Aktivkohleproben nicht unter Inertbedingungen erfolgen konnte und der Probenträger keine Möglichkeit des Ausheizens bot, ist es durchaus denkbar, daß bei den Meßbedingungen (10^{-9} Torr, leicht erhöhte RT) adsorbiertes Wasser gemessen wurde. Da es prinzipiell darum geht, relative Unterschiede der einzelnen Proben aufzuzeigen, genügte es, sicherzustellen, daß die verschiedenen Aktivkohleproben vergleichbare Restwassergehalte aufweisen.

Thermogravimetrische Untersuchungen der eingesetzten Proben sollten Aufschluß über die Restmengen an Wasser liefern. Hierzu wurden zwischen 60 - 80 mg der Probe folgendem Temperaturprogramm unterzogen: 20 °C - 4 k/min - 105 °C - 4 h - 4 K/min - 155 °C - 2 h - 4 K/min - 600 °C. Als Atmosphäre wurde Helium 5.0 (Messer-Griesheim) mit einer Flußrate von 100 ml/min, das über Silicagel getrocknet worden war, verwendet.

Die Gewichtsverluste im Temperaturbereich bis 200 °C lagen bei den Proben "Merck unbehandelt" und "Merck Cl₂" bei ca. 1 Gew.-%. Die HNO₃-behandelte Probe wies dagegen einen deutlich höheren Gewichtsverlust von ca. 6 Gew.-% auf. Eine Erklärung hierfür liegt in der stark modifizierten und damit hydrophileren Oberfläche dieser Aktivkohle, die somit stärkere Wechselwirkungen mit Wassermolekülen eingehen kann. Daraufhin wurde die HNO₃-behandelte Probe bei 120 °C und 0,1 mbar für 12 h getrocknet und anschließend in derselben Weise thermogravimetrisch untersucht. Der Gewichtsverlust der Probe reduzierte sich durch die Vorbehandlung auf 2 Gew.-% und war über mehrere Messungen an unterschiedlichen Tagen hinweg konstant. Diese in den Ergebnissen der XPS-Messungen verwendete Probe trägt die Bezeichnung "Merck, HNO₃-getrocknet".

Damit fehlt letztendlich noch der endgültige Beweis dafür, daß bei den XPS-Messungen ein Signal des Wassers beim Sauerstoff O1s-Peak ausgeschlossen werden kann. Trotzdem kann durch einen Vergleich des Anteils der at.-% O1s (533 eV) ein überproportionaler Anstieg von der unbehandelten Probe hin zur HNO₃-behandelten Probe festgestellt werden.

Weiterhin muß durch die Anwesenheit des Stickstoff N1s-Signals bei der HNO₃-behandelten Probe davon ausgegangen werden, daß durch die Behandlung mit konz. Salpetersäure eine Nitrierungsreaktion abgelaufen sein könnte. Dabei kann das primär gebildete Nitroniumkation (NO₂[⊕]) in einer elektrophilen Substitutionsreaktion zu entsprechenden organischen Nitroverbindungen reagiert haben. Unter der Voraussetzung, daß der gesamte Stickstoff als Nitrogruppe im Molekül vorliegt, müssen entsprechende Anteile am Sauerstoff O1s-Signal (533 eV) subtrahiert werden. In der nachfolgenden Graphik sind bereits die korrigierten Werte dargestellt.

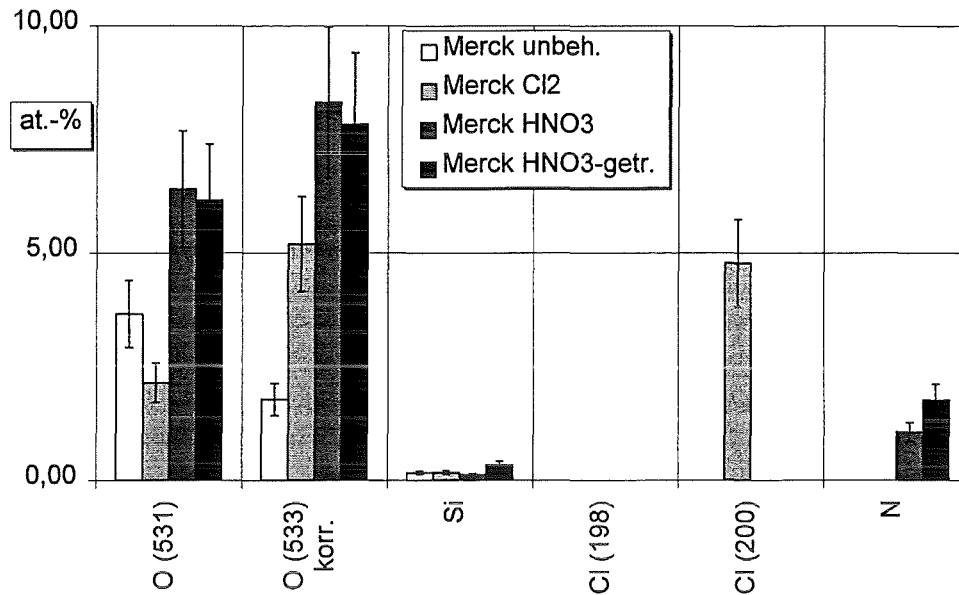


Abb. 5.3-4: Atom-Gew.-% der gemessenen Elemente aus den XPS-Spektren

Festzuhalten sind folgende Befunde:

- (i) Der Trocknungsprozeß der HNO₃-behandelten Probe hat tendenziell keinen Einfluß auf die Ergebnisse der O1s-Signale. Daraus kann gefolgert werden, daß es sich entweder beim O1s (533 eV) nicht um Wasser handelt oder, daß die Probe während der Probenvorbereitung bereits wieder vollständig mit Wasser belegt ist.
- (ii) Während beim Ausgangsmaterial der O1s-Peak (531 eV) gegenüber dem O1s-Peak (533 eV) dominiert, wird bei allen anderen Proben eine Umkehrung dieses Verhältnisses beobachtet.

Eine Zuordnung aufgrund entsprechender Tabellenwerte⁸⁷⁾ ist unter der Voraussetzung, daß eine absolute Energiekalibrierung der hochaufgelösten Spektren durchgeführt wurde, zulässig (eine zweite Möglichkeit besteht darin, entsprechende "Modellsubstanzen" mit denselben funktionellen Gruppen zu messen). Da als Bindungspartner für den Sauerstoff nur Silizium und Kohlenstoff (von Stickstoff in der HNO₃-behandelten Probe abgesehen) in Frage kommen, sollte eine Zuordnung möglich sein. Siliziumdioxid scheidet aufgrund der Bindungsenergie von Si2p aus.

Der Sauerstoff sollte somit an den Kohlenstoff gebunden vorliegen. Entsprechende Bindungsverhältnisse sind carbonylisch (C=O), phenolisch (C-OH, non-bridging) bzw. ethergebunden (C-O-C, bridging)¹¹⁰⁾. Kozłowski et al.¹¹¹⁾ ordneten die erzeugten Kohlenstoff-Sauerstoff-Strukturen den C-O- (O1s-531 eV) bzw. C=O- (O1s-533 eV) Komplexen zu. Einen dritten Peak bei 535 eV, der bei den modifizierten Oberflächen stärker ausgeprägt war, ordneten sie physisorbiertem Wasser zu.

Die Zuordnung des O1s-Peaks (533 eV) ist daher mit der Unsicherheit des adsorbierten Wassers behaftet. O1s in Wasser sollte (laut Tabellenwerten) eine BE von 533,2 eV aufweisen. Unter den Strukturvorschlägen, die dieser BE entsprechen, sind jedoch auch chinoide Strukturen, wie sie beispiels-

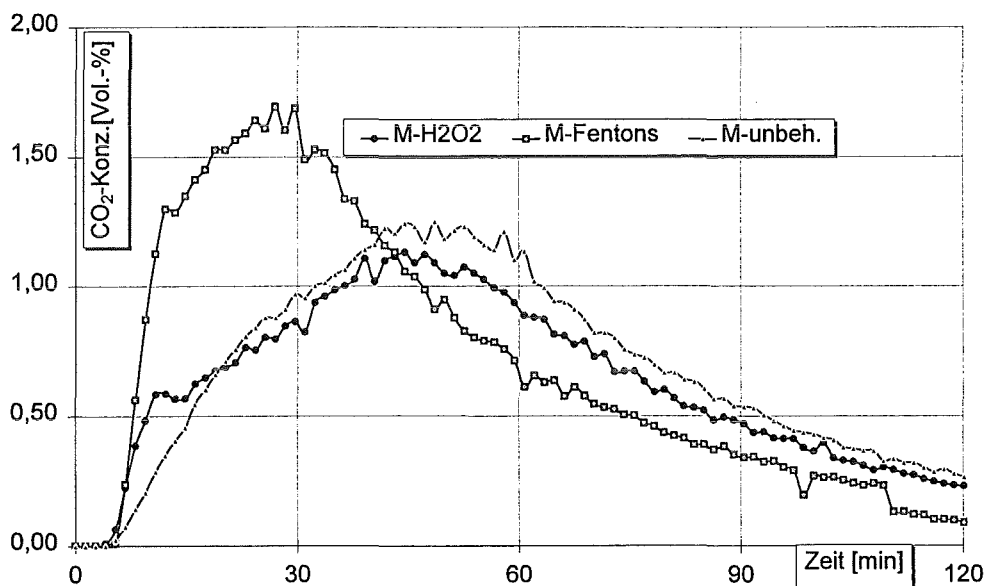
- weise in p-Benzochinon mit 532,2 eV vorliegen bzw. phenolische Strukturen, wie sie in Hydrochinon mit 533,4 eV vorliegen, aufgeführt. Bemerkenswert ist jedoch der drastische Anstieg der Intensität des O1s-Peaks (533 eV) von der unbehandelten über die chlorierte zur HNO₃-behandelten und getrockneten Probe, deren Restwassergehalte zumindest vergleichbar sind.
- (iii) Die chlorierte Probe zeigt als einzige die Anwesenheit eines Chlorpeaks. Die Struktur des Chlorpeaks entspricht einer Doublette mit dem zu erwartenden Intensitätsverhältnis von 2:1 ($2p_{3/2}:2p_{1/2}$). Der Wert für die $2p_{3/2}$ -Linie liegt bei 200,0 eV und entspricht dadurch organisch gebundenem Chlor, wie es z.B. in Pentachlorbenzol vorliegt. Anorganisches Chlorid weist niedrigere BE auf und kann schon aufgrund der Tatsache ausgeschlossen werden, daß keine weiteren Elemente und somit keine potentiellen Bindungspartner detektiert werden konnten.
 - (iv) Kohlenstoff C1s besitzt in allen Proben dieselbe BE von 284,4 eV, die mit den Literaturwerten für Graphit übereinstimmen.
 - (v) Bei der HNO₃-behandelten Probe konnte ein entsprechender "Stickstoffanteil" detektiert werden. Die BE des N1s liegt bei 405,5 eV und daher für entsprechende anorganische Nitrate bei zu geringen Energien. Da eine anorganische Struktur aus bereits erwähnten Gründen ausgeschlossen werden kann, sollte man auf organische Nitroverbindungen schließen (die sich unter der Einwirkung von konz. Salpetersäure auch bilden können). Die verminderte Polarisierbarkeit in organischen Nitroverbindungen im Vergleich zu anorganischen erklärt dann auch die leicht reduzierte BE. In Abb. 4.3-4 ist diesem Befund bereits Rechnung getragen und entsprechende "Stickstoffanteile" am O1s-Peaks (533 eV) sind subtrahiert worden. Dabei wurde davon ausgegangen, daß der gesamte Stickstoffanteil in Form organischer Nitroverbindungen vorliegt und dadurch ein entsprechender Anteil am O1s-(533 eV)-Signal subtrahiert werden muß.
 - (vi) Als einziges Element, dessen Anwesenheit etwas überraschte, bleibt das Silizium übrig. Während die drei gleich behandelten Proben ähnliche at.-% an Silizium aufweisen, zeigt die HNO₃-behandelte, getrocknete Probe einen leicht erhöhten Anteil. Eine Erhöhung des Siliziumanteils der HNO₃-behandelten und getrockneten Probe ist somit nur auf die Trocknung selbst und nicht auf die Säurebehandlung zurückzuführen. Unter Einbeziehung der BE von Si2p von 101,5 eV deutet dieser Befund auf die Anwesenheit von organischen Siliziumverbindungen, wie beispielsweise Siliconöl hin. Siliconöl, separat gemessen, ergibt eine BE für die Si2p-Linie von 101,3 eV und ist daher als Kontaminant über das Pumpenöl der Vakuumpumpe (beim Trocknungsprozeß) erklärbar.

5.3.4 Thermische Experimente mit Flugasche-Aktivkohle-Mischungen in Hinblick auf die modifizierte Oberfläche

5.3.4.1 Der zeitliche Verlauf des Kohlenstoffabbaus

Nachdem ein Zusammenhang zwischen den Behandlungsschritten und der oberflächlichen Veränderung der Proben über die TPD- und XPS-Messungen hergestellt werden konnte, sollte nun überprüft werden, inwiefern sich diese Unterschiede in den Bildungsraten chlorierter Spurenstoffe widerspiegeln. Hierzu wurden, wie bereits beschrieben, zweistündige thermische Experimente bei 350 °C durchgeführt.

Neben den Bildungsraten chlorierter Spurenstoffe dient der Verlauf der Kohlenstoffoxidation als Zusatzinformation. In Abbildung 5.3-5 wird der zeitliche Verlauf der Kohlenstoffoxidation während der thermischen Experimente dargestellt. Abermals wurde eine Normierung auf eine vergleichbare Einwaage und einen vergleichbaren Kohlenstoffgehalt durchgeführt.



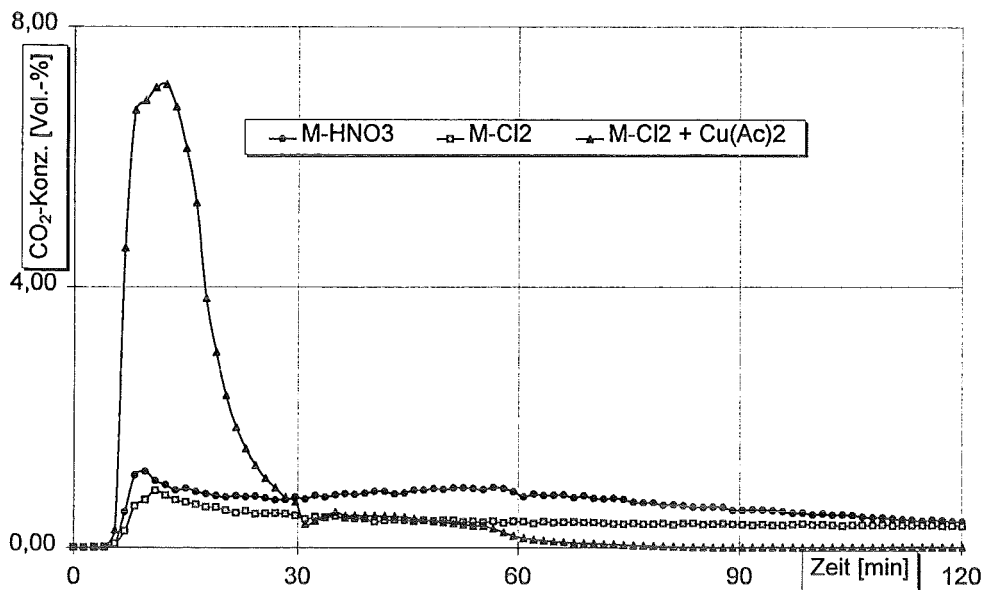
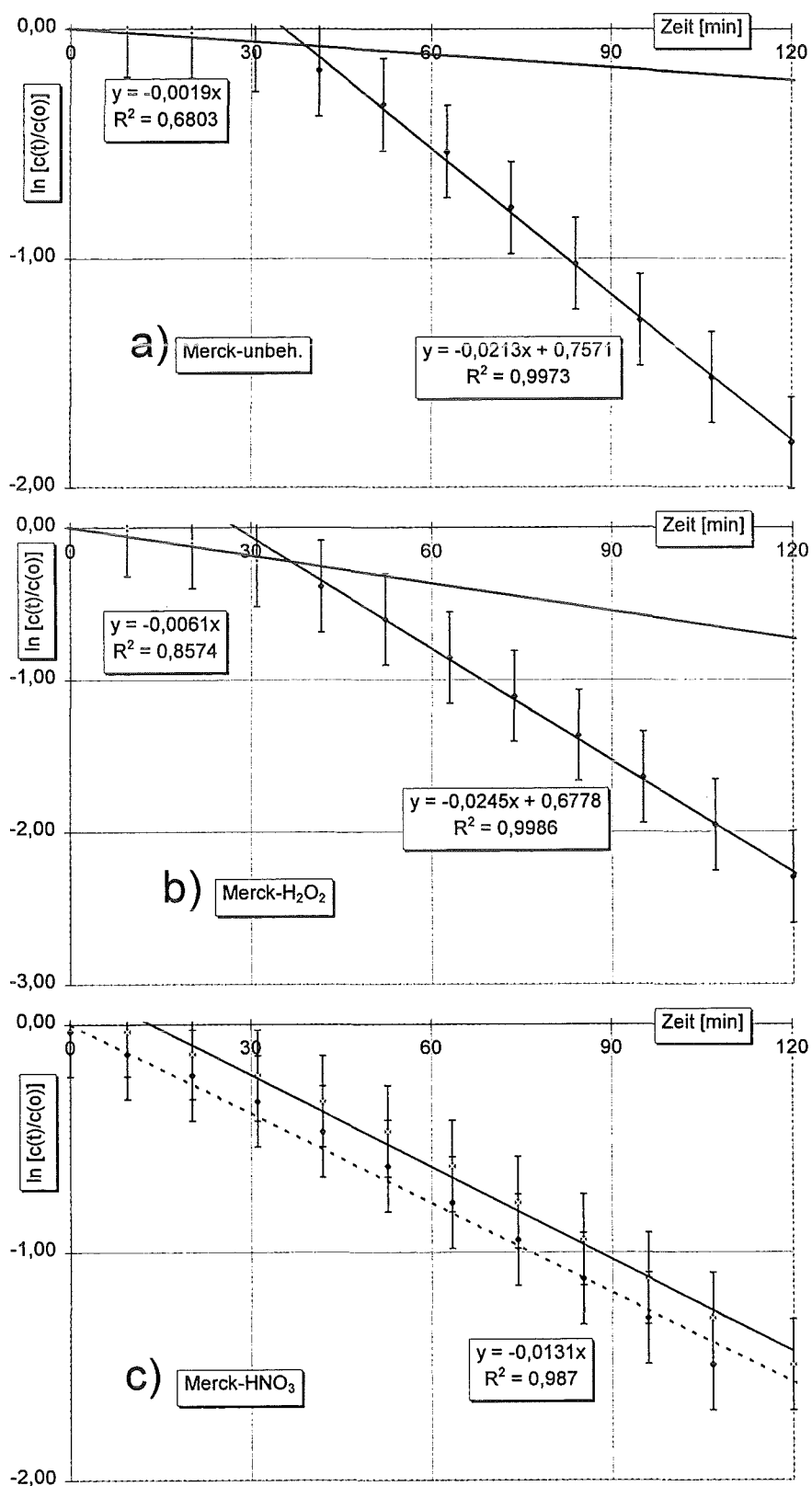


Abb. 5.3-5: Kohlenstoffoxidation der einzelnen modifizierten Aktivkohleproben im Vergleich

Folgende Schlüsse können gezogen werden:

- (i) Die Kohlenstoffoxidation der Proben "Merck-unbeh." und "Merck-H₂O₂" zeigt über den kompletten Verlauf der Experimente eine sehr gute Übereinstimmung. Das Maximum der Kohlenstoffoxidation ist nach ca. 40 - 50 min Reaktionszeit erreicht.
- (ii) Der Verlauf der Proben "Merck-HNO₃" und "Merck-Cl₂" weist erstaunlicherweise einen ähnlichen relativen Verlauf auf. Gerade bei diesen beiden Proben wäre zu erwarten gewesen, daß sich die unterschiedliche "aktive" Oberfläche auf das Verhalten während der Oxidation auswirkt.
- (iii) Den intensivsten Kohlenstoffabbrand zeigt die Probe "Merck-Fentons", bei der das Maximum der Reaktion bereits nach 30 min erreicht ist.
- (iv) Nachdem die Probe "Merck-Cl₂" mit Kupfer[II] versetzt wurde, konnte ein starker Anstieg der Kohlenstoffoxidation beobachtet werden. Kupfer[II]-salze nehmen folglich bei der Oxidation des Kohlenstoff im untersuchten Temperaturbereich eine zentrale Rolle ein⁶⁶.

Um kinetische Parameter der Kohlenstoffoxidation zu ermitteln, wurde gemäß den Beschreibungen in Abschnitt 5.1.4.2 verfahren. Wie bereits bei den steinkohlestämmigen Aktivkohlen ermittelt, kann der Kohlenstoffabbrand mit einer Kinetik 1. Ordnung hinreichend genau beschrieben werden.



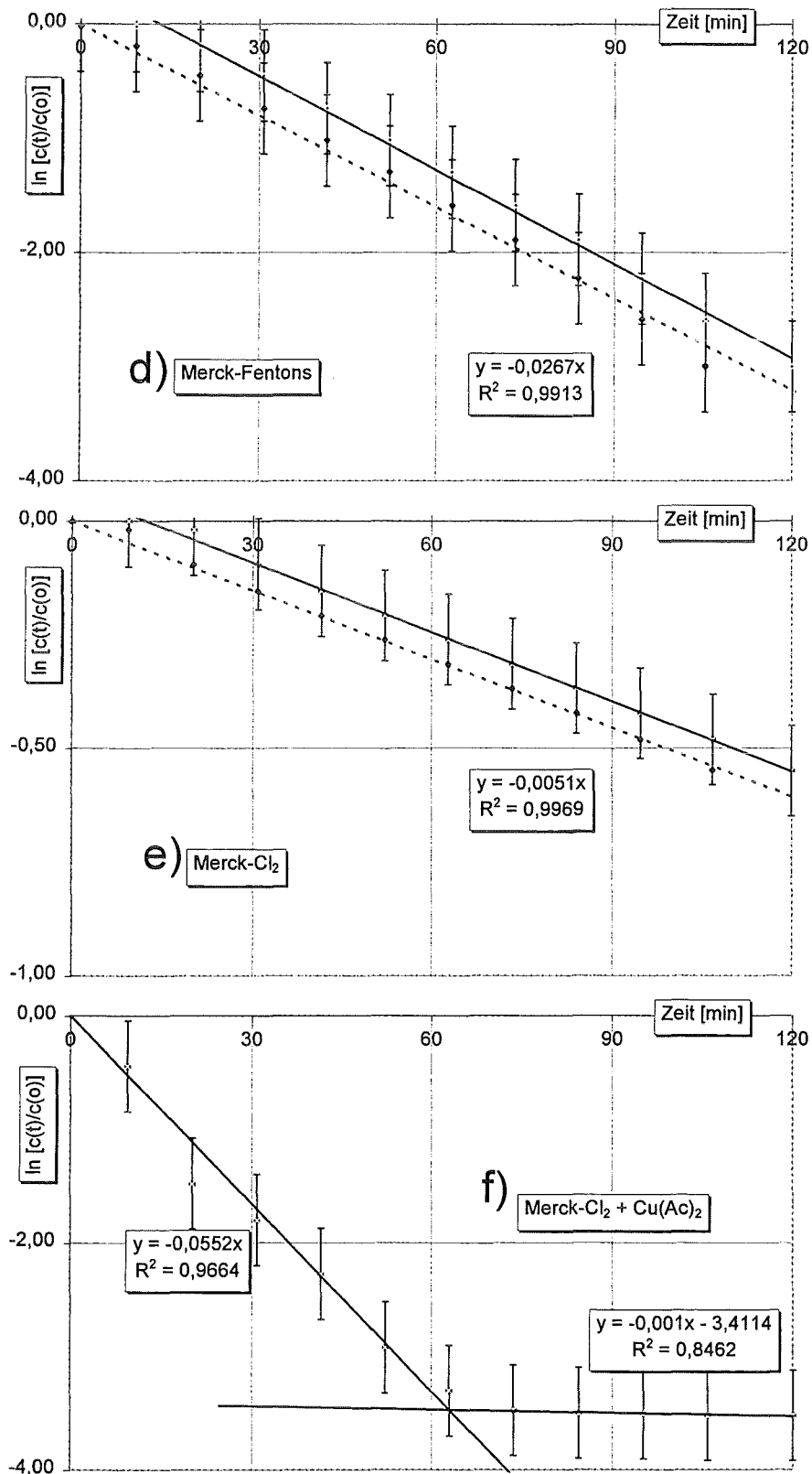


Abb. 5.3-6: Kinetik der Kohlenstoffoxidation der modifizierten holzstämmigen Aktivkohlen bei 350 °C
 a) M-unbeh., 350 °C, 2 h; b) M-H₂O₂, 350 °C, 2 h; c) M-HNO₃, 350 °C, 2 h; d) M-Fentons, 350 °C, 2 h; e) Merck-Cl₂, 350 °C, 2 h; f) Merck-Cl₂ + Cu(Ac)₂, 350 °C, 2 h

Die in Abschnitt 5.1.4.2 beschriebenen Korrekturen wurden auch im vorliegenden Fall wieder angewandt. Bei den Proben "Merck-Fentons", "Merck-HNO₃" und "Merck-Cl₂" schneidet die eigentliche Regressionsgerade bei ca. 12 min die Zeitachse, was ganz gut den experimentellen Zeiten für einen Beginn der eigentlichen isothermen Reaktion entspricht. Bei den Kurvenverläufen der Proben "Merck-unbehandelt" und "Merck-H₂O₂" dagegen ist eine langsamere Startreaktion, gefolgt von einer schnelleren Folgereaktion, die nach ca. 30 min einsetzt, zu beobachten.

Die Geschwindigkeitskonstanten der Einzelreaktionen sind in der nachfolgenden Tabelle aufgelistet.

Tab. 5.3-5: *Ergebnisse der kinetischen Auswertung der Meßergebnisse der Kohlenstoffoxidation*

Probe	k ₁ [min ⁻¹]	k ₂ [min ⁻¹]
M-unbeh.	1.9 * 10 ⁻³	21.3 * 10 ⁻³
M-H ₂ O ₂	6.1 * 10 ⁻³	24.5 * 10 ⁻³
M-HNO ₃	-	13.1 * 10 ⁻³
M-Fentons	-	26.7 * 10 ⁻³
M-Cl ₂	-	5.1 * 10 ⁻³
M-Cl ₂ + Cu(Ac) ₂	55.2 * 10 ⁻³	1.0 * 10 ⁻³

Beim Vergleich der Kinetik der jeweils schnelleren Teilreaktion kann eine Zunahme der Geschwindigkeitskonstanten in der Reihenfolge M-Cl₂ ⇒ M-HNO₃ ⇒ M-unbeh. ⇒ M-H₂O₂ ⇒ M-Fentons beobachtet werden. Die unbehandelte Referenzprobe nimmt in der Kinetik des Kohlenstoffabbrands eine Mittelstellung ein, während die mit Wasserstoffperoxid behandelten Proben einen Anstieg in den Geschwindigkeitskonstanten der Kohlenstoffoxidationsreaktion aufweisen. Erwartungsgemäß erfolgte der verlangsamt Kohlenstoffabbrand bei der chlorierten Probe. Dieses Phänomen ist bereits in der Literatur beschrieben¹¹²⁾. Überraschend war jedoch die experimentelle Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten im Fall der "HNO₃-behandelten-Probe". Trotz der Befunde der DSC-Messungen, die eine verringerte Onset- und Peaktemperatur gegenüber der "unbehandelten Probe" aufweisen, resultiert eine niedrigere Geschwindigkeitskonstante für den oxidativen Kohlenstoffabbau in thermischen Experimenten bei 350 °C. Die erhöhte Konzentration der Oberflächenoxide gab Anlaß zur Vermutung, daß sich diese positiv auf die Kinetik der Kohlenstoffoxidation auswirken sollten.

In Analogie zu den Betrachtungen der zurückliegenden Kapitel wurde überprüft, inwiefern die Unterschiede im Abbrandverhalten der Aktivkohlen sowohl in Zusammenhang mit den Bildungsraten chlorierter Spurenstoffe stehen, als auch mit den charakteristischen Parametern der Oberfläche dieser Proben korrelieren.

5.3.4.2 Ergebnisse der thermischen Experimente

Die Darstellung der Ergebnisse der thermischen Experimente findet in der bereits gewohnten Weise der vorangegangenen Kapitel statt. Neben Experimenten bei 350 °C und 2 h Reaktionsdauer wurden auch noch Experimente bei 300 °C und 250 °C durchgeführt. Unterhalb von 250 °C kann die *de-novo-Bildung* in einem derartigen System nahezu vernachlässigt werden. Eine Überprüfung mit Experimenten bei 200 °C ergab eine diffuse Streuung der Meßwerte in der Größenordnung des Hintergrundwertes der Proben. Oberhalb von 350 °C wurden keine Untersuchungen durchgeführt, da die erhöhten Reaktionstemperaturen mehrere Prozesse nebeneinander ablaufen lassen, was eine Beurteilung der Einzelvorgänge sehr schwierig macht. Einerseits würde die Heftigkeit der Kohlenstoffoxidation schlagartig erhöht werden, was zu einem sehr schnellen Abbrand des Kohlenstoffs führen würde und die Effekte des Oberflächeneinflusses dadurch nivellieren würde. Die Reaktion selbst würde dann temperaturkontrolliert ablaufen. Andererseits würden sich die Flüchtigkeiten der Substanzen erhöhen, so daß höhere Konzentrationen abgasseitig gefunden würden. Die Flüchtigkeit ist jedoch nicht das alleinige Kriterium. Die Verteilung der Substanzen wird sehr stark von Adsorptions- und Desorptionsvorgängen bestimmt, und diese sind wiederum eine Funktion der Kohlenoberfläche einschließlich deren Modifikation während des Abbrands der Probe. Eine einfache Bilanzierung und ein Vergleich der gebildeten Mengen, wie sie in den bereits beschriebenen Kapiteln erfolgte, wäre bei höheren Temperaturen nicht mehr möglich.

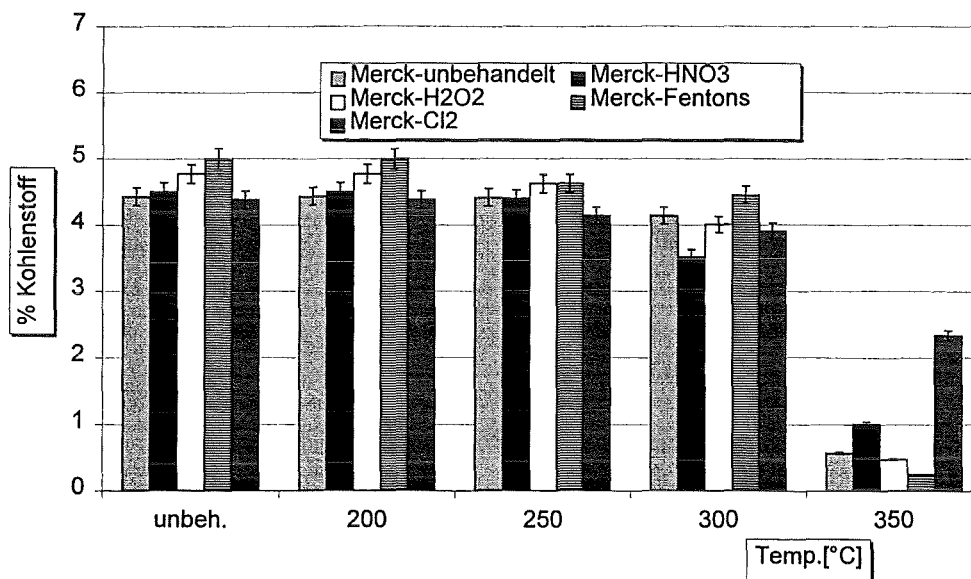


Abb. 5.3-7: Kohlenstoffabbau der verschiedenen Aktivkohlen in Flugasche-Aktivkohle-Mischungen bei der thermischen Behandlung bei 350 °C und 2 h Reaktionszeit.

Tab. 5.3-6: ROX-Werte der modifizierten Aktivkohlen in Flugasche-Aktivkohle-Mischungen nach der thermischen Behandlung bei 300 °C und 350 °C (alle Werte in µg/g)

	M-unbeh.	M-H ₂ O ₂	M-Fentons	M-HNO ₃	M-Cl ₂
unbeh.	280	289	290	309	5209
300 °C	615	920	771	1051	4460
350 °C	598	556	448	796	3012

Sowohl der Kohlenstoffabbrand bei den verschiedenen Temperaturen als auch die Bestimmung der ROX-Werte verdeutlichen bereits eine Differenzierung der chlorierten Probe von den restlichen Proben. Ausgehend von einem Ausgangswert von 300 µg/g, zeigen sich je nach Oberflächenmodifikation der Aktivkohle unterschiedliche Absolutwerte bei den jeweiligen Temperaturen. Die Tendenz der Zunahme der Werte bei 300 °C und der erneuten Abnahme bei 350 °C ist bei sämtlichen Proben zu beobachten. Die chlorierte Probe weist jedoch, ausgehend von einem Ausgangswert von ca. 5000 µg/g, eine stetige Abnahme durch die Behandlung bei höheren Temperaturen auf.

Eine Interpretation dieses Summenparameters allein würde allerdings ein verfälschtes Bild der tatsächlichen Befunde liefern. Wie sich bei der substanzspezifischen Analyse zeigt, fallen die flüchtigen Verbindungen - zumindest bei höherer Temperatur - weitaus stärker ins Gewicht. Des weiteren spielen letztendlich Oberflächeneffekte wie Adsorption und Desorption bei der Verteilung der Substanzen in flüchtige und partikelgebundene Anteile eine große Rolle, so daß den ROX-Werten allein nur wenig Gewicht in der Gesamtbewertung dieser verschiedenen Proben zuteil wird.

In der nachfolgenden Tabelle sind die Gesamtsummen der einzelnen Substanzklassen der thermischen Behandlung bei 350 °C, 2 h aufgeführt. Es handelt sich dabei um die Mittelwerte aus jeweils zwei Versuchen. Die Aufschlüsselung nach Chlorierungsgraden befindet sich im Anhang dieser Arbeit.

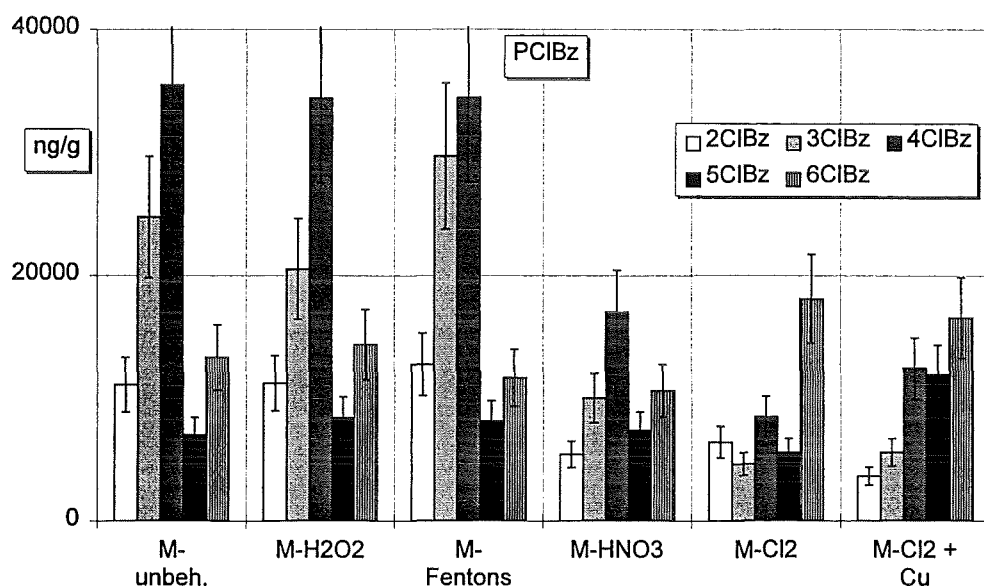
Tab. 5.3-7: Konzentrationen der Substanzklassen (Summe in ng/g) nach thermischer Behandlung bei 350 °C, 2 h

Σ partikelgeb.	PCIBz	PCIPh	PCDD	PCDF
M-unbehandelt	13794	619	4787	25680
M-H ₂ O ₂	15508	597	4551	22047
M-Fentons	11265	590	3807	23211
M-Cl ₂	21987	1707	5518	17939
M-Cl ₂ + Cu(Ac) ₂	4218	312	14514	10256
M-HNO ₃	16928	2805	2519	11706

Σ flüchtig	PCIBz	PCIPh	PCDD	PCDF
M-unbehandelt	77864	n.n.	9	100
M-H ₂ O ₂	73419	n.n.	3	110
M-Fentons	85445	251	28	247
M-Cl ₂	21195	n.n.	12	71
M-Cl ₂ + Cu(Ac) ₂	45843	n.n.	14468	6719
M-HNO ₃	33515	n.n.	n.n.	25

Σ gesamt	PCIBz	PCIPh	PCDD	PCDF
M-unbehandelt	91658	619	4796	25780
M-H ₂ O ₂	88927	597	4553	22157
M-Fentons	96710	841	3835	23459
M-Cl ₂	43182	1707	5530	18010
M-Cl ₂ + Cu(Ac) ₂	50061	312	28982	16974
M-HNO ₃	50443	2805	2519	11731

Die Abbildung 5.3-8 zeigt die absoluten Konzentrationen der einzelnen Chlorierungsstufen der PCIBz sowie der PCDD/F.



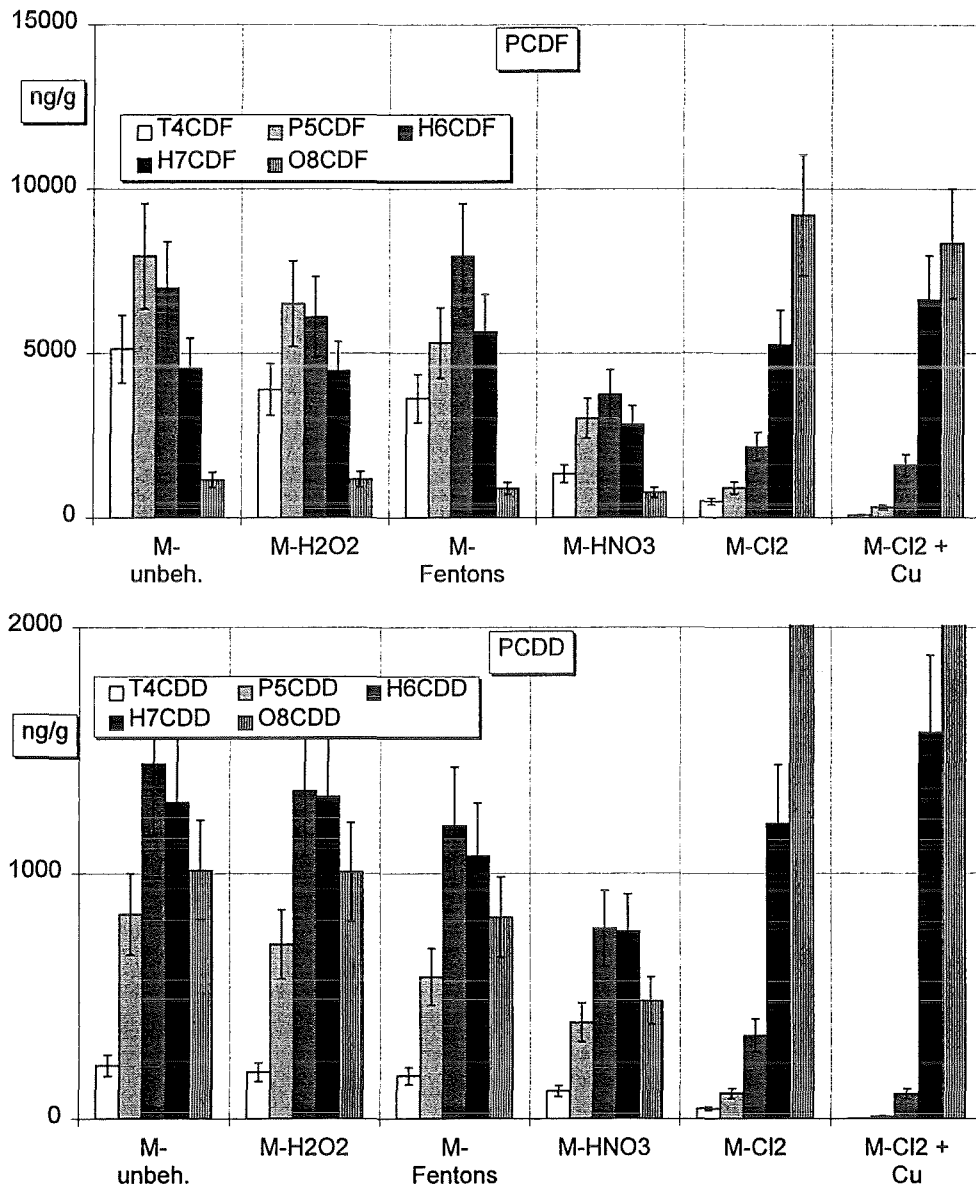


Abb. 5.3-8: Vergleich der Chlorierungsmuster der PCBz sowie der PCDF/D (in der unteren Abb. liegen die Konzentrationen der Proben "M-Cl₂" und "M-Cl₂ + Cu" außerhalb des dargestellten Bereiches)

Bei der Interpretation der Ergebnisse der Tabelle 5.3-7 sowie der Abb. 5.3-8 lassen sich die einzelnen Proben teilweise gemeinsam betrachten:

- (i) Im qualitativen Vergleich der beiden Chlorierungsmuster unterscheiden sich die beiden chlorierten Proben von den restlichen Proben. Bei beiden Proben kann eine deutliche Verschiebung zu höheren Chlorierungsstufen mit einem Maximum bei den Octachlorverbindungen beobachtet werden.
- (ii) Die mit Wasserstoffperoxid behandelten Proben sowie die Referenzprobe weisen sowohl ähnliche Chlorierungsmuster, als auch vergleichbare Konzentrationen auf. Eine Unterscheidung zwischen den Proben ist innerhalb der Fehlergrenzen nicht möglich.
- (iii) Ein vergleichbares Chlorierungsmuster, jedoch deutlich verschiedene Absolutkonzentrationen gegenüber den mit Wasserstoffperoxid behandelten

Proben, weist die "HNO₃-behandelte Probe" auf. Die Bildungsrate der mit Salpetersäure modifizierten Aktivkohle liegen in der Summe nur bei ca. 50 % der Vergleichsproben.

In den Einzelisomerenanalysen (Tab. 4.3-8) sind gegenüber den mit Wasserstoffperoxid aktivierten Proben keine gravierenden Unterschiede festzustellen. Tendenziell ähnelt die Isomerenverteilung stärker den unterschiedlich modifizierten Aktivkohlen gleichen Ausgangsmaterials als der Phosphorsäure-aktivierten Probe Norit CA1.

- (iv) Wenngleich die Konzentrationen der PCIBz sowie der PCDD/F bei der "HNO₃-behandelten Probe" minimal sind, werden die höchsten Konzentrationen an PCIPh gemessen. Als direkte Vorläuferverbindungen der PCDD nehmen diese Verbindungen in der Diskussion der Bildung von PCDD eine Schlüsselrolle ein. Eine mechanistische Erklärung für diesen Befund könnte darin liegen, daß zwar PCIPh gebildet werden, die Reaktionsfähigkeit dieser Verbindungen auf der Flugasche jedoch deutlich herabgesetzt ist, so daß es zu einer Anreicherung dieser Verbindungen kommt. Im Fall der "M-HNO₃" liegen knapp 70 % der PCIPh als D₂CIPh vor. Die entsprechenden Kondensationsprodukte wurden letztendlich überhaupt nicht bestimmt, so daß kein Zusammenhang zwischen Konzentrationsmaxima der einen Substanzklasse (PCIPh) und Konzentrationsminima der anderen Substanzklassen (PCDD) hergestellt werden konnte.

Um Aussagen über die unterschiedliche Isomerenverteilung der PCDD/F zu machen, sind in der folgenden Tabelle sämtliche Einzelisomere bzw. Isomeregruppen der thermisch behandelten Proben aufgeführt. Der besseren Vergleichbarkeit wegen sind die relativen Ausbeuten in % aufgelistet.

Tab. 5.3-8: *Relative Ausbeuten der Einzelisomere an PCDD/F der thermischen Experimente bei 350 °C, 2 h im Vergleich. (Zusätzlich wurde die holzstämmige, chemisch aktivierte Aktivkohle Norit CA1 in die Tabelle mitaufgenommen. Grau unterlegt sind dabei die am häufigsten gebildeten Einzelisomere oder Isomeregruppen.)*

	Norit CA1	Merck HNO ₃	Merck H ₂ O ₂	Merck Cl ₂	Merck unbeh.
T4CDD					
1,3,6,8-	8,80	1,56	0,25	3,30	1,06
1,3,7,9-	5,57	1,92	0,30	2,36	1,07
1,3,7,8-	14,39	9,42	5,49	4,35	6,03
1,3,6,9-/1,2,4,7-/1,2,4,8-	9,75	10,22	8,68	8,55	8,77
1,2,6,8-	6,35	4,47	5,87	0,81	6,11
1,4,7,8-	2,49	6,30	3,12	0,00	2,40
2,3,7,8-	7,44	9,94	7,46	1,17	3,20
1,2,3,7-	7,03	16,53	13,22	66,17	19,75
1,2,3,4-/1,2,4,6-/1,2,4,9-/1,2,3,8-	9,26				
1,2,3,6-/1,2,7,9-	9,76	10,64	10,85	5,77	10,81
1,4,6,9-/1,2,7,8-	10,85	12,73	14,31	2,26	12,27
1,2,3,9-	2,82	5,82	5,05	3,05	4,03
1,2,6,9-	1,96	3,10	6,75	0,59	6,31
1,2,6,7-	2,32	3,72	9,10	0,90	8,53
1,2,8,9-	2,45	3,64	9,55	0,73	9,66

	Norit CAI	Merck HNO ₃	Merck H ₂ O ₂	Merck Cl ₂	Merck unbeh.
P5CDD					
1,2,4,6,8-/1,2,4,7,9-	20,38	8,05	6,29	14,87	7,39
1,2,3,6,8-	14,49	5,43	3,52	9,94	3,93
1,2,4,7,8-	10,59	10,13	7,29	4,31	8,54
1,2,3,7,9-	10,26	6,54	3,78	9,13	3,92
1,2,4,6,9-/1,2,3,4,7-	4,60	6,34	5,78	27,23	6,69
1,2,3,7,8-	12,41	15,42	8,47	0,00	8,93
1,2,3,6,9-	2,35	3,30	2,96	0,00	3,52
1,2,4,6,7-	4,49	5,99	9,04	6,19	11,37
1,2,4,8,9-	5,25	5,59	10,61	1,53	12,56
1,2,3,4,6-	1,42	4,46	5,61	16,94	4,02
1,2,3,6,7-	6,63	13,53	18,24	4,78	13,79
1,2,3,8,9-	7,13	15,21	18,41	5,09	15,33
H6CDD					
1,2,4,6,7,9-/1,2,4,6,8,9-/1,2,3,4,6,8-	32,81	19,59	17,67	37,17	18,14
1,2,3,6,7,9-/1,2,3,6,8,9-	34,78	32,13	26,21	20,41	25,07
1,2,3,4,7,8-	6,42	12,08	8,33	10,27	8,16
1,2,3,6,7,8-	9,68	10,70	7,48	7,48	6,97
1,2,3,4,6,9-	1,15	2,50	3,28	2,48	3,31
1,2,3,7,8,9-	8,24	13,11	7,69	7,07	6,98
1,2,3,4,6,7-	6,92	9,89	29,34	15,12	31,38
H7CDD					
1,2,3,4,6,7,9-	50,03	41,54	47,64	39,14	47,71
1,2,3,4,6,7,8-	49,97	58,46	52,36	60,86	52,29
O8CDD					
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
T4CDF					
1,3,6,8-	2,32	1,17	0,33	0,53	0,35
1,3,7,8-/1,3,7,9-	6,09	3,04	0,78	0,96	0,82
1,3,4,7-	2,42	1,61	0,81	1,35	0,89
1,4,6,8-	1,63		0,78	0,00	0,89
1,2,4,7-/1,3,6,7-	6,11	3,18	1,85	2,60	2,09
1,3,4,8-	2,34	1,67	0,57	1,28	0,61
1,3,4,6-/1,2,4,8-	4,24	3,77	2,33	4,21	2,64
1,2,4,6-/1,2,6,8-	5,65	4,22	2,43	3,98	2,57
1,4,7,8-/1,3,6,9-/1,2,3,7-	7,52	5,81	2,45	2,70	2,82
1,6,7,8-/1,2,3,4-	5,93	11,64	5,15	40,37	4,88
2,4,6,8-/1,2,3,8-/1,4,6,7-/1,2,3,6-	8,63	7,33	4,50	6,13	5,11
1,3,4,9-	0,63	1,17	0,73	0,00	0,82
1,2,7,8-	9,71	4,25	1,63	1,87	1,66
1,2,6,7-/1,2,7,9-	5,35	4,73	3,72	2,39	3,77
1,4,6,9-/1,2,4,9-/2,3,6,8-	4,41	2,28	1,03	1,57	1,30
2,4,6,7-	2,94	3,68	4,38	2,67	4,12
1,2,3,9-/2,3,4,7-	3,78	5,95	4,70	2,79	4,60
1,2,6,9-	5,08	1,31	1,03	0,24	0,75
2,3,7,8-/2,3,4,8-	2,42	2,54	0,94	1,65	0,96
2,3,4,6-	2,82	7,46	10,15	7,00	0,77
2,3,6,7-	7,13	8,08	9,83	2,87	10,68
3,4,6,7-	0,00	0,00	0,33	0,00	0,00
1,2,8,9-	2,84	15,08	39,56	12,85	46,90

	Norit CA1	Merck HNO ₃	Merck H ₂ O ₂	Merck Cl ₂	Merck unbeh.
P5CDF					
1,3,4,6,8-	3,58	2,18	1,29	2,08	1,55
1,2,4,6,8-	4,08	2,38	1,25	1,65	1,41
1,3,6,7,8-	4,49	3,04	1,49	0,04	1,54
1,3,4,7,9-	1,09	1,44	0,66	1,81	0,71
1,2,3,6,8-/1,3,4,7,8-	10,86	6,63	3,47	0,34	3,71
1,2,4,7,8-	8,65	3,55	1,88	3,77	1,88
1,2,4,7,9-/1,3,4,6,7-	5,14	4,56	6,57	1,66	7,80
1,2,4,6,7-	5,31	2,66	3,30	7,08	3,71
1,4,6,7,8-/1,2,3,4,7-	5,32	5,02	4,23	2,65	4,43
1,3,4,6,9-	0,77	1,73	2,70	9,20	3,08
1,2,3,4,8-/1,2,3,7,8-	10,05	5,95	2,74	1,06	2,65
1,2,3,4,6-	2,11	2,33	2,69	6,59	2,80
1,2,3,7,9-	0,67	1,28	0,33	11,26	0,35
1,2,3,6,7-	5,04	3,33	4,06	4,20	4,43
1,2,4,6,9-/1,2,6,7,8-	7,20	6,55	5,61	5,09	5,47
1,2,6,7,9-	1,28	3,72	2,69	0,68	1,84
1,2,3,6,9-	0,54	2,37	1,35	2,99	1,11
2,3,4,6,8-	4,30	3,89	2,73	3,12	2,14
1,2,3,4,9-	0,52	2,09	1,35	1,19	0,93
1,2,4,8,9-	0,79	4,17	2,65	0,36	1,91
2,3,4,7,8-	9,53	8,62	6,82	0,36	5,05
1,2,3,8,9-	7,93	19,14	38,61	28,12	31,71
2,3,4,6,7-	0,76	3,37	1,51	4,70	9,78
H6CDF					
1,2,3,4,6,8-	6,75	5,08	4,58	5,81	4,14
1,3,4,6,7,8-	17,20	15,33	13,03	16,88	16,10
1,3,4,6,7,9-				7,96	
1,2,4,6,7,8-	17,25	10,52	9,88	3,87	9,55
1,2,4,6,7,9-	2,53	4,88	4,05	8,41	4,20
1,2,3,4,7,8-/1,2,3,4,7,9-	14,17	11,23	8,63	9,35	8,43
1,2,3,6,7,8-	15,05	10,84	8,35	1,98	8,00
1,2,4,6,8,9-	0,79	2,65	1,76	18,12	1,83
1,2,3,4,6,7-	11,23	8,30	18,13	2,11	19,66
1,2,3,6,7,9-	1,90	4,97	2,78	6,17	2,89
1,2,3,4,6,9-/1,2,3,6,8,9-	2,21	7,88	7,52	2,90	7,57
1,2,3,7,8,9	0,76	2,97	1,34	0,77	1,00
1,2,3,4,8,9-	1,32	6,09	6,03	4,16	4,78
2,3,4,6,7,8-	8,83	9,26	13,92	11,50	11,86
H7CDF					
1,2,3,4,6,7,8-	79,72	51,97	63,37	56,90	62,88
1,2,3,4,6,7,9-	10,60	21,44	18,17	19,59	18,66
1,2,3,4,6,8,9-	5,75	14,39	11,51	15,21	11,82
1,2,3,4,7,8,9-	3,93	12,21	6,95	8,29	6,63
O8CDF					
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Bei der isomerenspezifischen Analyse der PCDD/F fällt vor allem die Dominanz einzelner Isomere bei der thermischen Behandlung der chlorierten Probe auf. Obwohl die Bildung der perchlorierten Verbindungen bei den PCDD/F mit 50 -70 % der Gesamtsumme dominiert, liegt die Vermutung nahe, daß bei den niederchlorierten Verbindungen vorwiegend 1,2,3,4-

substituierte Isomere gebildet werden. Mit letzter Sicherheit kann die Zuordnung jedoch nicht erfolgen, da sich in diesem Bereich mehrere Isomere überlagern. Darüber hinaus ist, wie bereits bei den torfstämmigen Aktivkohlen beobachtet, der Anteil des 1,2,3,8,9-P5CDF sehr hoch.

Durch die Versuche konnte gezeigt werden, daß die Chlorierung des Makromoleküls Kohlenstoff und damit die Neubildung von Chlor-Kohlenstoff-Bindungen sowohl gekoppelt als auch entkoppelt von der thermischen Behandlung ablaufen kann. Im Fall der Probe "Merck-Cl₂" wurde eine bereits stark chlorierte Aktivkohle in einer Flugaschematrix oxidativ abgebaut, während die restlichen Proben zuerst eine Chlorierung des Kohlenstoffs mit anschließendem oxidativen Abbau vollzogen. Unterschiedliche Absolutmengen und unterschiedliche Isomerenverteilungen der chlorierten Spurenstoffe nach der thermischen Behandlung implizieren eine unterschiedliche Reaktivität der verschiedenen Proben. Die Art und Weise wie es zur Bildung der chlorierten Spurenstoffe kommt bleibt letztendlich ungeklärt.

XPS-Messungen am Ausgangsmaterial zeigten, daß neben organisch gebundenem Chlor noch genügend chemisch gebundener Sauerstoff vorhanden ist. Durch die Behandlung mit Chlorgas könnten die bereits vorgebildeten Teilstrukturen der Dibenzodioxine und -furane chloriert werden und müssten in einem oxidativen Abbauschritt lediglich freigesetzt werden. Unerklärt bleibt dadurch jedoch der Befund, daß überwiegend vollständig chlorierte Verbindungen gebildet werden. Eine vollständige Chlorierung bzw. die Dominanz der O₈CDD/F-Verbindungen ähnelt prinzipiell stärker dem Pentachlorphenol-Muster und weniger dem Flugaschemuster. Kondensationsreaktionen von Pentachlorphenol setzen jedoch die Anwesenheit größerer Mengen an dieser Verbindung bzw. deren intermediäre Bildung voraus. Ob letztendlich die Abspaltung eines PCDD- oder eines P₅ClPh-Moleküls die vorherrschende Reaktion darstellt, bleibt ungeklärt.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß sich oxidative Oberflächenveränderungen auf dem Ausgangsmaterial Aktivkohle von einer Chlorierung derselben deutlich unterscheiden. Veränderungen im Chlorierungsmuster der einzelnen Substanzklassen sowie im Isomerenmuster der PCDD/F verdeutlichen den Zusammenhang von Oberfläche und Bildungsraten chlorierter Spurenstoffe. Unterschiede in den Absolutkonzentrationen der einzelnen Substanzklassen können darüber hinaus in Beziehung zur Konzentration der Oberflächenoxide gesetzt werden. Der bereits in Abschnitt 5.1.3 beobachtete Zusammenhang, daß hohe Konzentrationen an Oberflächenoxiden zu niedrigen Gesamtkonzentrationen an chlorierten Verbindungen führen, wird durch diese Ergebnisse zumindest teilweise wieder bestätigt. Diese Unterschiede scheinen sich jedoch erst nach Behandlung mit ausreichend starken Oxidationsmitteln bemerkbar zu machen. Eine leichte Konzentrationerhöhung der Oberflächenoxide durch schwächere Oxidationsmittel, wie eine Behandlung mit Wasserstoffperoxidlösung bzw. mit Fentons Reagenz, hat keinerlei beobachtbare Auswirkungen auf die Versuchsergebnisse der thermischen Behandlung zur Folge.

Eine Darstellung einzelner Massenspuren der Proben "Merck-HNO₃" und "Merck-Cl₂" verdeutlicht nochmals graphisch die Bildung der unterschiedlichen Isomere. Die Tabelle 5.3-9 ist dabei als Legende zu verstehen und ordnet den einzelnen Peaks des Totalionenstroms die entsprechenden Bezeichnungen der Substitutionsmuster der Isomere zu.

Tab. 5.3-9: Isomere und Isomeregruppen der Abb. 5.3-9 und 5.3-10

Peaknr.	T4CDD (321.8936)	Peaknr.	T4CDF (305.8987)
1	1,3,6,8-	1	1,3,6,8-
2	1,3,7,9-	2	1,3,7,8-/1,3,7,9-
3	1,3,7,8-	3	1,3,4,7-
4	1,3,6,9-/1,2,4,7-/1,2,4,8-	4	1,4,6,8-
5	1,2,6,8-	5	1,2,4,7-/1,3,6,7-
6	1,4,7,8-	6	1,3,4,8-
7	2,3,7,8-	7	1,3,4,6-/1,2,4,8-
8	1,2,3,4-/1,2,4,6-/1,2,4,9-/1,2,3,8-	8	1,2,4,6-/1,2,6,8-
9	1,2,3,6-/1,2,7,9-	9	1,4,7,8-/1,3,6,9-/1,2,3,7-
10	1,4,6,9-/1,2,7,8-	10	1,6,7,8-/1,2,3,4-
11	1,2,3,9-	11	2,4,6,8-/1,2,3,8-/1,4,6,7- 1,2,3,6-
12	1,2,6,9-	12	1,3,4,9-
13	1,2,6,7-	13	1,2,7,8-
14	1,2,8,9-	14	1,2,6,7-/1,2,7,9-
		15	1,4,6,9-/1,2,4,9-/2,3,6,8-
		16	2,4,6,7-
		17	1,2,3,9-/2,3,4,7-
		18	1,2,6,9-
		19	2,3,7,8-/2,3,4,8-
		20	2,3,4,6-
		21	2,3,6,7-
		22	3,4,6,7-
		23	1,2,8,9-

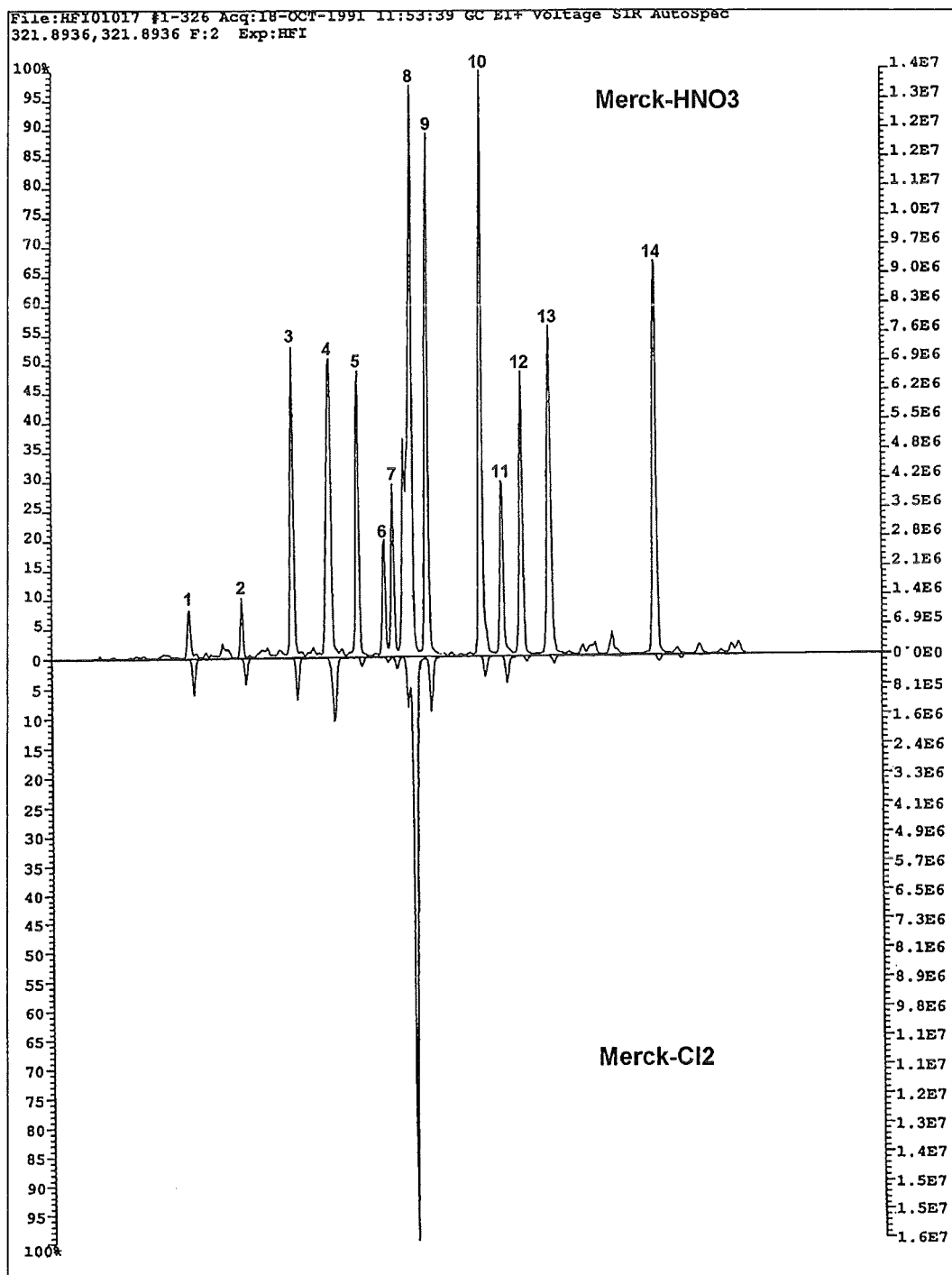


Abb. 5.3-9: Totalionenstrom der Massenspur 321.8936 (T4CDD) der Proben Merck-HNO₃ und Merck-Cl₂ (spiegelbildlich)

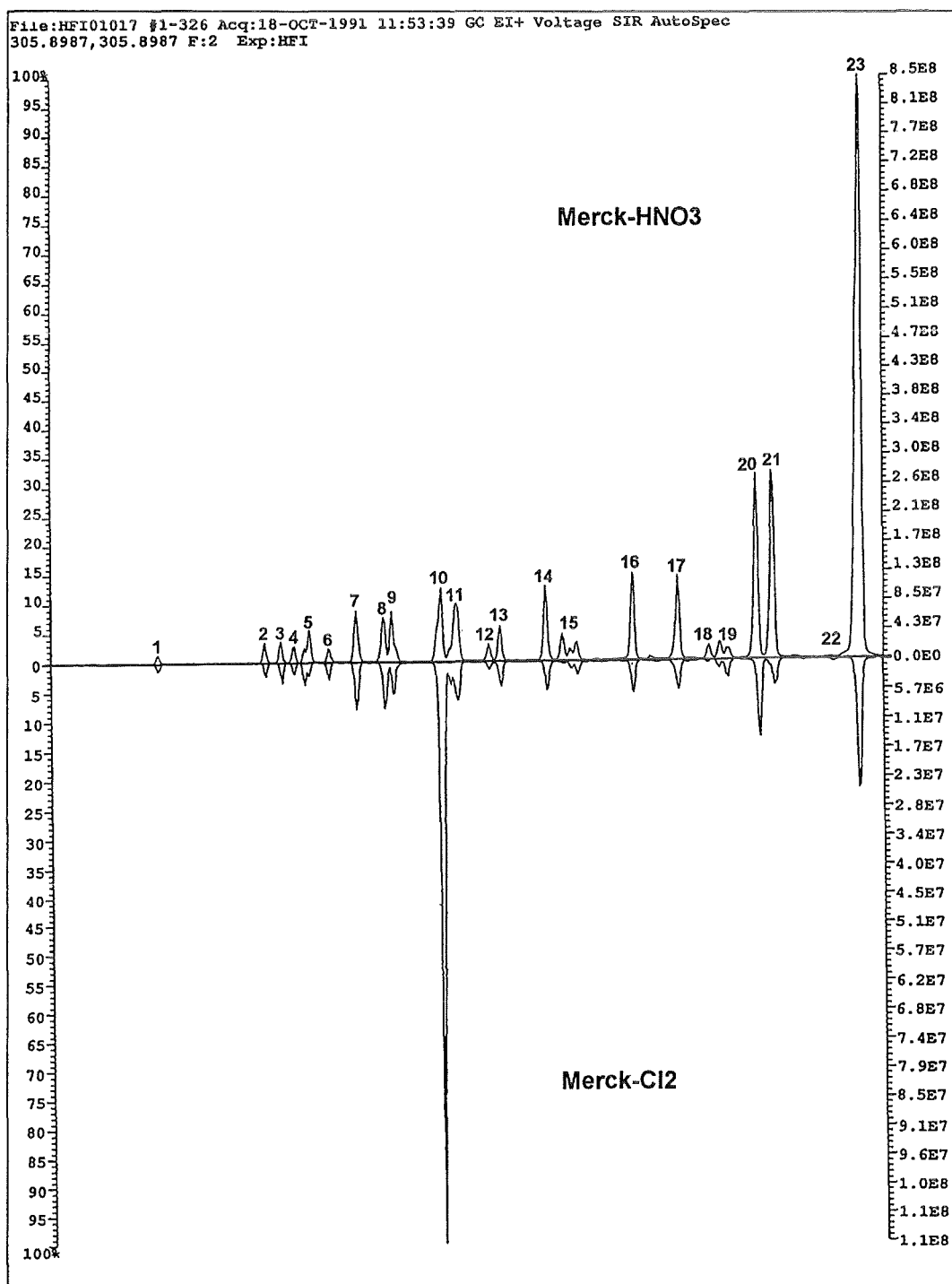


Abb. 5.3-10: Totalionenstrom der Massenspur 305.8987 (T4CDF) der Proben Merck-HNO₃ und Merck-Cl₂ (spiegelbildlich)

Die abschließenden Tabellen beinhalten die Konzentrationen der Gesamtsummen der gemessenen Verbindungsklassen bei den Reaktionstemperaturen 300 °C und 250 °C.

Tab. 5.3-10: Konzentrationen der Substanzklassen (Summe in ng/g) nach thermischer Behandlung bei 300 °C, 2 h

Σ partikelgeb.	PCIBz	PCIPh	PCDD	PCDF
M-unbehandelt	5608	6640	62	446
M-H ₂ O ₂	10674	2170	224	1726
M-Fentons	12786	1561	189	904
M-Cl ₂	7362	2064	169	1000
M-HNO ₃	7907	1364	136	556

Σ flüchtig	PCIBz	PCIPh	PCDD	PCDF
M-unbehandelt	1079	329	n.n.	n.n.
M-H ₂ O ₂	2711	352	n.n.	n.n.
M-Fentons	949	277	12	152
M-Cl ₂	1992	337	n.n.	n.n.
M-HNO ₃	774	307	n.n.	n.n.

Σ gesamt	PCIBz	PCIPh	PCDD	PCDF
M-unbehandelt	6704	6968	62	446
M-H ₂ O ₂	13385	2522	224	1726
M-Fentons	13734	1837	201	1056
M-Cl ₂	9354	2371	169	1000
M-HNO ₃	8681	1701	136	556

Die thermische Behandlung bei niedriger Temperatur zeigt gegenüber der Reaktionstemperatur von 350 °C einige Auffälligkeiten:

- (i) Die Konzentrationen der Substanzklassen der PCIBz sowie der PCDD/F sind gegenüber den Experimenten bei 350 °C stark erniedrigt. Im Gegensatz dazu sind die Konzentrationen der PCIPh erhöht. Einzige Ausnahme bildet die "HNO₃-aktivierte Aktivkohle", deren PCIPh-Werte erniedrigt sind.
- (ii) Während bei 350 °C ein Großteil der PCIBz abgasseitig zu finden sind, reduziert sich der Anteil der flüchtigen PCIBz bei 300 °C auf Werte < 20 % bezogen auf die Gesamtsumme.
- (iii) Das Verhältnis PCDF/PCDD liegt mit Werten um 5 in derselben Größenordnung wie bei der höheren Reaktionstemperatur. Lediglich die Referenzprobe weist einen höheren Quotienten und damit einen höheren Anteil an PCDF auf. Erstaunlicherweise zeigt diese Probe die höchsten Bildungsraten an PCIPh, die direkten Vorläufersubstanzen der PCDD. Dieser Zusammenhang der Bildung von PCDD aus PCIPh konnte bisher an keiner anderen Probe beobachtet werden.

- (iv) Bei der niedrigeren Temperatur von 300 °C weist die unbehandelte Probe bei den PCIBz sowie bei den PCDD/F die niedrigsten Bildungsraten auf. Innerhalb der restlichen Proben kann eine Reihenfolge $M-H_2O_2 \Rightarrow M\text{-Fentons} \Rightarrow M-Cl_2 \Rightarrow M-HNO_3$ beobachtet werden. In Bezug auf die Oberflächenoxide der einzelnen Ausgangskohlen kann aufgrund dieser Reihenfolge auf eine umgekehrte Proportionalität zwischen den Bildungsraten chlorierter Spurenstoffe und der Konzentration an funktionellen Gruppen auf der Oberfläche geschlossen werden.

Tab. 5.3-11: Konzentrationen der Substanzklassen (Summe in ng/g) nach thermischer Behandlung bei 250 °C, 2 h

Σ partikelgeb.	PCIBz	PCIPh	PCDD	PCDF
M-unbehandelt	1528	309	5	10
M- H_2O_2	1591	256	n.n.	n.n.
M-Fentons	1178	881	n.n.	n.n.
M- Cl_2	2643	n.n.	n.n.	n.n.
M- HNO_3	1168	386	n.n.	n.n.

Σ flüchtig	PCIBz	PCIPh	PCDD	PCDF
M-unbehandelt	180	n.n.	n.n.	n.n.
M- H_2O_2	146	n.n.	n.n.	n.n.
M-Fentons	259	n.n.	n.n.	n.n.
M- Cl_2	560	n.n.	n.n.	n.n.
M- HNO_3	146	n.n.	n.n.	n.n.

Σ gesamt	PCIBz	PCIPh	PCDD	PCDF
M-unbehandelt	1707	309	5	10
M- H_2O_2	1737	256	n.n.	n.n.
M-Fentons	1437	881	n.n.	n.n.
M- Cl_2	3203	n.n.	n.n.	n.n.
M- HNO_3	1314	386	n.n.	n.n.

Der abschließende Versuch, die Reaktionstemperatur auf 250 °C weiter herabzusenken um Effekte im Niedertemperaturbereich aufzuzeigen, ergab wenig verwertbare Resultate. Festzuhalten ist, daß unterhalb einer gewissen Schwellentemperatur die Bildungsraten unter *de-novo-Bedingungen* sehr schnell vernachlässigbar klein werden. Insbesondere bei weiterer Absenkung der Temperatur auf 200 °C ließen sich die Konzentrationen nicht mehr von den Hintergrundwerten der Proben unterscheiden. Darüber hinaus konnte bereits bei einer Reaktionstemperatur von 250 °C festgestellt werden, daß sich die Effekte der einzelnen Proben nivellierten.

5.4 Untersuchungen an verschiedenen Siebfractionen einer Flugasche einer kommunalen Müllverbrennungsanlage

5.4.1 Charakterisierung der kohlenstoffhaltigen Partikel der Flugasche über deren Verteilung innerhalb einzelner Siebfractionen

Nach den Versuchen, durch eine Vereinfachung des Systems **partikulärer Kohlenstoff-Flugasche** Informationen über wichtige Parameter der *de-novo-Bildung* von chlorierten organischen Spurenstoffen zu bekommen, wird im abschließenden Kapitel nochmals auf die Originalsubstanz zurückgegriffen.

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, liegen die Grenzen dieser Untersuchung darin begründet, daß nur an sogenannten Modellsystemen gearbeitet werden konnte. Eine zerstörungsfreie Isolierung von kohlenstoffreichen Partikeln aus einer Flugasche war nicht möglich. Ein erster Schritt weg vom reinen Modell Flugasche-Aktivkohle setzte eine gewisse Anreicherung von Kohlenstoff aus der Flugaschenmatrix voraus.

Eine Zusammenstellung der Partikelgrößenverteilung der Flugasche sowie deren Kohlenstoffgehalt ist Anhang Tabelle 8.1 zu entnehmen. Unter den Partikeln > 500 µm sind bereits mit bloßem Auge verschiedene kohlenstoffreiche Partikel zu identifizieren. Neben Teilen pyrolysierten Kunststoffs sind faserartige Partikel wahrscheinlich textilen Ursprungs sowie blättchenartige Partikel aus Zeitschriften und Zeitungen zu erkennen. Eine Vielzahl von verschiedenen Flugaschen wurde hinsichtlich ihrer partikulären Zusammensetzung in einer weiteren Abteilung des Forschungszentrums untersucht. Dabei konnten ähnliche Quellen des Kohlenstoffs bestimmt werden¹¹³⁾.

Die bei den Untersuchungen im Modellsystem Flugasche-Aktivkohle gewonnenen Erfahrungen gaben jedoch Anlaß zur Hoffnung, entsprechende Effekte an der Originalsubstanz hinreichend untersuchen zu können. Betrachtet man anstelle der gemahlten und damit homogenisierten Flugasche das Originalmaterial, so fallen bereits mit bloßem Auge Unterschiede zwischen den kohlenstoffhaltigen Partikeln auf. Sowohl Mandl⁶⁸⁾ als auch Birnbaum und Richers¹¹³⁾ hatten sich um eine Charakterisierung von Flugaschen hinsichtlich verschiedener physikalisch-chemischer Parameter bemüht. Zentraler Punkt der Untersuchungen war immer wieder der partikuläre Kohlenstoff und dessen Morphologie sowie physikalisch-chemische Parameter.

Eine gute Möglichkeit zur Anreicherung von Kohlenstoff bietet die Methode der Aufteilung der Gesamtasche in einzelne Siebfractionen. Die nachfolgende Tabelle sowie die dazugehörige Graphik verdeutlichen am Beispiel der untersuchten Flugasche die Verteilung des Kohlenstoffs auf die einzelnen Siebfractionen sowie deren Anteil an der Gesamtmenge.

Tab. 5.4-1: Siebfraktionen der verwendeten Flugasche (Einwaage ca. 95 g, Siebzeit: 60 min; Angaben in Gew.-%)

Siebfraktionen	abs. Anteil [g]	rel. Anteil [%]	C-Gehalt [%]
> 800	0,96	1,04	30,62
800 - 500	2,45	2,65	16,53
500 - 300	6,42	6,94	8,64
300 - 150	20,66	22,35	5,24
150 - 63	25,66	27,76	3,04
63 - 38	35,02	37,88	2,25
38 - 20	1,24	1,34	2,50
< 20	0,04	0,04	2,15
Summe	92,45	100,00	

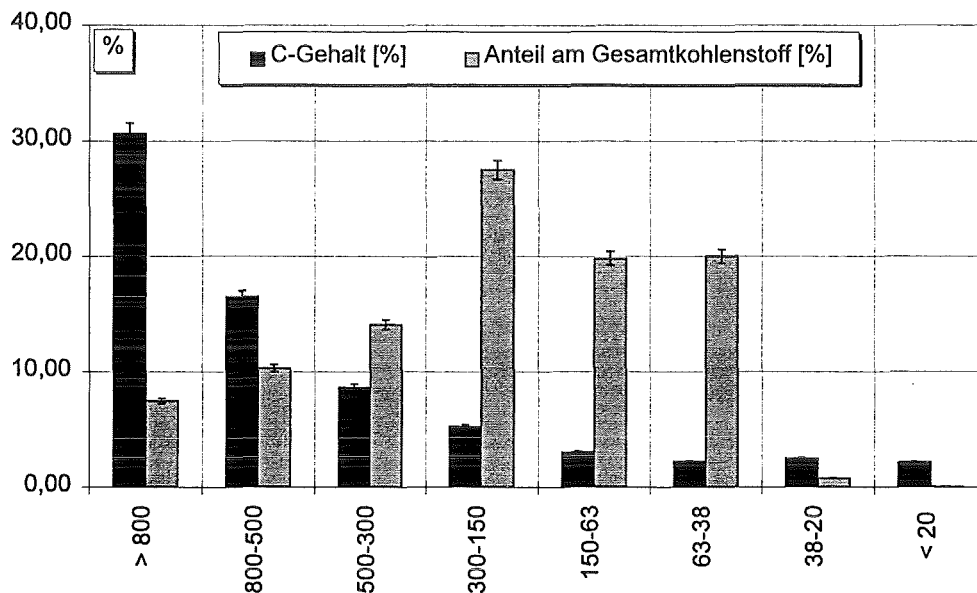


Abb. 5.4-1: Graphische Darstellung des Kohlenstoffgehalts sowie dessen Anteil am Gesamtkohlenstoff der einzelnen Siebfraktionen

Aus der graphischen Darstellung wird deutlich, daß die mittleren Partikelgrößen aufgrund ihres großen Anteils an der Gesamtasche für eine realistische Abschätzung des Bildungspotentials chlorierter Spurenstoffe auf Müllverbrennungsflugaschen eine dominante Rolle einnehmen. Für die weitere Untersuchung wurden folgende Siebfraktionen ausgewählt:

Partikelgrößen	interne Probenbezeichnung	Begründung für die Auswahl
> 800 µm	SF1	höchster Kohlenstoffgehalt
300 - 150 µm	SF4	größter Beitrag am Gesamtkohlenstoff
20 - 38 µm	SF7	kleinere Partikelgrößen sind unter Umständen katalytisch aktiver

Nicht nur der Kohlenstoffgehalt stellt eine der Randbedingungen der *de-novo-Synthese* dar, sondern auch die Verteilung der relevanten Übergangsmetalle - hierbei ist besonders Kupfer (und auch Eisen) zu erwähnen - und die Anwesenheit von Chlorid.

Tab. 5.4-2: Ergebnisse der TRFA-Analysen sowie der ionenchromatographischen Bestimmung an ausgewählten Siebfractionen (Angaben in Gew.-%)

	SF 7 20 - 38 μm	SF 4 150 - 300 μm	SF 1 > 800 μm
Fe	1,60	2,79	1,78
Cl	8,64	4,48	1,80
SO_4^{2-}	8,07	3,66	1,73
Cu	0,16	0,11	0,06
Zn	2,51	2,49	1,52
Pb	1,80	1,12	0,72
Ni	0,05	0,05	0,03
Mn	0,12	0,17	0,05
K	4,43	3,82	2,39
Ca	6,67	10,64	6,65
Ti	0,82	0,79	0,50

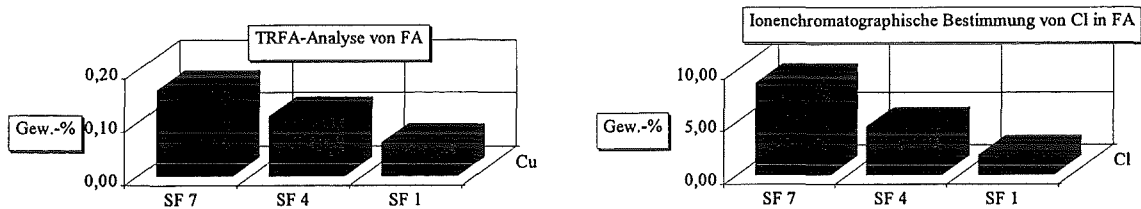


Abb. 5.4-2: Graphische Übersicht der Verteilung der de-novo-relevanten Elemente Kupfer und Chlor (in Form von Chlorid) auf die einzelnen Siebfractionen.

Aus den Abbildungen wird deutlich, daß die Verteilung von Kupfer bzw. Chlorid dem Kohlenstoffanteil der Proben umgekehrt proportional ist. Das Verhältnis Cu/C verringert sich somit in der Reihe SF7 \Rightarrow SF4 \Rightarrow SF1 von 0,07 über 0,02 auf 0,002.

5.4.2 XPS-Untersuchungen zur Elementverteilung und Messung der Bindungsverhältnisse auf der Oberfläche des partikulären Kohlenstoffs einer Müllverbrennungsflugasche

Für die XPS-Untersuchungen an Kohlepartikeln der verwendeten Flugasche wurden unter einem Lichtmikroskop verschiedene kohlenstoffreiche Partikel aussortiert. Um einen möglichst guten Überblick über die Elementverteilung zu bekommen, kamen morphologisch stark unterschiedliche Partikel zur Untersuchung. Im folgenden nun eine Auflistung der einzelnen Proben:

Probe 1: Ungesiebte Flugasche wurde einer thermischen Behandlung (300 °C, 2 h) unterzogen. Ein faseriger, lockerer Partikel mit einer Größe von ca. 0,5 mm³ wurde für die Probenpräparation ausgewählt.

Bei den folgenden Partikeln handelt es sich um Proben aus der Originalflugasche:

Probe 2: Kompakte, holzkohleähnliche Partikel der Siebfraction (SF) > 800 µm.

Probe 3: Kompakte, holzkohleähnliche Partikel der 800 µm < SF < 500 µm.

Probe 4: Flache, sehr harte "Blättchen" der 800 µm < SF < 500 µm mit teilweise matrixbedingten Anhaftungen.

Tab. 5.4-3: Elementverteilung der XPS-Messungen an Flugascheproben (Zuordnung der einzelnen Proben siehe Text)

Element	BE [eV]	Probe 1 [at-%]	Probe 2 [at-%]	Probe 3 [at-%]	Probe 4 [at-%]
C (2s)	284,3	93,5	93,4	85,6	69,7
O (1s)	531,5	2,7	2,2	7,9	18,2
O (1s)	533,4	3,5	3,7	2,8	-
Si (2p)	101,5	0,2	0,1	0,1	3,1
Cl (2p)	198,4	-	0,2	0,6	1,1
Cl (2p)	200,2	0,1	0,1	0,1	0,2
Ca (2p)	347,6	-	0,3	1,1	0,6
P (2p)	133,4	-	-	0,6	-
Na (1s)	1072,0	-	-	0,2	-
Mg (2p)	50,6	-	-	0,3	-
N (1s)	398,2	-	-	0,3	-
N (1s)	400,4	-	-	0,4	-
Al (2p)	74,7	-	-	-	4,2
Zn (2p)		-	-	-	0,3

Im Vergleich zu den Untersuchungen an Aktivkohlen (Abschnitt 5.3.3) sind folgende Unterschiede festzustellen:

- (i) Neben Kohlenstoff, Sauerstoff und Chlor spielen zunehmend anorganische Bestandteile, die sich in direkter Umgebung des Kohlenstoffs befinden, eine Rolle.

- (ii) Die Silizium-Anteile der Proben 1 - 3 sind vergleichbar mit denen der Aktivkohleproben und könnten durch Verunreinigung mit Siliconöl erklärt werden. Die BE von 101,5 eV stimmt sehr gut mit den bereits erwähnten Ergebnissen und den Tabellenwerten für organisch gebundenes Silizium überein. Probe 4 hingegen liefert eine BE von 102,4 eV, was auf Silizium in oxidischer Umgebung hindeutet.
- (iii) Die Anteile an Sauerstoff in den einzelnen Proben steigen proportional zum Anteil an Si, Al, Ca, Mg und P an. Eine Separierung der Anteile und damit eine Berechnung des an Kohlenstoff gebundenen Sauerstoffs in Analogie zu den Aktivkohleproben ist nicht möglich. Bei der Probe 4 beispielsweise wird die ganze Komplexität deutlich. Einerseits kann der O1s-Peak mit einem Gaußfit hinreichend genau angenähert werden. Der Peak bei einer BE von 531,8 eV würde allerdings eine Halbwertsbreite von 2,6 eV aufweisen. Andererseits ist auch eine mathematische Annäherung durch zwei asymmetrische Gauß-Lorentz-Funktionen und eine Gaußfunktion mit BE von 530,9 eV, 532,0 eV und 533,1 eV möglich. Diese Lösung sollte den komplexeren Bindungsverhältnissen in diesem System Rechnung tragen.
- (iv) Die BE des Kohlenstoff C1s-Signals entspricht den bei den Aktivkohlen gemessenen Werten und kann anhand entsprechender Tabellenwerke einer graphitischen Struktur zugeordnet werden.
- (v) Der Chlorpeak weist mit Ausnahme der Probe 1 (thermisch behandelt) zwei Anteile mit BE von 198,4 und 200,2 eV auf. Der höherenergetische Anteil kann mittels Tabellenwerken organisch gebundenem Chlor zugeordnet werden. Der niederenergetische Anteil korreliert von der BE her mit einer Vielzahl an Alkalichloriden wie z.B. LiCl, NaCl und KCl. Neben Natrium und Magnesium bei Probe 3 konnte bei den Proben 2 und 4 lediglich Calcium in relevanten Mengen identifiziert werden. Für die entsprechenden -Chloride sind jedoch keine Tabellenwerte erhältlich. Davon ausgehend, daß die BE von MgCl₂ und CaCl₂ ähnliche Werte wie die der Alkalichloride aufweisen, kann Chlor auch an Mg bzw. Ca gebunden vorliegen. Übergangsmetallchloride weisen weitaus höhere BE auf und können darüber hinaus aufgrund ihrer Abwesenheit im entsprechenden at.-%-Bereich des Cl2p-Peaks ausgeschlossen werden.
- (vi) Bei den Elementen der Flugaschenmatrix konnte neben verschiedenen Hauptgruppenelementen lediglich Zink als Nebengruppenelement detektiert werden. Die Nachweisgrenze der semiquantitativen Bestimmung liegt elementabhängig bei ca. 0,02 - 0,2 at.-%. Darüber hinaus liefert die XPS-Messung nur dann repräsentative Ergebnisse, wenn die Probe selbst repräsentativ ist. Im Fall der Untersuchungen an Aktivkohlen kann dies sicherlich angenommen werden. Bei den Flugaschepartikeln hingegen muß sicherlich von der Vorstellung einer repräsentativen Probe Abstand genommen werden. Außerdem wurde durch die Probenpräparation versucht, Bruchstücke aus dem Inneren der Partikel für die Messung zugänglich zu machen. Übergangsmetallelemente befinden sich vorwiegend auf der Außenseite der verwendeten Partikel, was auch rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (REM-EDS) beweisen.

Vollanalysen der einzelnen Siebfraktionen (in Form einer TRFA-Analyse, nach Königswasseraufschluß¹¹⁴) zeigen die Anwesenheit verschiedener relevanter Übergangsmetalle auf (Cu, Fe, Cr, Mn), die jedoch im Konzentrationsbereich < 0,1 % auf die gesamte Siebfraktion bezogen, vorliegen.

Die nachfolgende Abbildung zeigt - ohne jegliche Korrekturen - die Intensitätsverhältnisse einzelner Elemente der gemessenen Proben auf. Der besseren Übersichtlichkeit halber wurde auf die Darstellung des (intensivsten) Kohlenstoff-C1s-Signals verzichtet.

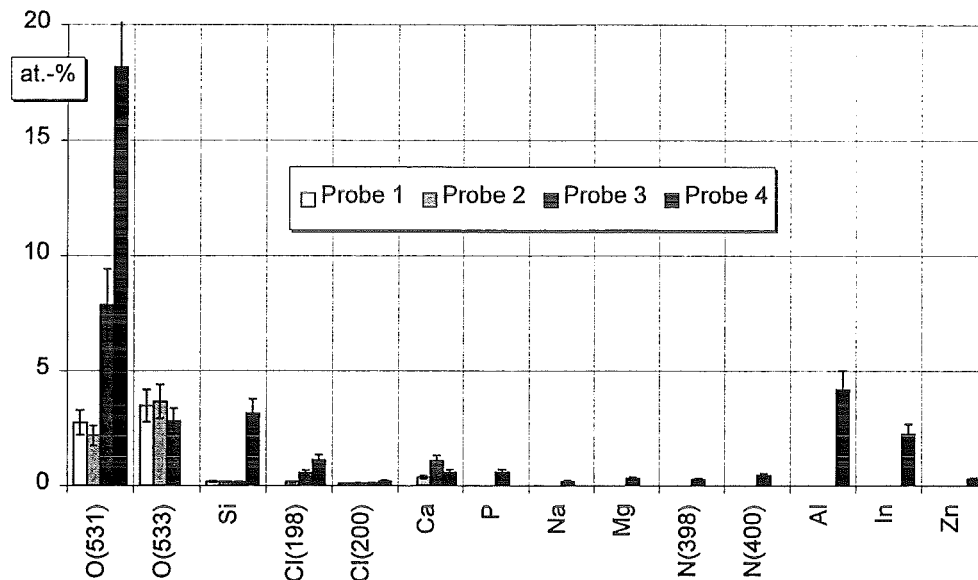


Abb. 5.4-3: Atom-Gew.-% der gemessenen Elemente aus den XPS-Spektren

5.4.3 Thermische Experimente an Siebfraktionen von Flugasche

Um möglichst keinerlei Veränderungen am Ausgangsmaterial vornehmen zu müssen, wurden die Siebfraktionen hinsichtlich ihres bereits vorhandenen Potentials an chlorierten Verbindungen untersucht. Anschließend wurden die einzelnen Proben einer thermischen Behandlung bei 300 °C über 2 h unterzogen und erneut auf die nun gebildeten Spurenstoffe hin untersucht. Einem Aliquot der unbehandelten Proben wurde $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (Erhöhung des Kupferanteils auf ca. 9 Gew.-% Cu in der Mischung) in Form eines Gemenges zugesetzt. Durch die analog durchgeführte thermische Behandlung der Proben sollten Rückschlüsse auf das Gesamtbildungspotential der jeweiligen Siebfraktion ermöglicht gemacht.

Die Proben wurden den bereits beschriebenen analytischen Untersuchungen unterzogen. Neben der Bestimmung der Einzelkomponenten sollten die ROX-Werte (in $\mu\text{g/g}$) als Summenparameter schnell Auskunft über die Effizienz des Chloridtransfers geben. Diese Werte sind direkt korrelierbar mit den Einzelanalysen der Aschen, geben jedoch lediglich Auskunft über die partikelgebundenen Anteile während der thermischen Behandlung.

	unbehandelt		300 °C-2 h		300 °C-2 h + CuCl ₂
SF1 > 800 µm	661	→	437(↓)	→	14280(↑↑↑)
SF4 150 - 300 µm	221	→	586(↑)	→	899(↑)
SF7 20 - 38 µm	363	→	2192(↑↑)	→	352(↓↓)

Die Ergebnisse lassen sich wie folgt interpretieren:

- (i) Die relativen Verhältnisse der **unbehandelten** Proben sind korrelierbar mit den Kohlenstoffgehalten. Je höher der Kohlenstoffgehalt, desto ausgeprägter sind die adsorptiven Eigenschaften und damit der Anteil an ausgetragenen Verbindungen aus der Müllverbrennungsanlage.
- (ii) Die **thermisch behandelten** Ausgangsproben weisen keine einheitliche Zunahme an chlorierten Substanzen auf der Asche auf. Einerseits kann dies bedeuten, daß der fehlende Anteil an flüchtigen Verbindungen zu Mißinterpretationen führt. Andererseits zeigt der partikelgebundene Anteil an chlorierten Verbindungen einen, dem Kohlenstoffgehalt umgekehrt proportionalen Effekt. Je höher der Kohlenstoffanteil, desto weniger stark ausgeprägt findet eine Neubildung an Organochlorverbindungen statt. Eine Ursache hierfür kann der Gehalt an Kupfer und/oder Chlorid sein, die in diesem System die limitierenden Komponenten sind.
- (iii) Um weder Kupfer noch Chlorid als limitierende Komponente im System zu haben, wurde der Mischung Kupferchlorid zugesetzt. Nach der thermischen Behandlung der Proben korrelierte das Bildungspotential wieder mit dem Gehalt an Kohlenstoff.

Diese qualitativen Aussagen sollten nun durch die Einzelanalysen untermauert werden, deren Resultate nachfolgend aufgelistet sind. Um die Ergebnisse untereinander vergleichen zu können, wurden die Werte auf einen theoretischen Kohlenstoffgehalt von 4 % normiert.

Tab. 5.4-4: Konzentrationen der Substanzklassen (Summe der partikelgebundenen Anteile in ng/g)

Σ partikelgeb. SF1	PCIBz	PCIPh	PCDD	PCDF
unbehandelt	291	199	17	9
300 °C-2h	945	324	35	90
300 °C-2h + CuCl ₂	7857	778	1384	5419

Σ partikelgeb. SF4	PCIBz	PCIPh	PCDD	PCDF
unbehandelt	838	785	142	100
300 °C-2h	11148	2134	1528	3313
300 °C-2h + CuCl ₂	3013	261	295	3369

Σ partikelgeb. SF7	PCIBz	PCIPh	PCDD	PCDF
unbehandelt	3714	2914	2286	1778
300 °C-2h	12368	6353	14023	23149
300 °C-2h + CuCl ₂	5702	597	1810	4387

Nach der Normierung auf den Kohlenstoffgehalt der Siebfraktionen, können folgende Befunde festgehalten werden:

- (i) Je kleiner die Partikelgröße des Ausgangsmaterials, desto größer sind die gebildeten Mengen an chlorierten Verbindungen. Dies bestätigt die bereits geäußerte Vermutung, daß die Reaktivität in Abhängigkeit zu den Partikelgrößen und dadurch zur Cu[II]-Konzentration steht.
- (ii) Während die Maxima der bei der thermischen Behandlung der Ausgangsproben gebildeten Mengen an Organochlorverbindungen bei den Siebfraktionen SF4 und SF7 zu beobachten sind, kann das Maximum der Probe SF1 erst nach der Dotierung mit Kupferchlorid beobachtet werden. Dies deutet sehr stark darauf hin, daß der Kohlenstoffgehalt einer Probe kein eindeutiges Kriterium für die Bewertung des Bildungspotential chlorierter Substanzen darstellt. Im Fall der "SF1-Probe" scheint die limitierende Komponente der Gehalt an Kupfer und/oder Chlorid bzw. das Verhältnis von Kohlenstoff zu Kupfer und/oder Chlorid zu sein.
Eine Zugabe von Kupferchlorid zu den restlichen Proben bewirkt - gegenüber der undotierten Probe - eine Reduzierung der Mengen an chlorierten Verbindungen. Dies kann dahingehend interpretiert werden, daß entweder die Kohlenstoffoxidation beschleunigt wird, was eine Verschiebung in Richtung CO₂/CO-Bildung darstellt. Darüber hinaus können bereits gebildete chlorierte Spurenstoffe unter der Einwirkung von Kupfer katalytisch dechloriert bzw. zerstört werden. Letztendlich ist auch noch denkbar, daß die gebildeten Substanzen flüchtig genug sind, um abgasseitig und nicht partikelgebunden detektiert zu werden.
- (iii) Bemerkenswert sind weiterhin die Verhältnisse von PCDF zu PCDD. Vergleicht man die Quotienten der jeweils gebildeten Summen, so kann eine Erhöhung gegenüber der Ausgangsprobe mit Werten < 1 über die thermisch behandelte Ausgangsprobe mit Werten um 2 bis hin zur mit Kupferchlorid dotierten und thermisch behandelten Probe mit Werten zwischen 2 - 11 festgestellt werden.
Diese zunehmende Dominanz der Furanbildung gegenüber der Dioxinbildung konnte bereits bei den zuvor untersuchten Flugasche-Aktivkohle-Mischungen beobachtet werden. Nachdem PCDFs nicht aus Chlorphenolen (die im übrigen bei sämtlichen thermischen Experimenten in sehr geringen Mengen gebildet wurden) gebildet werden können, spricht die Dominanz der PCDFs gegenüber den PCDDs für die Theorie, daß bereits vorgebildete Strukturen auf dem makromolekularen Kohlenstoff zu finden sind. Die thermodynamische Stabilität dieser Verbindungen stellt sicher, daß diese nicht vollständig oxidiert werden und somit der Analytik zugänglich sind.

Die Darstellung der Gesamtsummen an gebildeten chlorierten Substanzen ist in der folgenden Tabelle aufgelistet.

Tab. 5.4-5: Konzentrationen der Substanzklassen (Gesamtsumme in ng/g)

Σ gesamt SF1	PCIBz	PCIPh	PCDD	PCDF
unbehandelt	291	199	17	9
300 °C-2h	984	331	35	90
300 °C-2h + CuCl ₂	24737	778	7219	38631

Σ gesamt SF4	PCIBz	PCIPh	PCDD	PCDF
unbehandelt	838	785	142	100
300 °C-2h	19758	2172	1528	3313
300 °C-2h + CuCl ₂	34793	261	1540	7395

Σ gesamt SF7	PCIBz	PCIPh	PCDD	PCDF
unbehandelt	3714	2914	2286	1778
300 °C-2h	90530	6453	14023	23149
300 °C-2h + CuCl ₂	108581	597	7195	71851

Über die Anmerkungen zu den partikelgebundenen Anteilen hinaus ist Folgendes festzustellen:

- (i) Bezüglich der dargestellten Einflüsse des Kupferchlorids auf die Bildungsrate ist festzustellen, daß die Anteile an flüchtigen Verbindungen sehr stark ansteigen. Dies ist unter anderem deshalb sehr erstaunlich, da Kupferchlorid die Produktverteilung in Richtung der hochchlorierten Verbindungen verschiebt. Diese Verbindungen sind jedoch prinzipiell aufgrund ihres verringerten Dampfdruckes weniger flüchtig als die entsprechenden Substanzen niedrigeren Chlorierungsgrades.

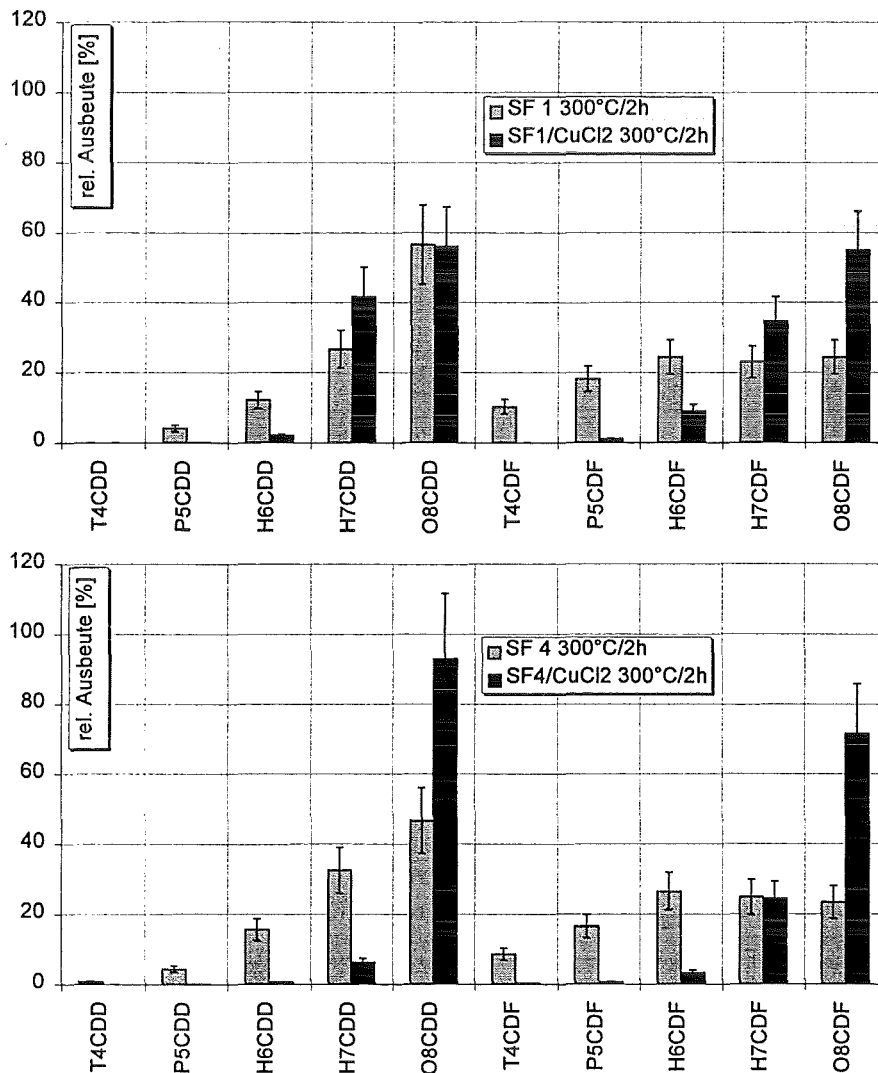
Eine Erklärungsmöglichkeit wäre einerseits, daß Kupferchlorid die Adsorptionseigenschaften des Kohlenstoffs nachhaltig beeinflusst. Durch eine Absenkung der adsorptiven Eigenschaften - beispielsweise durch eine Belegung entsprechender Stellen der Oberfläche durch Kupfer[II]verbindungen - würden bereits gebildete chlorierte Spurenstoffe dem Reaktionsmedium Flugasche entzogen. Dadurch würden Weiterreaktion auf der Flugasche verhindert werden und es käme zu einer abgasseitigen Anreicherung speziell der hochchlorierten Verbindungen. Unter "CuCl₂-freien" Reaktionsbedingungen wären diese Verbindungen den Weiterreaktionen auf der Flugasche ausgesetzt, wodurch Dechlorierungsprodukte zu erklären sind.

Andererseits könnte die weitaus heftigere Reaktion des Kohlenstoffs in Anwesenheit von Kupferchlorid die Kohlenstoffoberfläche derart modifizieren, daß entweder die chlorierten Verbindungen schneller abgespalten werden oder eine Reduktion der Kohlenstoffoberfläche Auswirkungen auf dessen Absorptionsverhalten hat.

Im Rahmen dieser Dissertation kann dieser Sachverhalt leider nicht mehr geklärt werden. Die Möglichkeit, durch eine intelligente Versuchsführung weitere Informationen über die aufgezeigten Zusammenhänge zu bekommen, wird als durchaus erstrebenswert erachtet.

- (ii) Beim Vergleich der Ergebnisse der thermischen Behandlungen mit und ohne Kupferchlorid fällt auf, daß sich das Verhältnis PCDF/PCDD bei der Anwesenheit von Kupferchlorid deutlich zugunsten der PCDFs verschiebt. Parallel dazu reduzieren sich die gebildeten Mengen an Chlorphenolen, so daß bei den PCDD durchaus eine Bildung über makromolekularer Kohlenstoff \Rightarrow Chlorphenole \Rightarrow PCDD diskutiert werden kann.

Deutlich wird der zu höheren Chlorierungsstufen dirigierende Einfluß von Kupferchlorid beim Vergleich der Bildung der PCDF. In den Diagrammen sind die relativen Ausbeuten der tetra- bis octachlorierten Verbindungen aufgeführt.



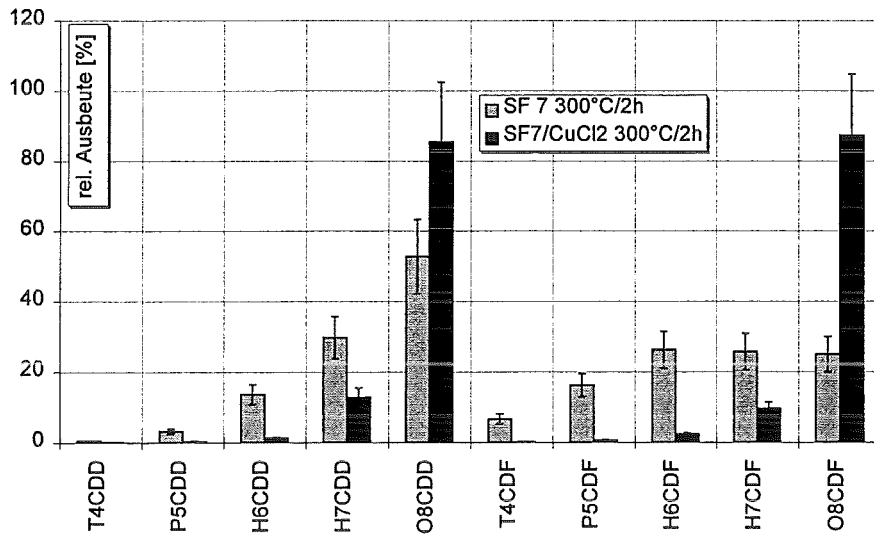
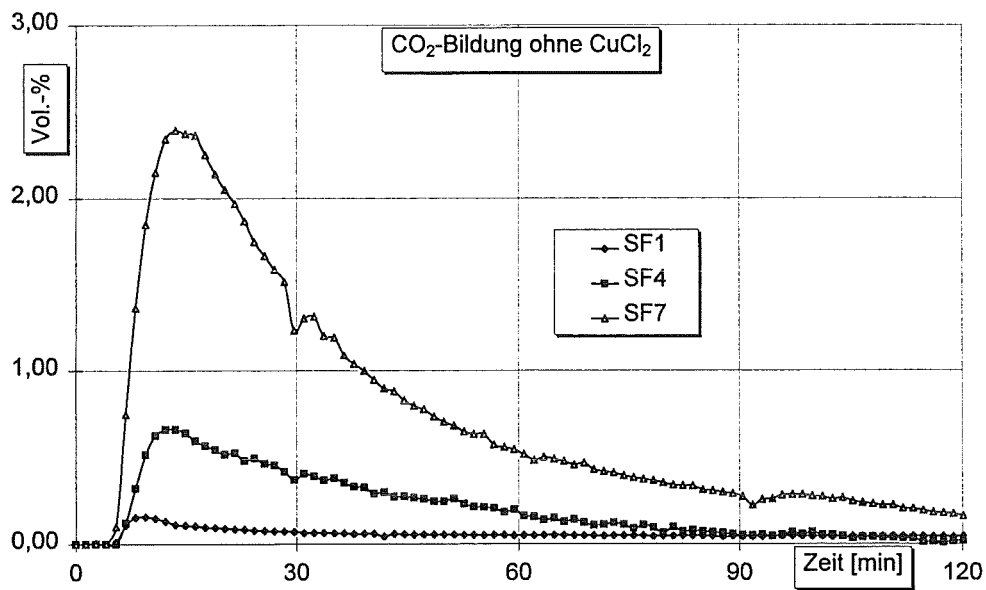


Abb. 5.4-4: Vergleich der relativen Ausbeuten [%] der verschiedenen PCDF-Chlorierungsstufen einzelner Siebfractionen nach thermischer Behandlung bei 300 °C, 2 h



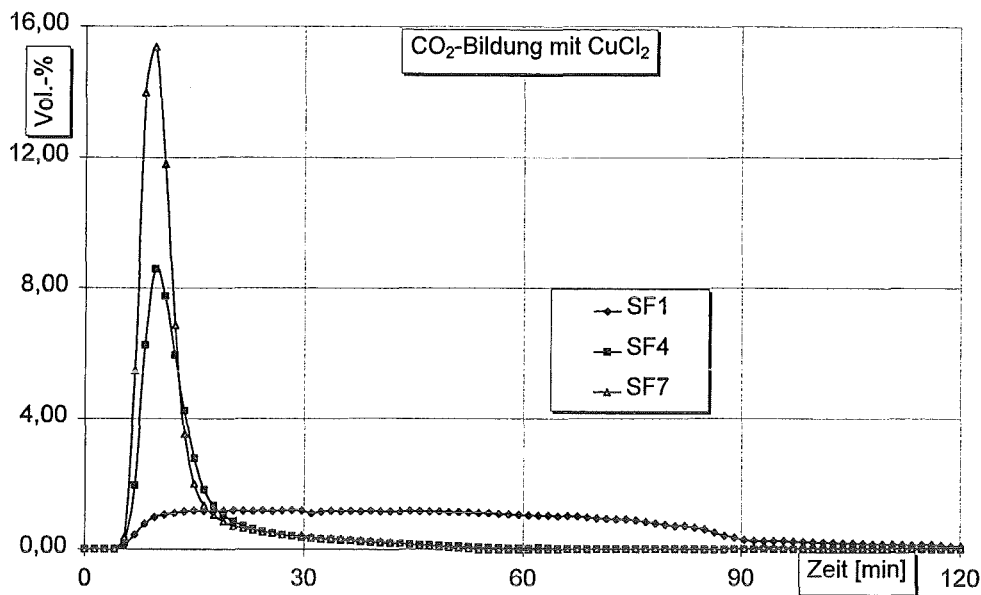
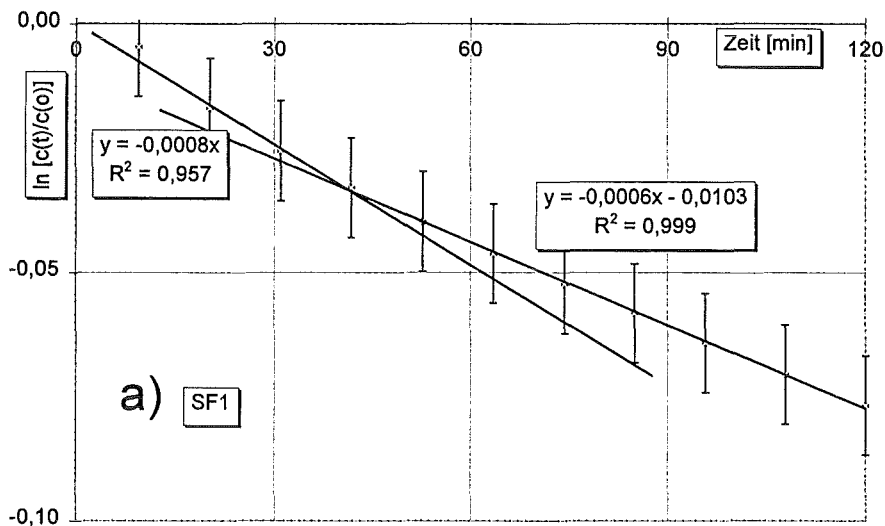
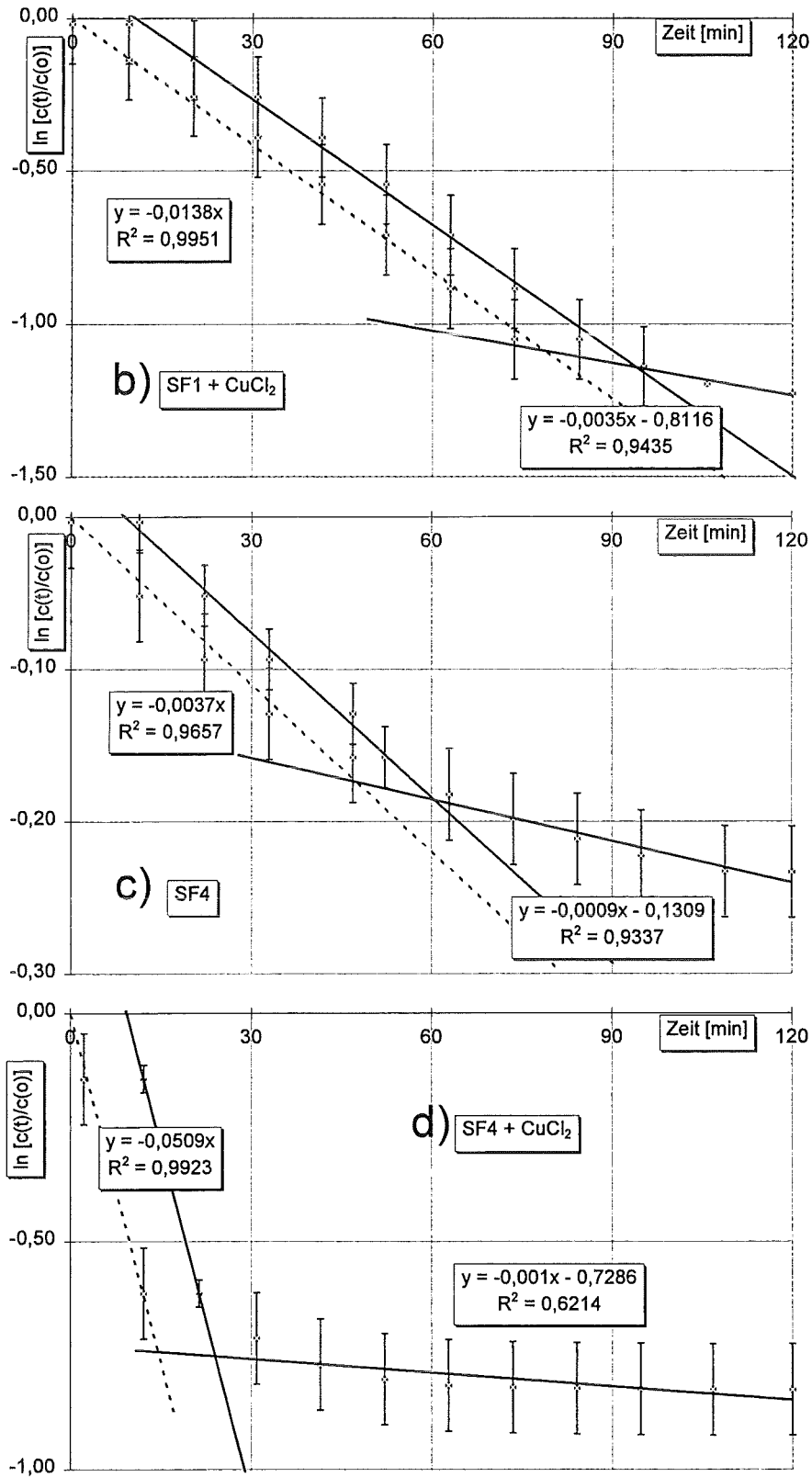


Abb. 5.4-5: Kohlenstoffabbau der Siebfractionen während der thermischen Behandlung bei 300 °C (oben: ohne CuCl_2 ; unten: mit CuCl_2)

Im Gegensatz zu den Aktivkohle-Flugasche-Mischungen zeigt die Kohlenstoffoxidation in den Siebfractionen der Originalflugasche einen gut vergleichbaren Verlauf. Der Unterschied zwischen der Originalprobe und der mit CuCl_2 -versetzten Probe besteht darin, daß die Reaktionsgeschwindigkeit bei Anwesenheit von Kupfer dramatisch zunimmt. Dies gilt insbesondere für die Fractionen SF4 und SF7, während die Siebfraction mit dem höchsten Gehalt an Kohlenstoff (SF1) in ihrem zeitlichen Verlauf wenig Unterschiede zwischen den beiden Proben aufweist.





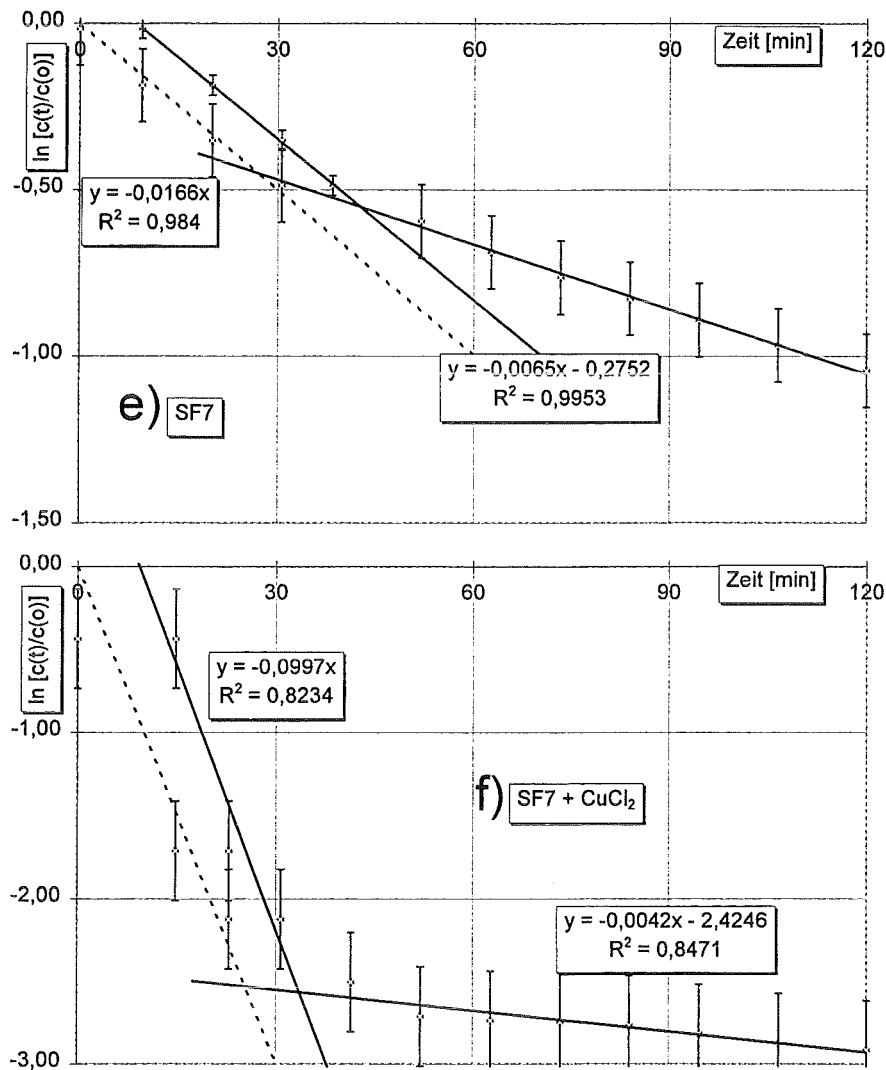


Abb. 5.4-6: Kinetische Auswertung der Kohlenstoffoxidation in Form von $\ln [C(t)/C(o)]$ -Zeit-Diagrammen
 a) SF1, 300 °C, 2 h; b) SF1 + CuCl₂, 300 °C, 2 h; c) SF7, 300 °C, 2 h; d) SF7 + CuCl₂, 300 °C, 2 h;
 e) SF4, 300 °C, 2 h; f) SF4 + CuCl₂, 300 °C, 2 h;

Die Meßpunkte können durch zwei Geradengleichungen angepaßt werden. Die Originalsiefbraktionen zeigen dabei bis ca. 50 - 60 min Reaktionszeit eine schnellere Reaktion 1. Ordnung, gefolgt von einer langsameren Reaktion 1. Ordnung.

Bei den Proben, denen Kupfer in Form von Kupfer[II]chlorid zugesetzt wurde, wird je nach Probe eine Kombination aus einer deutlich schnelleren Startreaktion gefolgt von einer langsameren Folgereaktion beobachtet.

Tab. 5.4-6: Berechnete Geschwindigkeitskonstanten des Kohlenstoffabbaus einzelner Siebfraktionen

	ohne CuCl ₂		mit CuCl ₂	
	k_1 [min ⁻¹]	k_2 [min ⁻¹]	k_1 [min ⁻¹]	k_2 [min ⁻¹]
SF7	$16.6 \cdot 10^{-3}$	$65.0 \cdot 10^{-4}$	$10.0 \cdot 10^{-2}$	$4.2 \cdot 10^{-3}$
SF4	$3.7 \cdot 10^{-3}$	$9.0 \cdot 10^{-4}$	$5.9 \cdot 10^{-2}$	$1.0 \cdot 10^{-3}$
SF1	$0.8 \cdot 10^{-3}$	$6.0 \cdot 10^{-4}$	$1.4 \cdot 10^{-2}$	$3.5 \cdot 10^{-3}$

6 Bewertung und Ausblick

Im Rahmen dieser Dissertation konnte ein Zusammenhang zwischen Strukturelementen der eingesetzten Aktivkohlen und deren Bildungspotential während der thermischen Behandlung unter *de-novo-Bedingungen* aufgezeigt werden.

Die Bearbeitung des Themengebiets der Niedertemperaturoxidation sowie der oberflächenstrukturellen Charakterisierung von Aktivkohlen in Verbindung mit der mechanistisch noch nicht vollständig geklärten Schadstoffbildung auf Müllverbrennungsflugaschen konnte weitere Erkenntnisse bezüglich der *de-novo-Synthese* liefern.

Es wurden verschiedene Methoden zur Charakterisierung der Oberflächenkomplexe von Aktivkohlen entwickelt und angewandt. Die Aktivierungsphase bzw. die Nachbehandlung von Aktivkohlen zeigte direkte Auswirkungen auf die Oberflächenstrukturen und damit auch auf die Bildungsraten chlorierter Spurenstoffe. Während die Konzentration der Oberflächenoxide Einfluß auf die gebildeten Mengen an Spurenstoffen hat, scheinen strukturelle Unterschiede der Oberflächenoxide Homologen- und Isomerenmuster zu beeinflussen.

Da es in der Natur wissenschaftlicher Arbeiten liegt, durch die Bearbeitung einer Fragestellung eine Vielzahl weiterer Fragen aufzuwerfen, soll in diesem abschließenden Abschnitt auf potentielle Folgeprojekte eingegangen werden.

Wenn man das System Flugasche-Aktivkohle (oder allgemeiner: Flugasche-Kohlenstoff) im Rahmen dieser Aufgabenstellung weiter untersuchen möchte, erscheint es sinnvoll, die relevanten funktionellen Gruppen auf kohlenstoffhaltigen Materialien im einzelnen zu charakterisieren. Diese Thematik war für die Fragestellung der vorliegenden Arbeit zu speziell und innerhalb des zeitlichen Rahmens dadurch nicht zu bewältigen. Wie jedoch die Unterschiede zwischen den gasphasenaktivierten und den chemisch aktivierten bzw. den modifizierten Aktivkohlen zeigten, liegt die Vermutung nahe, daß die beobachteten Unterschiede der Bildung unterschiedlicher Isomeren letztendlich mit den verschiedenen funktionellen Gruppen korrelieren. Nachdem versucht wurde, eine Methodensammlung für die Untersuchung zusammenzustellen und möglichst eine Vielzahl unterschiedlicher Aktivkohlen zu untersuchen, würde eine weiterführende Arbeit sich stärker an der chemischen Struktur einzelner Proben orientieren. Als Untersuchungsmethoden für eine spezifische Analytik der funktionellen Gruppen kämen einerseits spektroskopische Methoden und andererseits "klassische", naßchemische Analysemethoden in Frage.

Sollte der Einfluß der verschiedenen funktionellen Gruppen auf die Bildungsraten chlorierter organischer Spurenstoffe Erfolg versprechen, wäre der Einsatz weiterer Modellsubstanzen denkbar. Aktivkohle selbst stellt letztendlich eine Modellsubstanz dar, bei deren Charakterisierung man jedoch an gewisse Grenzen stößt. Der Einsatz verschiedener Modellsubstanzen wurde bereits im Einführungsteil erwähnt. Neben den unchlorierten Dibenzodioxinen und -furanen sind Anthraquinonderivate²¹⁾, Diphenylether³⁶⁾, Polystyrol sowie Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe¹¹⁵⁾ eingesetzt worden. Darüber hinaus sollten jedoch Makromoleküle zum Einsatz kommen, die eine hinreichende Charakterisierung eindeutig ermöglichen und die hinsichtlich ihrer funktionellen Gruppen eine große Varianz aufweisen.

Ein weiterer Ansatz orientiert sich stärker an den Originalmaterialien der Flugstäube. Während dieser Arbeit ein einziger Flugstaub zugrunde lag, erscheint es durchaus sinnvoll, detaillierte Untersuchungen an verschiedenen Proben durchzuführen. Insbesondere die Untersuchungen an verschiedenen Siebfraktionen könnten im Hinblick auf die tatsächlichen Verhältnisse in Müllverbrennungsanlagen einen Informationsgewinn bedeuten. Neben Kohlenstoff sind hierbei immer auch noch mineralische Komponenten sowie die Verteilung der relevanten Übergangsmetalle von Interesse.

Neuere Arbeiten, die sich mit mechanistischen Aspekten der PCDD/F-Bildung beschäftigen³⁰⁾, bedienen sich der Möglichkeit, isotonenmarkiertes Ausgangsmaterial zu verwenden. Hierbei bietet sich insbesondere ¹³C-markierter Kohlenstoff an. Eine Mischung von markiertem und nicht markiertem Ausgangsmaterial führt bei einer thermischen Behandlung zur Bildung vollständig markierter bzw. nicht vollständig markierter Produkte. Dies deutet bereits sehr stark auf einen Mechanismus hin, der die Produkte direkt auf das Edukt makromolekularer Kohlenstoff zurückführt. Daneben sollte die Bildung gemischtmarkierter Verbindungen¹¹⁶⁾ eingehender untersucht werden.

- 1 Olie K., Vermeulen P. L., Hutzinger O.: Chlorodibenzo-p-dioxins and chlorodibenzo-p-furans are trace components of fly ash and flue gas of some municipal waste incinerators in the Netherlands. *Chemosphere* **8** (1977) 455 - 459
- 2 Heindl A., Hutzinger O.: Search for industrial sources of PCDD/F. I. Approaches in the Federal Republic of Germany. *Chemosphere* **15** (1986) 2001 - 2002
- 3 Hagenmaier H., Brunner H.: Belastung der Umwelt mit Dioxinen - Versuch einer Wichtung der verschiedenen Eintragsquellen. *VGB-Kraftwerktechnik* **71** (1991) 860 - 864
- 4 Bröker G., Bruckmann P., Gliwa H.: Emissionen von chlorierten Dioxinen und Furanen. *Staub-Reinhaltung der Luft* **54** (1994) 87 - 90
- 5 Hofmann U., Ohlerich G.: Oberflächenchemie des Kohlenstoffs. *Angew. Chem.* **62** (1950) 16 - 21
- 6 Safe S.: PCBs, PCDDs, PCDFs and related compounds: Environmental and mechanistic considerations which support the development of Toxic Equivalency Factors (TEFs). *Crit. Rev. Toxicol.* **21** (1990) 51 - 88
- 7 Öberg T., Bergström J.: Hexachlorobenzene as an indicator of dioxin production from combustion. *Environ. Sci. Technol.* **26** (1985) 1081 - 1086
- 8 17. BImSchV, BGBL. I S. 2545, ber.: S. 2832
- 9 Dransfeld P.: Mechanismen der Dioxinbildung und -zerstörung. Vortrag anlässlich des VDI-Seminars "Dioxin und NO_x-Minimierungstechniken". Düsseldorf 03. - 04.06.1991
- 10 Addink R.: Mechanisms of formation and destruction of PCDD/F in heterogenous systems. Ph.D Thesis, University of Amsterdam, NL (1995)
- 11 Vogg H., Stieglitz L.: Thermal behavior of PCDD/F in fly ash from municipal incinerators. *Chemosphere* **15** (1986) 1373 - 1378
- 12 Stieglitz L., Vogg H., Zwick G., Beck J., Bautz H.: On the formation of organohalogen compounds from particulate carbon on fly ash. *Chemosphere* **23** (1991) 1255 - 1264
- 13 Schwarz G.: Bildung und Verhalten von organischen Spurenstoffen auf Flugaschen der Müllverbrennung. Dissertation 1991, Universität Heidelberg.
- 14 Heinbuch D., Stieglitz L.: Formation of brominated compounds on fly ash. *Organohalogen compounds* **8** (1992) 257 - 260
- 15 Bansal S. R., Nonhebel D. C., Mancilla J. M.: Reactions of copper[II]halides with aromatic compounds - IX. *Tetrahedron* **29** (1973) 993 - 999
- 16 Stieglitz L., Eichberger M., Schleihauf J., Beck J., Zwick G., Will R.: The oxidative degradation of carbon and its role in the *de-novo-synthesis* of organohalogen compounds in fly ash. *Chemosphere* **27** (1993) 343 - 350
- 17 Stieglitz L., Zwick G., Beck J., Roth W., Vogg H.: On the *de-novo-synthesis* of PCDD/F on fly ash of municipal waste incinerators. *Chemosphere* **18** (1989) 1219 - 1226
- 18 Addink R., van Bavel B., Visser R., Wever H., Slot P., Olie K.: Surface catalysed formation of PCDD/F during municipal waste incineration. *Chemosphere* **20** (1990) 1929 - 1934
- 19 Stieglitz L., Zwick G., Beck J., Bautz H., Roth W.: The role of the particulate carbon in the *de-novo-synthesis* of PCDD/F in fly ash. *Chemosphere* **20** (1990) 1953 - 1958
- 20 Altwicker E. R., Milligan M. S.: Formation of dioxins: competing rates between chemically similar precursors and the *de-novo-reactions*. *Chemosphere* **27** (1993) 301 - 307
- 21 Addink R., Bakker W. C. M., Olie K.: Influence of H₂O and HCl on the formation of PCDD/F in a carbon/fly ash mixture. *Organohalogen Compounds* **8** (1993) 205 - 208
- 22 Schoonenboom M. H., Smith P. N., Olie K.: Alumina as a model support in the formation and dechlorination of PCDD/F. *Chemosphere* **25** (1992) 1897 - 1906
- 23 Milligan M. S., Altwicker E. R.: Low-temperature carbon vaporization from MSW fly ash - Implications to the *de-novo-synthesis* of PCDD/F. 2nd International Workshop on Ecological Physical Chemistry, May 25 - 30 (1992) 304, Milano
- 24 Milligan M. S., Altwicker E. R.: The catalytic gasification of carbon in incinerator fly ash. *Carbon* **31** (1993) 977 - 986
- 25 Milligan M. S., Altwicker E. R.: The relationship between *de-novo-synthesis* of PCDD/F and the low-temperature carbon gasification in fly ash. *Environ. Sci. Technol.* **27** (1993) 1595 - 1601
- 26 Luijk R., Dorland C., Kapteijn F., Govers H. A. J.: The formation of PCDDs and PCDFs in the catalyzed combustion of carbon: implications for coal combustion. *Fuel* **72** (1993) 343 - 347
- 27 Luijk R., Akkerman D. M., Slot P., Olie K., Kapteijn F.: Mechanism of formation of PCDD/F in the catalyzed combustion of carbon. *Environ. Sci. Technol.* **28** (1994) 312 - 321

- 28 Kapteijn F., Luijk R., Akkerman D., Govers H. A. J.: Isolation of organic molecules by oxidative treatment of carbon. 21st Biennial Conference on Carbon. June 13 - 18 (1993) 507 - 508
- 29 Ismail I. M. K., Walker jr. P. L.: Detection of low temperature carbon gasification using DSC and TGA. Carbon 27 (1989) 549 - 559
- 30 Milligan M. S., Altwicker E. R.: Mechanistic aspects of the *de-novo-synthesis* of PCDD/F in fly ash from experiments using isotopically labeled reagents. Environ. Sci. Technol. 29 (1995) 1353 - 1358
- 31 Milligan M. S., Altwicker E. R.: Low-temperature carbon gasification from MSW fly ash - implications to the *de-novo-synthesis* of PCDD/F. Presented at the 11th International Symposium on chlorinated dioxins and related compounds, Research Triangle Park, NC. Sept. 23 - 27 (1991) 304
- 32 Luijk R.: Formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzo-p-furans during thermal degradation processes. Ph.D. Thesis University of Amsterdam, Netherlands 1993
- 33 Altwicker E. R., Milligan M. S.: Formation of dioxins: competing rates between chemically similar precursors and *de-novo-reaction*. Chemosphere 27 (1993) 301 - 307
- 34 Karasek F. W., Dickson L. C.: Model studies of PCDD formation during municipal refuse incineration. Science 237 (1987) 754 - 756
- 35 Nestrick T. J., Lamparski L. L., Stehl R. H.: Synthesis and identification of the 22 tetrachlorodibenzo-p-dioxin isomers by HPLC and GC. Anal. Chem. 51 (1979) 2273 - 2281
- 36 Born J. G. P.: On the formation of dibenzo-p-dioxins and dibenzo-p-furans in combustion processes. Ph.D. Thesis State University of Leiden, Netherlands 1992
- 37 De Leer E. W. B., Lexmond R. J., De Zeeuw M. A.: *De-novo-synthesis* of chlorinated biphenyls, dibenzofurans and dibenzo-p-dioxins in the fly ash catalyzed reaction of toluene with hydrochloric acid. Chemosphere 19 (1989) 1141 - 1152
- 38 Addink R., Cnubben P. A. J. P., Olie K.: Formation of PCDD/F from anthraquinone derivatives on fly ash. Organohalogen compounds 11 (1993) 281 - 284
- 39 Roos B. J., Naikwadi K. P., Karasek F. W.: ????. Chemosphere 19 (1989) 291 - 298
- 40 Mulder P., Jarmohamed W.: Oxychlorination and combustion of propene on fly ash. Formation of chlorinated benzenes, dibenzodioxins and dibenzofurans. Organohalogen compounds 11 (1993) 273 - 276
- 41 De Graaf E. J., Van Bavel B., Rappe C., Louw R.: Fly ash mediated oxychlorination of 2,3-dimethyl-1-butene; formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans. Organohalogen compounds 11 (1993) 363 - 366
- 42 von Kienle H., Bäder E.: Aktivkohle und ihre industrielle Anwendung. Enke Verlag Stuttgart 1980
- 43 Henning K.-D., Degel J.: Aktivkohlen in Technik und Umweltschutz. Seminar der Technischen Akademie Wuppertal am 18./19.04.91 in Geschäftsfeld Aktivkohle, Produktinformation der Firma Carbo-Tech, Essen
- 44 Stoeckli H. F.: Microporous carbons and their characterization: the present state of art. Carbon 28 (1990) 1 - 6
- 45 Boehm H. P.: Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. Carbon 32 (1994) 759 - 769
- 46 Lahaye J., Ehrburger P.: Fundamental issues in control of carbon gasification reactivity. NATO ASI SERIES, Series E: Applied sciences - Vol. 192, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London 1991
- 47 Walker jr. P. L., Shelef M., Anderson R. A.: Catalysis of carbon gasification. In: Chemistry and Physics of carbon. Walker jr. P. L. (ed.), Edward Arnold, London (1968) 287 - 383
- 48 McKee D. W.: Metal oxides as catalysts in the oxidation of graphite. Carbon 8 (1970) 623 - 635
- 49 Boehm H. P., Bewer G.: The role of surface oxides in the gasification of carbon and the thermal stability of functional groups. 4th International Conference on carbon and graphite, London 23.-27.09.1973 344 - 359
- 50 Lear A. E., Brown T. C., Haynes B. S.: Formation of metastable oxide complexes during the oxidation of carbons at low temperature. Presented at the Symposium on combustion, Orleans. July 22. - 27 (1990) 1192 - 1197
- 51 Laine N. R., Vastola F. J., Walker jr. P. L.: The importance of active surface area in the carbon-oxygen-reaction. J. Phys. Chem. 67 (1963) 2030 - 2034
- 52 Pastor-Villegas J., Valenzuela-Calahorra C., Bernalte-Garcia A., Gomez-Serrano V.: Characterization study of char and activated carbon prepared from raw and extracted rockrose. Carbon 31 (1993) 1061 - 1069
- 53 Lynch B. M., Lancaster L.-I., McPhee J. A.: Carbonyl groups from chemically and thermally promoted decomposition of peroxides on coal structures. Fuel 66 (1987) 979 - 983
- 54 Rockley M. G., Ratcliffe A. E., Davis D. M., Woodard M. K.: Examination of a C-black by various FT-IR spectroscopic methods: Appl. Spectros. 38 (1984) 553 - 556

-
- 55 Garten V. A., Weiss D. E., Willis J. B.: A new interpretation of the acidic and basis structures in carbons. I. Lactone groups of the ordinary and fluorescein types in carbons. *Austral. J. Chem.* **10** (1957) 295 - 308
- 56 Garten V. A., Weiss D. E., Willis J. B.: A new interpretation of the acidic and basis structures in carbons. II. The chromene-carbonium ion couple in carbon. *Austral. J. Chem.* **10** (1957) 309 - 328
- 57 Boehm H. P., Diehl E.: Untersuchung an sauren Oberflächenoxiden des Kohlenstoffs. *Z. f. Elektroch.* **66** (1962) 642 - 647
- 58 Boehm H. P., Voll M.: Basische Oberflächenoxide auf Kohlenstoff - I. Adsorption von Säuren. *Carbon* **8** (1970) 227 - 240
- 59 Albers P., Deller K., Despexroux B. M., Schäfer A., Seibold K.: XPS-SIMS study on the surface chemistry of commercially available carbons used as catalyst supports. *J. Catalysis* **133** (1992) 467 - 478
- 60 Gai P. L., Billinge B. H. M., Brown A. M.: Microstructure of carbon. *Carbon* **27** (1989) 41 - 53
- 61 Froese K. L., Hutzinger O.: Chlorinated aromatic hydrocarbons in heterogeneous combustion reactions of C₂-aliphatics. Part I. Acetylene. *Organohalogen compounds* **23** (1995) 335 - 338
- 62 Froese K. L., Hutzinger O.: Chlorinated aromatic hydrocarbons in heterogeneous combustion reactions of C₂-aliphatics. Part II. Ethylene and Ethane. *Organohalogen compounds* **23** (1995) 339 - 341
- 63 Jay K., Stieglitz L.: Identification and quantification of volatile organic components in emissions of waste incineration plants. *Chemosphere* **30** (1995) 1249 - 1260
- 64 Merz A., Vogg H.: TAMARA - ein Forschungsinstrument des Kernforschungszentrums Karlsruhe zur Abfallverbrennung. *Abfallwirtschaftsjournal* **11** (1989) 111 - 116
- 65 Kaune A., Lenoir D., Nikolai U.: Dioxine bei der Müllverbrennung. *Staub-Reinhaltung der Luft* **54** (1994) 91 - 94
- 66 Eichberger M.: Thermoanalytische Untersuchungen der Kohlenstoffoxidation in Flugaschen und synthetischen Mischungen. Diplomarbeit 1992, Universität Heidelberg.
- 67 Analyse LIT, KfK (1988/1991)
- 68 Mandl B.: Die Bildung organischer Verbindungen bei der Reaktion von Toluol mit Flugasche in flüssiger und Gasphase. Dissertation 1993, Universität Heidelberg
- 69 Hundesrügge T.: Ein Behandlungskonzept zur Deponierung von Filteraschen und Rauchgasreinigungsrückständen aus Müllverbrennungsanlagen. Dissertation 1991, Universität Göttingen.
- 70 Produktinformation Fa. Hartmann & Braun
- 71 Voll M., Boehm H. P.: Basische Oberflächenoxide auf Kohlenstoff - II. Stöchiometrie und Kinetik der Bildungsreaktion, thermischer Abbau. *Carbon* **8** (1970) 741 - 752
- 72 Produktinformation der Firma Amberlite
- 73 Figge K.: Adsorptionsmittel zur Anreicherung von organischen Luftinhaltsstoffen. *Fresenius Z. Anal. Chem.* **327** (1987) 261 - 278
- 74 VDI 3499 Handbuch der Reinhaltung der Luft, Band 5, Verein Deutscher Ingenieure, Düsseldorf (1993)
- 75 EPA Method 1613 United States Environmental Protection Agency, Office of Water Regulations and Standards, Industrial Technology Division (1990)
- 76 Dettmer K., Stieglitz L.: PARC: An automated apparatus for clean-up procedures used in PCDD/F and chlorobenzene-routine-analysis. Poster presented at Dioxin'93 in Vienna, Austria
- 77 Brunner H.: Untersuchungen zu Herkunft und Vorkommen polychlorierter Dibenzodioxine und Dibenzofurane in der Umwelt. Dissertation 1990, Universität Tübingen.
- 78 Beenakker C. I. M., Boumans W. J. M., Rommers P. J.: Ein durch Mikrowellen induziertes Plasma als Anregungsquelle für die Atomemissionsspektrometrie. *Philips techn. Rdsch.* **39** (1980/81) 65 - 79
- 79 Polaritätsindex nach Snyder. In: Qualität von HPLC-Lösungsmitteln LiChrosolv®. Merck Katalog HPLC (1994) 192
- 80 Tschochner F., Pitz-Mittenburg W., Benz T., Brunner H., Jäger W., Hagenmaier H.: Determination of chlorophenols in aqueous, solid and gas samples by GC/ECD and GC/MS. *Z. Wasser-Abwasser-Forsch.* **22** (1989) 267 - 271
- 81 Schomburg G.: Gaschromatography - A practical course. VCH Verlag Weinheim 1990
- 82 Schleihauf J.: Untersuchungen zum Einfluß der Gasphasenzusammensetzung auf die Bildung von Organochlorverbindungen und den Abbau des Kohlenstoffs auf Flugaschen der Müllverbrennung unter besonderer Berücksichtigung von Summenparametern. Dissertation in Vorbereitung, Universität Heidelberg.
- 83 DIN 38409 Teil 14: Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H): Bestimmung der adsorbierbaren organisch gebundenen Halogene (AOX). Beuth Verlag, Berlin 1985
- 84 Schleihauf J.: Zur Bildung von Organochlorverbindungen und ihrem oxidativen Abbau. Diplomarbeit 1992, Universität Heidelberg.
- 85 Betriebsanleitung AOX-Apparatur, LHG Karlsruhe

-
- 86 DMT-Versuchsbericht zu Laboruntersuchungen zum thermischen Verhalten von Aktivkohle-Oberflächenoxiden (Nr. 325/10319361/0223). Essen 1993
- 87 Chastein J. (Edt.): Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy. Perkin Elmer Corporation, Physical Electronics Division, Minnesota, USA (1992).
- 88 Fischer W. G.: Curie-Punkt-Pyrolyse-Gaschromatographie - Applikationen in der Analytik von Kunststoffen. GIT 35 (1991) 1124 - 1128
- 89 Fischer W. G, Kusch P.: Neue Anwendungen der analytischen Pyrolyse. Laborpraxis 7/8 (1991) 644 - 650
- 90 Kaiser M.: Primär- und Sekundärreaktionen bei der Pyrolyse und Hydrolyse von Steinkohlen unter hohen Aufheizgeschwindigkeiten. Dissertation 1986, Universität Essen.
- 91 Krabiell K.: Zum Ablauf der Sekundärreaktionen während der Druckpyrolyse von Steinkohle bei niedrigen Aufheizgeschwindigkeiten. Bergbau-Forschung GmbH, Abteilung Kohlechemie-Grundprozesse, Essen (1986)
- 92 Marzec A.: Macromolecular and molecular structure of coal and the possible role of pyrolysis-field desorption mass spectrometry in its elucidation. J. Anal. Appl. Pyr. 8 (1985) 241 - 254
- 93 Vinke P.: Oxidation of carbohydrates and derivatives using carbon supported noble metal catalysts. Ph.D. Thesis, University of Delft, NL (1991)
- 94 Hart P. J., Vastola F. J., Walker P. L. jr.: Oxygen chemisorption on well cleaned carbon surfaces. Carbon 5 (1967) 363 - 371
- 95 Mühlen H.-J.: Automated Chemisorption with DMT-TGA. Informationsschrift der DMT - Gesellschaft für Forschung und Prüfung mbH
- 96 Otake Y., Jenkins R. G.: Characterization of oxygen-containing surface complexes created on a microporous carbon by air and nitric acid treatment. Carbon 31 (1993) 109 - 121
- 97 Hall C. R., Holmes R. J.: The preparation and properties of some activated carbons modified by treatment with phosgene or chlorine. Carbon 30 (1992) 173 - 176
- 98 Rappe C.: Dioxin, patterns and source identification. Fres. J. Anal. Chem. 348 (1994) 63 - 75
- 99 Weber C.: Untersuchungen zur *de-novo-Synthese* von PCDD/F unter Berücksichtigung spezieller PCDF-Isomere. Diplomarbeit 1990, Universität Heidelberg.
- 100 Capelle A., de Vooy F.: Activated carbon-a fascinating material. Norit N.V., Amersfoort, The Netherlands (1983)
- 101 Puri B. R., Mahajan O. P., Singh D. D.: Chemisorption of oxygen by charcoal on treatment with some mild oxidizing agents. J. Ind. Chem. Soc. 38 (1961) 135 - 138
- 102 Sappock R., Boehm H. P.: Chemie der Oberfläche des Diamanten-I. Benetzungswärmen, Elektronenspinresonanz und Infrarotspektren der Oberflächenhydride, -halogenide und -oxide. Carbon 6 (1968) 283 - 295
- 103 Hazourli S., Bonnecaze G., Astruc M.: Influence de divers traitements sur les groupements oxygènes superficiels et le potentiel d'un charbon actif en grains. Carbon 32 (1994) 523 - 535
- 104 Fanning P. E., Vannice M. A.: A drifts study on the formation of surface groups on carbon by oxidation. Carbon 31 (1993) 721 - 730
- 105 Matsumoto M, Hashimoto T., Murata K.: Surface modification of carbon whiskers by oxidation treatment. Carbon 32 (1994) 111 - 118
- 106 Otake Y., Jenkins R. G.: Characterization of oxygen-containing surface complexes created on a microporous carbon by air and nitric acid treatment. Carbon 31 (1993) 109 - 121
- 107 Gomez-Serrano V.: Oxidation of activated carbon by hydrogen peroxide. Study of surface functional groups by FTIR. Fuel 73 (1994) 387 - 395
- 108 Hall C. R., Holmes R. J.: The preparation and properties of some activated carbons modified by treatment with phosgene or chlorine. Carbon 30 (1992) 173 - 176
- 109 Papirer E., Lacroix R., Donnet J.-B.: XPS-study of the halogenation of carbon black-Part 2. Chlorination. Carbon 33 (1995) 63 - 72
- 110 Albers P., Deller K., Despreux B. M., Schäfer A., Seibold K.: XPS-SIMS study on the surface chemistry of commercially available activated carbons used as catalyst supports. J. Catal. 133 (1992) 467 - 478
- 111 Kozłowski C., Sherwood P. M. A.: X-Ray Photoelectron-spectroscopic studies of carbon-fibre-surfaces. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1 81 (1985) 2745 - 2756
- 112 Ehrburger P., Rabillaud F., Dentzer J.: Effect of chlorine on the oxidation rate of carbon fibres. Carbon 32 (1994) 537 - 538
- 113 Birnbaum L., Richers U.: Unveröffentlichte Laboraufzeichnungen. ITC, KfK 1994
- 114 TRFA-Analyse R. Härtel, LIT, KfK 1992

- ¹¹⁵ Jay K., Stieglitz L.: On the mechanism of formation of polychlorinated organic compounds with copper[II]chloride. *Chemosphere* **22** (1991) 987 - 995
- ¹¹⁶ Stieglitz L.: Unveröffentlichte Laboraufzeichnungen

8 Anhang

Häufig verwendete Abkürzungen:

amu	<u>a</u> tomic <u>m</u> ass <u>u</u> nit (Atommasseneinheit)
CAS-Nr.	C <u>h</u> emical <u>A</u> bstract- <u>N</u> ummer
Clean-Up	Pr o benaufarbeitung, in der <u>U</u> ltraspurenanalytik die Arbeitsschritte zwischen der Probennahme und der eigentlichen Messung
I-TEQ	<u>I</u> nternationales System der <u>T</u> oxizität <u>e</u> quivalente basierend auf einer Gewichtung der einzelnen 2,3,7,8-substituierten Verbindungen hinsichtlich ihrer Toxizität
17. BImSchV	17. Bundesimmissionsschutzverordnung
HWI	<u>H</u> azardous <u>w</u> aste <u>i</u> ncineration = Sondermüll(Problemmüll-)verbrennung
MWI	<u>M</u> unicipal <u>w</u> aste <u>i</u> ncineration = kommunale Hausmüllverbrennung
DSC	<u>D</u> ifferential <u>S</u> canning <u>C</u> alorimetry
ESCA	<u>E</u> lectron <u>S</u> pectroscopy for <u>C</u> hemical <u>A</u> nalysis
FA	<u>F</u> lugasche
FAGP	<u>F</u> lugasche <u>G</u> öppingen (Flugasche einer kommunalen Müllverbrennungsanlage)
FAGPTH	<u>F</u> lugasche <u>G</u> öppingen <u>t</u> hermisch behandelt, d.h. Restkohlenstoffgehalt <0,1 %
g	<u>G</u> ramm
GC-MS	<u>G</u> aschromatographie- <u>M</u> assenspektrometrie
HRGC- HRMS	<u>H</u> igh <u>R</u> esolution <u>G</u> aschromatography- <u>H</u> igh <u>R</u> esolution <u>M</u> ass <u>S</u> pektrometry
HRGC- LRMS	<u>H</u> igh <u>R</u> esolution <u>G</u> aschromatography- <u>L</u> ow <u>R</u> esolution <u>M</u> ass <u>S</u> pektrometry (MSD)
Isomere	eigentlich Stellungsisomere, d. h. innerhalb eines Chlorierungsgrads auftretende, durch unterschiedliche Substitutionsmuster hervorgerufene, Einzelverbindungen.
ISTD	<u>I</u> nterner <u>S</u> tandard
Kongenere	eine nach Ballschmitter* verwendete Bezeichnung für Einzelverbindungen der Substanzklassen PCDD/F, die die Einteilung in Strukturisomere und Chlorhomologe zusammenfasst.
m ²	Quadratmeter
mg	Milligramm (10 ⁻³ g)
mmol	<u>M</u> illimol (10 ⁻³ mol)
MS	<u>M</u> assenspektrometer
MSD	<u>M</u> assenselektiver <u>D</u> etektor
MW	<u>M</u> olekularmasse
n.g.	<u>n</u> icht gemessen
n.n.	<u>n</u> icht <u>n</u> achweisbar (Nachweisgrenze ist bei der jeweiligen Tabelle mit angegeben)
n	Nanno(10 ⁻⁹)
NWG	<u>N</u> achweisgrenze
PCDD	<u>P</u> olychlorierte <u>D</u> ibenzo- <u>p</u> - <u>d</u> ioxine
PCDF	<u>P</u> olychlorierte <u>D</u> ibenzo- <u>p</u> - <u>f</u> urane
PCIBz	<u>P</u> olychlorierte <u>B</u> enzole
PCIPh	<u>P</u> olychlorierte <u>P</u> henole

* Ballschmitter K.: Polychlorbiphenyle: Chemie, Analytik und Umweltchemie. In: W. Fresenius (Hrsg.), Analytiker-Taschenbuch 7 (1988) 393 - 433, Springer Verlag, Berlin/Heidelberg

ppb	<u>P</u> arts per <u>B</u> illion (Faktor 10^{-9} , z.B.: ng/g)
ppm	<u>P</u> arts per <u>M</u> illion (Faktor 10^{-6} , z.B.: $\mu\text{g/g}$)
PY-GC-MS	(Curiepunkt-) <u>P</u> yrolyse- <u>G</u> aschromatographie- <u>M</u> assenspektrometrie
ROX	<u>R</u> esidual <u>O</u> rganic Halogen (<u>X</u>)
RT	Retentionzeit (<u>r</u> etention <u>t</u> ime)
SCAN	Betriebsmodus eines MS bei dem der komplette Massenbereich innerhalb einer bestimmten Zeit (scan) gemessen werden.
SF	<u>S</u> iebfraktion
SIM	<u>S</u> ingle <u>I</u> on <u>M</u> ode = Betriebsmodus eines MS bei dem nur die jeweils interessierenden Massen innerhalb des Zeitintervalls gemessen werden.
TG-DTA	<u>T</u> hermogravimetrie- <u>D</u> ifferentialthermoanalyse
TOC	<u>T</u> otal <u>O</u> rganic <u>C</u> arbon
TPD	<u>T</u> emperatur <u>P</u> rogrammierte <u>D</u> esorption
μ	Mikro (10^{-6})
WFR	<u>W</u> iederfindungsrate
XAD	Adsorbentmaterial der Fa. SERVA™ auf der Basis Polystyrol
XPS	<u>X</u> -Ray <u>P</u> hotoelectron <u>S</u> pectroscopy

Die nachfolgenden Tabellen geben die relevanten Daten der Kohlenstoffoxidation einzelner Versuchsreihen wieder. Die Beschreibung der Durchführung der Experimente erfolgte in Abschnitt 5.1.4.2

Zur Erklärung der Tabelle:

Die Integrale CO und CO₂ stellen Teilintegrale zwischen den Zeitpunkten der jeweils vorherigen und der aktuellen Spalte dar. Die Dimension der Integrale sind reziproke Minuten. Eine Umrechnung in mmol CO bzw. CO₂ erfolgte über das Gesamtvolumen von 3600 ml/h und einem Molvolumenwert von 24.5 ml/mmol (Beprobungstemperatur von 25 °C). Unter Zuhilfenahme der ermittelten Werte für den Ausgangs- und Endwert des Kohlenstoffs in der Mischung konnten absolute und relative Kohlenstoffgehalte über den Behandlungszeitraum berechnet werden.

Tab 8.1: Kohlenstoffoxidation bei thermischen Experimenten

Datei *.asc	Integral CO [min]	Integral CO ₂ [min]	Zeit [min]	mmol CO	mmol CO ₂	mg C n. TPD	C v. Ex. [%]	C n. Ex. [%]	C-Abbrand	mg C n. Diff.
DAT_20							4,79	0,95	3,84	221,11
C40/4	0,011	0,290	11	0,03	0,71	8,84	4,64			
	0,031	1,235	22	0,08	3,02	37,24	3,99			
	0,035	1,276	33	0,09	3,12	38,57	3,32			
	0,027	0,956	43	0,07	2,34	28,93	2,82			
	0,023	0,779	54	0,06	1,91	23,61	2,41			
	0,019	0,635	65	0,05	1,56	19,25	2,07			
	0,017	0,536	75	0,04	1,31	16,26	1,79			
	0,016	0,530	86	0,04	1,30	16,06	1,51			
	0,013	0,404	97	0,03	0,99	12,26	1,30			
	0,012	0,322	108	0,03	0,79	9,84	1,13			
	0,014	0,337	120	0,03	0,82	10,31	0,95			
Summe	0,217	7,299		0,53	17,88	221,16				

Datei *.asc	Integral CO [min]	Integral CO ₂ [min]	Zeit [min]	mmol CO	mmol CO ₂	mg C n. TPD	C v. Ex. [%]	C n. Ex. [%]	C-Abbrand	mg C n. Diff.
DAT_26							4,21	2,64	1,57	44,83
D55/2	0,015	0,212	11	0,04	0,52	6,67	3,98			
	0,013	0,177	21	0,03	0,43	5,61	3,78			
	0,011	0,107	32	0,03	0,26	3,45	3,66			
	0,012	0,101	43	0,03	0,25	3,33	3,54			
	0,012	0,099	53	0,03	0,24	3,26	3,43			
	0,011	0,098	64	0,03	0,24	3,21	3,32			
	0,011	0,104	75	0,03	0,25	3,37	3,20			
	0,012	0,113	85	0,03	0,28	3,67	3,07			
	0,015	0,148	99	0,04	0,36	4,78	2,90			
	0,023	0,230	120	0,06	0,56	7,44	2,64			
Summe	0,135	1,388		0,33	3,40	44,81				

Datei *.asc	Integral CO [min]	Integral CO ₂ [min]	Zeit [min]	mmol CO	mmol CO ₂	mg C n. TPD	C v. Ex. [%]	C n. Ex. [%]	C-Abbrand	mg C n. Diff.
DAT_27							4,34	2,20	2,14	66,85
A35/4	0,005	0,043	9	0,01	0,10	1,41	4,29			
	0,009	0,124	20	0,02	0,30	3,91	4,17			
	0,009	0,160	31	0,02	0,39	4,97	4,01			
	0,009	0,201	42	0,02	0,49	6,19	3,81			
	0,011	0,278	52	0,03	0,68	8,53	3,54			
	0,011	0,328	63	0,03	0,80	9,99	3,22			
	0,010	0,281	74	0,02	0,69	8,54	2,94			
	0,009	0,244	85	0,02	0,60	7,45	2,71			
	0,008	0,198	95	0,02	0,49	6,05	2,51			
	0,008	0,171	107	0,02	0,42	5,29	2,34			
	0,008	0,144	120	0,02	0,35	4,45	2,20			
Summe	0,097	2,173		0,24	5,32	66,80				

Datei *.asc	Integral CO [min]	Integral CO ₂ [min]	Zeit [min]	mmol CO	mmol CO ₂	mg C n. TPD	C v. Ex. [%]	C n. Ex. [%]	C-Abbrand	mg C n. Diff.
DAT_49							4,50	1,01	3,49	52,78
M-HNO₃	0,007	0,061	9	0,02	0,15	2,00	4,37			
	0,023	0,192	20	0,06	0,47	6,33	3,95			
	0,019	0,165	31	0,05	0,40	5,40	3,59			
	0,024	0,174	42	0,06	0,43	5,84	3,21			
	0,018	0,187	53	0,04	0,46	6,03	2,81			
	0,019	0,184	63	0,05	0,45	5,98	2,41			
	0,017	0,166	74	0,04	0,41	5,39	2,06			
	0,016	0,143	85	0,04	0,35	4,67	1,75			
	0,015	0,125	96	0,04	0,31	4,13	1,47			
	0,013	0,108	107	0,03	0,26	3,56	1,24			
	0,014	0,104	120	0,03	0,25	3,46	1,01			
Summe	0,1846	1,6092		0,45	3,94	52,78				

Datei *.asc	Integral CO [min]	Integral CO ₂ [min]	Zeit [min]	mmol CO	mmol CO ₂	mg C n. TPD	C v. Ex. [%]	C n. Ex. [%]	C-Abbrand	mg C n. Diff.
DAT_50							4,38	2,34	2,04	34,05
M-Cl₂	0,008	0,038	9	0,02	0,09	1,34	4,30			
	0,021	0,157	20	0,05	0,39	5,24	3,99			
	0,014	0,116	31	0,03	0,28	3,81	3,76			
	0,014	0,099	42	0,03	0,24	3,31	3,56			
	0,013	0,092	53	0,03	0,22	3,06	3,38			
	0,014	0,087	63	0,03	0,21	2,96	3,20			
	0,012	0,084	74	0,03	0,21	2,81	3,03			
	0,011	0,080	85	0,03	0,20	2,69	2,87			
	0,014	0,078	96	0,03	0,19	2,71	2,71			
	0,014	0,086	107	0,03	0,21	2,94	2,53			
	0,015	0,093	120	0,04	0,23	3,17	2,34			
Summe	0,1491	1,0081		0,37	2,47	34,05				

Datei *.asc	Integral CO [min]	Integral CO ₂ [min]	Zeit [min]	mmol CO	mmol CO ₂	mg C n. TPD	C v. Ex. [%]	C n. Ex. [%]	C-Abbrand	mg C n. Diff.
DAT_51							4,43	0,57	3,86	54,33
M-unbeh.	0,005	0,004	9	0,01	0,01	0,27	4,36			
	0,033	0,084	20	0,08	0,21	3,44	4,12			
	0,027	0,171	31	0,07	0,42	5,83	3,70			
	0,030	0,218	41	0,07	0,53	7,29	3,18			
	0,030	0,252	52	0,07	0,62	8,29	2,59			
	0,028	0,241	63	0,07	0,59	7,91	2,03			
	0,023	0,187	73	0,06	0,46	6,19	1,59			
	0,019	0,147	84	0,05	0,36	4,88	1,25			
	0,018	0,115	95	0,04	0,28	3,92	0,97			
	0,017	0,098	107	0,04	0,24	3,40	0,73			
	0,017	0,082	120	0,04	0,20	2,91	0,52			
Summe	0,2473	1,5992		0,61	3,92	54,33				

Datei *.asc	Integral CO [min]	Integral CO ₂ [min]	Zeit [min]	mmol CO	mmol CO ₂	mg C n. TPD	C v. Ex. [%]	C n. Ex. [%]	C-Abbrand	mg C n. Diff.
DAT_52							4,77	0,48	4,29	44,20
M-H ₂ O ₂	0,009	0,021	9	0,02	0,05	0,88	4,68			
	0,018	0,110	20	0,05	0,27	3,79	4,32			
	0,020	0,145	31	0,05	0,36	4,87	3,84			
	0,028	0,181	42	0,07	0,44	6,15	3,25			
	0,024	0,198	52	0,06	0,48	6,53	2,61			
	0,028	0,176	63	0,07	0,43	6,00	2,03			
	0,021	0,139	74	0,05	0,34	4,70	1,57			
	0,017	0,108	84	0,04	0,26	3,68	1,22			
	0,017	0,084	95	0,04	0,21	2,99	0,93			
	0,015	0,073	107	0,04	0,18	2,60	0,67			
	0,014	0,054	120	0,03	0,13	2,01	0,48			
Summe	0,212	1,291		0,52	3,16	44,21				

Datei *.asc	Integral CO [min]	Integral CO ₂ [min]	Zeit [min]	mmol CO	mmol CO ₂	mg C n. TPD	C v. Ex. [%]	C n. Ex. [%]	C-Abbrand	mg C n. Diff.
DAT_58							5,00	0,25	4,75	59,73
M-Fentons	0,006	0,034	9	0,02	0,08	1,19	4,91			
	0,036	0,298	20	0,09	0,73	9,84	4,12			
	0,040	0,360	31	0,10	0,88	11,79	3,19			
	0,038	0,304	41	0,09	0,74	10,06	2,39			
	0,028	0,221	52	0,07	0,54	7,32	1,80			
	0,026	0,161	63	0,06	0,39	5,51	1,37			
	0,020	0,127	73	0,05	0,31	4,33	1,02			
	0,016	0,098	84	0,04	0,24	3,34	0,76			
	0,015	0,077	95	0,04	0,19	2,71	0,54			
	0,013	0,056	105	0,03	0,14	2,04	0,38			
	0,015	0,040	120	0,04	0,10	1,62	0,25			
Summe	0,254	1,776		0,62	4,35	59,73				

Datei *.asc	Integral CO [min]	Integral CO ₂ [min]	Zeit [min]	mmol CO	mmol CO ₂	mg C n. TPD	C v. Ex. [%]	C n. Ex. [%]	C-Abbrand	mg C n. Diff.
DAT_74							31,66	29,32	2,34	32,99
SF1	0,013	0,058	9	0,03	0,14	2,08	31,51			
	0,038	0,147	20	0,09	0,36	5,44	31,13			
	0,029	0,099	31	0,07	0,24	3,77	30,86			
	0,031	0,077	42	0,08	0,19	3,19	30,63			
	0,029	0,069	53	0,07	0,17	2,90	30,43			
	0,030	0,065	64	0,07	0,16	2,78	30,23			
	0,026	0,062	74	0,06	0,15	2,59	30,05			
	0,025	0,060	85	0,06	0,15	2,50	29,87			
	0,029	0,056	96	0,07	0,14	2,51	29,69			
	0,025	0,065	108	0,06	0,16	2,66	29,50			
	0,025	0,063	120	0,06	0,15	2,57	29,32			
Summe	0,300	0,821		0,74	2,01	32,99				

Datei *.asc	Integral CO [min]	Integral CO ₂ [min]	Zeit [min]	mmol CO	mmol CO ₂	mg C n. TPD	C v. Ex. [%]	C n. Ex. [%]	C-Abbrand	mg C n. Diff.
DAT_80							29,99	8,78	21,21	299,44
SF1 + Cu	0,027	0,250	9	0,07	0,61	8,15	29,41			
	0,197	1,365	20	0,48	3,34	45,97	26,16			
	0,149	1,274	31	0,36	3,12	41,85	23,19			
	0,139	1,263	42	0,34	3,09	41,25	20,27			
	0,122	1,254	52	0,30	3,07	40,49	17,40			
	0,109	1,164	63	0,27	2,85	37,46	14,75			
	0,090	1,048	74	0,22	2,57	33,47	12,38			
	0,073	0,836	84	0,18	2,05	26,73	10,49			
	0,049	0,377	95	0,12	0,92	12,52	9,60			
	0,032	0,222	106	0,08	0,54	7,47	9,07			
	0,020	0,119	120	0,05	0,29	4,07	8,78			
Summe	1,005	9,172		2,46	22,46	299,44				

Datei *.asc	Integral CO [min]	Integral CO ₂ [min]	Zeit [min]	mmol CO	mmol CO ₂	mg C n. TPD	C v. Ex. [%]	C n. Ex. [%]	C-Abbrand	mg C n. Diff.
DAT_77							3,41	2,70	0,71	12,97
SF4	0,002	0,005	9	0,00	0,01	0,20	3,40			
	0,010	0,090	20	0,02	0,22	2,93	3,24			
	0,010	0,072	31	0,02	0,18	2,42	3,11			
	0,014	0,054	42	0,03	0,13	2,00	3,00			
	0,012	0,040	52	0,03	0,10	1,54	2,91			
	0,013	0,030	63	0,03	0,07	1,29	2,84			
	0,009	0,019	74	0,02	0,05	0,84	2,80			
	0,009	0,014	84	0,02	0,03	0,66	2,76			
	0,010	0,009	95	0,02	0,02	0,56	2,73			
	0,009	0,008	106	0,02	0,02	0,50	2,70			
	0,000	0,001	120	0,00	0,00	0,02	2,70			
Summe	0,099	0,342		0,24	0,84	12,97				

Datei *.asc	Integral CO [min]	Integral CO ₂ [min]	Zeit [min]	mmol CO	mmol CO ₂	mg C n. TPD	C v. Ex. [%]	C n. Ex. [%]	C-Abbrand	mg C n. Diff.
DAT_78							3,22	1,41	1,81	32,24
SF4 + Cu	0,011	0,250	9	0,03	0,61	7,68	2,79			
	0,061	0,573	20	0,15	1,40	18,65	1,74			
	0,019	0,079	31	0,05	0,19	2,90	1,58			
	0,014	0,039	42	0,03	0,10	1,58	1,49			
	0,010	0,019	52	0,02	0,05	0,85	1,44			
	0,005	0,006	63	0,01	0,02	0,34	1,42			
	0,003	0,000	73	0,01	0,00	0,11	1,42			
	0,002	0,000	84	0,00	0,00	0,06	1,41			
	0,001	0,000	95	0,00	0,00	0,03	1,41			
	0,001	0,000	107	0,00	0,00	0,03	1,41			
	0,000	0,000	120	0,00	0,00	0,01	1,41			
Summe	0,128	0,967		0,31	2,37	32,24				

Datei *.asc	Integral CO [min]	Integral CO ₂ [min]	Zeit [min]	mmol CO	mmol CO ₂	mg C n. TPD	C v. Ex. [%]	C n. Ex. [%]	C-Abbrand	mg C n. Diff.
DAT_76							2,47	0,87	1,60	25,68
SF7	0,004	0,016	9	0,01	0,04	0,61	2,43			
	0,020	0,187	20	0,05	0,46	6,11	2,05			
	0,021	0,151	31	0,05	0,37	5,05	1,74			
	0,020	0,099	41	0,05	0,24	3,52	1,52			
	0,016	0,069	52	0,04	0,17	2,49	1,36			
	0,016	0,050	63	0,04	0,12	1,94	1,24			
	0,010	0,039	73	0,02	0,10	1,46	1,15			
	0,008	0,031	84	0,02	0,08	1,16	1,08			
	0,012	0,024	95	0,03	0,06	1,08	1,01			
	0,015	0,026	107	0,04	0,06	1,20	0,94			
	0,015	0,022	120	0,04	0,05	1,09	0,87			
Summe	0,158	0,715		0,39	1,75	25,68				

Datei *.asc	Integral CO [min]	Integral CO ₂ [min]	Zeit [min]	mmol CO	mmol CO ₂	mg C n. TPD	C v. Ex. [%]	C n. Ex. [%]	C-Abbrand	mg C n. Diff.
DAT_79							2,40	0,13	2,27	32,74
SF7 + Cu	0,013	0,402	9	0,03	0,99	12,23	1,55			
	0,044	0,504	20	0,11	1,23	16,13	0,43			
	0,013	0,059	31	0,03	0,14	2,11	0,29			
	0,011	0,033	41	0,03	0,08	1,31	0,20			
	0,005	0,013	52	0,01	0,03	0,53	0,16			
	0,001	0,000	63	0,00	0,00	0,06	0,16			
	0,000	0,000	73	0,00	0,00	0,02	0,15			
	0,000	0,002	84	0,00	0,00	0,05	0,15			
	0,000	0,004	95	0,00	0,01	0,11	0,14			
	0,000	0,004	107	0,00	0,01	0,11	0,14			
	0,000	0,003	120	0,00	0,01	0,08	0,13			
Summe	0,089	1,024		0,22	2,51	32,74				

Die nachfolgende Tabelle gibt Mittelwerte aus Doppelbestimmungen thermischer Experimente an. Dabei wurden die einzelnen Adsorberröhrchen jeweils 30 min lang im Abgasstrom beprobt. Nach Versuchsende wurde die komplette Apparatur mit Methylenchlorid durchgespült.

Im oberen Teil der Tabelle der jeweiligen Probe sind die Absolutwerte in ng/g, im unteren Teil die Relativwerte in % angegeben. Die Reaktionsbedingungen waren 2 h Reaktionszeit unter einer Helium/Sauerstoffmischung mit ca. 15 -18 Vol.-% Sauerstoff und einem Gasfluß von 60 ml/min. Die Reaktionstemperaturen der Norit und der modifizierten Kohlen betragen 350 °C, die der Siebfraktionen der Originalflugasche betragen 300 °C.

Tab. 8-2: Absolute und relative Konzentrationen der einzelnen Adsorptionsröhrchen

Probenbezeichnung		A-Kohle Norit SA 2				
ng/g	0 - 30 min	30 - 60 min	60 - 90 min	90 - 120 min	gesp. App.	
2ClBz	1882	2106	530	258	40	
3ClBz	14	1514	2671	1530	95	
4ClBz	17	90	4521	8017	1814	
5ClBz	10	7	139	1594	1667	
6ClBz	27	3	5	9	1151	
Summe PClBz	1949	3721	7865	11407	4767	
%	0 - 30 min	30 - 60 min	60 - 90 min	90 - 120 min	gesp. App.	
2ClBz	97	57	7	2	1	
3ClBz	1	41	34	13	2	
4ClBz	1	2	57	70	38	
5ClBz	0	0	2	14	35	
6ClBz	1	0	0	0	24	
Summe	100	100	100	100	100	

Probenbezeichnung		A-Kohle Norit SA Plus				
ng/g	0 - 30 min	30 - 60 min	60 - 90 min	90 - 120 min	gesp. App.	
2ClBz	3042	2099	604	342	34	
3ClBz	130	1406	2975	1600	66	
4ClBz	35	468	5306	9837	1344	
5ClBz	9	26	303	1751	1759	
6ClBz	2	1	1	43	1705	
Summe PClBz	3219	4001	9189	13573	4909	
%	0 - 30 min	30 - 60 min	60 - 90 min	90 - 120 min	gesp. App.	
2ClBz	95	52	7	3	1	
3ClBz	4	35	32	12	1	
4ClBz	1	12	58	72	27	
5ClBz	0	1	3	13	36	
6ClBz	0	0	0	0	35	
Summe	100	100	100	100	100	

Probenbezeichnung		A-Kohle Norit SA Super			
ng/g	0 - 30 min	30 - 60 min	60 - 90 min	90 - 120 min	gesp. App.
2ClBz	1787	994	420	347	42
3ClBz	148	1831	2204	944	63
4ClBz	180	945	105888	5973	885
5ClBz	69	133	2298	3100	1668
6ClBz	13	31	54	850	3696
Summe PClBz	2197	3935	110864	11214	6354

%	0 - 30 min	30 - 60 min	60 - 90 min	90 - 120 min	gesp. App.
2ClBz	81	25	0	3	1
3ClBz	7	47	2	8	1
4ClBz	8	24	96	53	14
5ClBz	3	3	2	28	26
6ClBz	1	1	0	8	58
Summe	100	100	100	100	100

Probenbezeichnung		A-Kohle Norit SX 2			
ng/g	0 - 30 min	30 - 60 min	60 - 90 min	90 - 120 min	gesp. App.
2ClBz	4139	1974	953	528	60
3ClBz	773	3613	2730	1724	88
4ClBz	222	2981	7483	9793	984
5ClBz	19	342	1281	1994	922
6ClBz	3	4	125	666	1016
Summe PClBz	5156	8914	12573	14705	3070

%	0 - 30 min	30 - 60 min	60 - 90 min	90 - 120 min	gesp. App.
2ClBz	80	22	8	4	2
3ClBz	15	41	22	12	3
4ClBz	4	33	60	67	32
5ClBz	0	4	10	14	30
6ClBz	0	0	1	5	33
Summe	100	100	100	100	100

Probenbezeichnung		A-Kohle Norit D10			
ng/g	0 - 30 min	30 - 60 min	60 - 90 min	90 - 120 min	gesp. App.
2ClBz	927	2015	869	655	48
3ClBz	92	812	3214	2162	230
4ClBz	68	248	2666	5971	1705
5ClBz	12	17	253	1003	1000
6ClBz	9	4	10	43	437
Summe PClBz	1106	3095	7012	9832	3421

%	0 - 30 min	30 - 60 min	60 - 90 min	90 - 120 min	gesp. App.
2ClBz	84	65	12	7	1
3ClBz	8	26	46	22	7
4ClBz	6	8	38	61	50
5ClBz	1	1	4	10	29
6ClBz	1	0	0	0	13
Summe	100	100	100	100	100

Probenbezeichnung		A-Kohle Norit CA 1				
ng/g	0 - 30 min	30 - 60 min	60 - 90 min	90 - 120 min	gesp. App.	
2ClBz	18370	27648	24609	18641	n.n.	
3ClBz	11916	34463	36771	28180	n.n.	
4ClBz	4410	9563	10107	9304	259	
5ClBz	961	1808	2043	2007	145	
6ClBz	89	271	358	334	62	
Summe PClBz	35745	73754	73888	58465	467	
%	0 - 30 min	30 - 60 min	60 - 90 min	90 - 120 min	gesp. App.	
2ClBz	51	37	33	32	0	
3ClBz	33	47	50	48	0	
4ClBz	12	13	14	16	56	
5ClBz	3	2	3	3	31	
6ClBz	0	0	0	1	13	
Summe	100	100	100	100	100	

Probenbezeichnung		A-Kohle Merck/HNO ₃				
ng/g	0 - 30 min	30 - 60 min	60 - 90 min	90 - 120 min	gesp. App.	
2ClBz	546	2207	1302	757	136	
3ClBz	64	3932	4010	2263	116	
4ClBz	33	2271	6873	5147	839	
5ClBz	22	51	1191	1744	1159	
6ClBz	4	5	35	853	2143	
Summe PClBz	669	8466	13412	10765	4393	
%	0 - 30 min	30 - 60 min	60 - 90 min	90 - 120 min	gesp. App.	
2ClBz	82	26	10	7	3	
3ClBz	10	46	30	21	3	
4ClBz	5	27	51	48	19	
5ClBz	3	1	9	16	26	
6ClBz	1	0	0	8	49	
Summe	100	100	100	100	100	

Probenbezeichnung		A-Kohle Merck/Cl ₂				
ng/g	0 - 30 min	30 - 60 min	60 - 90 min	90 - 120 min	gesp. App.	
2ClBz	498	2061	753	2320	110	
3ClBz	864	1768	1423	715	50	
4ClBz	2872	696	3124	91	293	
5ClBz	1332	25	695	21	616	
6ClBz	988	22	27	23	1824	
Summe PClBz	6553	4572	6022	3170	2893	
%	0 - 30 min	30 - 60 min	60 - 90 min	90 - 120 min	gesp. App.	
2ClBz	8	45	12	73	4	
3ClBz	13	39	24	23	2	
4ClBz	44	15	52	3	10	
5ClBz	20	1	12	1	21	
6ClBz	15	0	0	1	63	
Summe	100	100	100	100	100	

Probenbezeichnung	A-Kohle Merck/unbehandelt, entgast				
ng/g	0 - 30 min	30 - 60 min	60 - 90 min	90 - 120 min	gesp. App.
2ClBz	3983	3189	2130	1862	131
3ClBz	599	11080	8549	6760	87
4ClBz	139	8530	15398	12466	671
5ClBz	81	461	1873	1652	912
6ClBz	64	31	440	1829	3320
Summe PCIBz	4866	23291	28389	24570	5122

%	0 - 30 min	30 - 60 min	60 - 90 min	90 - 120 min	gesp. App.
2ClBz	82	14	8	8	3
3ClBz	12	48	30	28	2
4ClBz	3	37	54	51	13
5ClBz	2	2	7	7	18
6ClBz	1	0	2	7	65
Summe	100	100	100	100	100

Probenbezeichnung	A-Kohle Merck/H ₂ O ₂				
ng/g	0 - 30 min	30 - 60 min	60 - 90 min	90 - 120 min	gesp. App.
2ClBz	3725	3993	1729	885	158
3ClBz	670	12253	7044	4002	74
4ClBz	61	11421	17424	9228	500
5ClBz	28	882	2609	2544	875
6ClBz	17	33	1250	3194	2955
Summe PCIBz	4501	28582	30057	19852	4561

%	0 - 30 min	30 - 60 min	60 - 90 min	90 - 120 min	gesp. App.
2ClBz	83	14	6	4	3
3ClBz	15	43	23	20	2
4ClBz	1	40	58	46	11
5ClBz	1	3	9	13	19
6ClBz	0	0	4	16	65
Summe	100	100	100	100	100

Probenbezeichnung	A-Kohle Merck/Fentons Reagenz				
ng/g	0 - 30 min	30 - 60 min	60 - 90 min	90 - 120 min	gesp. App.
2ClBz	6741	3753	1378	647	127
3ClBz	2566	25365	6247	2578	92
4ClBz	422	18246	15063	7436	584
5ClBz	184	1896	2568	2293	1083
6ClBz	216	158	959	2656	3545
Summe PCIBz	10129	49419	26215	15610	5433

%	0 - 30 min	30 - 60 min	60 - 90 min	90 - 120 min	gesp. App.
2ClBz	67	8	5	4	2
3ClBz	25	51	24	17	2
4ClBz	4	37	57	48	11
5ClBz	2	4	10	15	20
6ClBz	2	0	4	17	65
Summe	100	100	100	100	100

Probenbezeichnung	A-Kohle Merck/Cl ₂ + Cu(Ac) ₂				
ng/g	0 - 30 min	30 - 60 min	60 - 90 min	90 - 120 min	gesp. App.
2ClBz	3449	544	379	352	155
3ClBz	5905	1127	406	350	119
4ClBz	11810	3718	970	775	445
5ClBz	4164	3626	2290	2025	4394
6ClBz	1559	1935	1471	2355	11922
Summe PClBz	26887	10951	5516	5857	17036

%	0 - 30 min	30 - 60 min	60 - 90 min	90 - 120 min	gesp. App.
2ClBz	13	5	7	6	1
3ClBz	22	10	7	6	1
4ClBz	44	34	18	13	3
5ClBz	15	33	42	35	26
6ClBz	6	18	27	40	70
Summe	100	100	100	100	100

Probenbezeichnung	SF1 > 800 µm,				
ng/g	0 - 30 min	30 - 60 min	60 - 90 min	90 - 120 min	gesp. App.
2ClBz	30	39	32	51	85
3ClBz	1	1	1	0	8
4ClBz	1	1	0	0	9
5ClBz	1	1	1	1	9
6ClBz	2	2	1	3	8
Summe PClBz	34	43	35	57	118

%	0 - 30 min	30 - 60 min	60 - 90 min	90 - 120 min	gesp. App.
2ClBz	89	90	90	90	72
3ClBz	2	2	2	1	7
4ClBz	2	2	1	1	7
5ClBz	2	1	2	2	7
6ClBz	6	4	4	6	6
Summe	100	100	100	100	100

Probenbezeichnung	SF1 > 800µm + CuCl ₂ / 300°C / 2h				
ng/g	0 - 30 min	30 - 60 min	60 - 90 min	90 - 120 min	gesp. App.
2ClBz	1060	503	285	98	79
3ClBz	5384	6290	3998	420	222
4ClBz	16475	15845	14458	3231	17700
5ClBz	2321	4041	1656	3504	6004
6ClBz	2729	3134	1682	706	10902
Summe PClBz	27969	29813	22079	7958	34907

%	0 - 30 min	30 - 60 min	60 - 90 min	90 - 120 min	gesp. App.
2ClBz	4	2	1	1	0
3ClBz	19	21	18	5	1
4ClBz	59	53	65	41	51
5ClBz	8	14	8	44	17
6ClBz	10	11	8	9	31
Summe	100	100	100	100	100

Probenbezeichnung	SF4 150-300 µm,				
ng/g	0 - 30 min	30 - 60 min	60 - 90 min	90 - 120 min	gesp. App.
2ClBz	109	216	176	155	76
3ClBz	45	551	602	525	25
4ClBz	32	426	1980	1852	242
5ClBz	18	29	955	510	673
6ClBz	2	3	18	334	821
Summe PCIBz	207	1225	3731	3375	1836

%	0 - 30 min	30 - 60 min	60 - 90 min	90 - 120 min	gesp. App.
2ClBz	53	18	5	5	4
3ClBz	22	45	16	16	1
4ClBz	16	35	53	55	13
5ClBz	9	2	26	15	37
6ClBz	1	0	0	10	45
Summe	100	100	100	100	100

Probenbezeichnung	SF4 150-300µm + CuCl ₂ / 300°C / 2h				
ng/g	0 - 30 min	30 - 60 min	60 - 90 min	90 - 120 min	gesp. App.
2ClBz	194	44	31	31	41
3ClBz	1070	102	52	44	5
4ClBz	5300	627	302	215	209
5ClBz	3225	1866	1329	1116	3452
6ClBz	2787	2562	1444	2807	9518
Summe PCIBz	12575	5201	3158	4214	13226

%	0 - 30 min	30 - 60 min	60 - 90 min	90 - 120 min	gesp. App.
2ClBz	2	1	1	1	0
3ClBz	9	2	2	1	0
4ClBz	42	12	10	5	2
5ClBz	26	36	42	26	26
6ClBz	22	49	46	67	72
Summe	100	100	100	100	100

Probenbezeichnung	SF7 20-38 µm,				
ng/g	0 - 30 min	30 - 60 min	60 - 90 min	90 - 120 min	gesp. App.
2ClBz	1231	1372	554	504	67
3ClBz	1552	2854	1302	1558	18
4ClBz	3144	6859	3094	3438	97
5ClBz	651	928	585	673	1288
6ClBz	1228	1585	2039	2175	5757
Summe PCIBz	7805	13597	7574	8348	7228

%	0 - 30 min	30 - 60 min	60 - 90 min	90 - 120 min	gesp. App.
2ClBz	16	10	7	6	1
3ClBz	20	21	17	19	0
4ClBz	40	50	41	41	1
5ClBz	8	7	8	8	18
6ClBz	16	12	27	26	80
Summe	100	100	100	100	100

Probenbezeichnung	SF7 20-38µm + CuCl₂ / 300°C / 2h				
ng/g	0 - 30 min	30 - 60 min	60 - 90 min	90 - 120 min	gesp. App.
2ClBz	915	72	49	54	42
3ClBz	4726	230	142	114	13
4ClBz	10755	1122	618	458	332
5ClBz	4159	2860	2226	1928	4509
6ClBz	2486	3332	1994	3494	12012
Summe PCBz	23041	7616	5029	6048	16908
%	0 - 30 min	30 - 60 min	60 - 90 min	90 - 120 min	gesp. App.
2ClBz	4	1	1	1	0
3ClBz	21	3	3	2	0
4ClBz	47	15	12	8	2
5ClBz	18	38	44	32	27
6ClBz	11	44	40	58	71
Summe	100	100	100	100	100

Innerhalb des Abschnitts 4.5.1.1 wurden die Experimente zur Bestimmung der Wiederfindungsraten (WFR) der Einzelsubstanzen auf den Adsorberröhrchen beschrieben. Bei den Ausführungen zur Vorgehensweise wurde deutlich, daß unterschiedliche Lösungsmittel unterschiedliche Wiederfindungsraten der Einzelsubstanzen zur Folge hatten. Die detaillierten Daten der relativen Wiederfindungsraten einzelner Experimente (Doppelbestimmung) sind anschließend aufgelistet.

Tab. 8.3: WFR der PCBz und der PCIPh (in %) von XAD-16-Harz bei verschiedenen Aufgabe- und Elutions/Extraktionstechniken (DEE = Diethylether)

	2,5-D2CIBz	2,4,5-T3CIBz	2,3,4,6-T4CIBz	P5CIBz	H6CIBz
DEE/Gasphase	75 %	76 %	n.g.	97 %	n.g.
DEE/Gasphase	75 %	72 %	n.g.	51 %	n.g.
DEE/Harz	70 %	68 %	n.g.	61 %	n.g.
n-Hexan/Gasphase/10 min Kaltelution	n.g.	n.g.	60 %	85 %	85 %
n-Hexan/Harz/10 min Kaltelution	84 %	93 %	91 %	88 %	96 %
n-Hexan/Gasphase/30 min Heißbatchextraktion	77 %	86 %	80 %	81 %	100 %
n-Hexan/Harz/30 min Heißbatchextraktion	82 %	88 %	87 %	86 %	107 %
Methylenchlorid/Gasphase/ 10 min Kaltelution	80 %	80 %	65 %	60 %	60 %
Methylenchlorid/Harz/ 10 min Kaltelution	89 %	83 %	77 %	99 %	107 %
Methylenchlorid/Gasphase/ 30 min Heißbatchextraktion	98 %	94 %	n.g.	97 %	87 %
Methylenchlorid/Harz/ 30 min Heißbatchextraktion	108 %	75 %	85 %	120 %	125 %

	1,3-D2CIPh	1,3,5-T3CIPh	1,2,4,5-T4CIPh	P5CIPh
DEE/Gasphase	71 %	62 %	n.g.	40 %
DEE/Harz	58 %	54 %	n.g.	24 %
n-Hexan/Gasphase/10 min Kaltelution	75 %	62 %	n.g.	37 %
n-Hexan/Harz/10 min Kaltelution	100 %	88 %	102 %	95 %
n-Hexan/Gasphase/30 min Heißbatchextraktion	88 %	92 %	96 %	88 %
n-Hexan/Harz/30 min Heißbatchextraktion	95 %	89 %	118 %	113 %
Methylenchlorid/Gasphase/ 10 min Kaltelution	70 %	63 %	62 %	70 %
Methylenchlorid/Harz/ 10 min Kaltelution	107 %	79 %	100 %	92 %
Methylenchlorid/Gasphase/ 30 min Heißbatchextraktion	75 %	69 %	n.g.	59 %
Methylenchlorid/Harz/ 30 min Heißbatchextraktion	133 %	86 %	100 %	104 %

	PARTIKELGEBUNDEN				FLÜCHTIG				GESAMTSUMME			
	A35/4	C40/4	D55/2	MERCK	A35/4	C40/4	D55/2	MERCK	A35/4	C40/4	D55/2	MERCK
2ClBz	3548	339	579	1436	23584	6937	2047	64847	27133	7276	2627	66283
3ClBz	1808	1233	823	336	14021	5395	3067	37339	15829	6628	3890	37675
4ClBz	7446	6805	3707	1060	15694	4141	2131	19903	23140	10946	5838	20963
5ClBz	1649	1476	1405	1241	1144	160	188	2797	2793	1636	1593	4037
6ClBz	5003	452	303	2604	7	0	9	188	5010	452	312	2793
Summe PCBz	19454	10304	6818	6676	54450	16633	7442	125074	73904	26937	14260	131751
2ClPh	18	9	13	n.n.	3	2	7	8	21	10	20	8
3ClPh	24	23	13	7	7	2	8	5	31	24	21	13
4ClPh	161	45	85	21	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	161	45	85	21
5ClPh	326	49	120	44	12	15	39	29	337	63	160	73
Summe PCIPh	528	125	231	73	22	18	55	42	550	143	286	115
T4CDD	192	147	21	308	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	192	147	21	308
P5CDD	781	365	107	391	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	781	365	107	391
H6CDD	1163	508	152	450	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	1163	508	152	450
H7CDD	1164	299	134	257	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	1164	299	134	257
O8CDD	1062	111	57	180	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	1062	111	57	180
Summe PCDD	4362	1430	472	1586	0	0	0	0	4362	1430	472	1586
T4CDF	2630	2158	535	4691	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	2630	2158	535	4691
P5CDF	6979	2914	1012	4858	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	6979	2914	1012	4858
H6CDF	8377	4045	1074	5073	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	8377	4045	1074	5073
H7CDF	4214	1400	600	1312	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	4214	1400	600	1312
O8CDF	1480	167	104	160	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	1480	167	104	160
Summe PCDF	23679	10685	3325	16094	0	0	0	0	23679	10685	3325	16094

Tab.8.4: Analysenwerte der einzelnen Chlorierungsstufen der thermischen Experimente bei 350 °C mit steinkohlestämmigen Aktivkohlen normiert auf einen Kohlenstoffgehalt von 4 %. Mittelwerte aus Doppelbestimmungen. Angaben in ng/g (n.n. = nicht nachweisbar; NWG = 0,1 ng abs.)

	PARTIKELGEBUNDEN						FLÜCHTIG						GESAMTSUMME					
	SA2	SA Plus	SA Super	SX2	D10	CA1	SA2	SA Plus	SA Super	SX2	D10	CA1	SA2	SA Plus	SA Super	SX2	D10	CA1
2CIBz	581	1858	701	1012	1733	1032	3839	5443	3037	6147	3705	86500	4420	7301	3738	7159	5438	87532
3CIBz	310	359	116	290	1259	1067	4641	5492	4390	7169	5344	107878	4951	5851	4506	7459	6603	108946
4CIBz	6291	4721	1672	5421	14198	3353	11523	15105	96335	17234	8750	32601	17813	19826	98007	22656	22948	35954
5CIBz	3517	3318	1938	2285	6357	296	2723	3421	6149	3661	1876	6748	6240	6739	8087	5946	8233	7044
6CIBz	7080	7236	8450	7012	5471	178	952	1558	3930	1457	412	1080	8032	8794	12380	8469	5883	1258
Summe PCIBz	17778	17492	12877	16021	29017	5927	23678	31018	113841	35668	20087	234807	41457	48510	126717	51689	49105	240734
2CIPh	37	54	54	31	94	289	62	79	28	44	172	450	99	134	82	75	266	739
3CIPh	57	96	96	65	69	428	102	219	125	103	55	494	160	315	221	169	124	922
4CIPh	105	91	87	86	60	192	7	23	5	3	7	130	112	114	93	89	66	322
5CIPh	289	370	364	310	177	57	40	43	20	39	33	53	329	413	384	349	211	111
Summe PCIPh	488	611	601	493	399	967	211	364	179	189	267	1128	699	976	780	682	667	2094
T4CDD	74	97	104	67	47	318	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	383	74	97	104	67	47	700
P5CDD	179	178	201	238	166	383	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	168	179	178	201	238	166	550
H6CDD	591	691	910	817	478	182	n.n.	n.n.	n.n.	1	n.n.	27	591	691	910	819	478	210
H7CDD	642	649	985	745	508	50	2	n.n.	n.n.	1	n.n.	n.n.	643	649	985	746	508	50
O8CDD	628	1035	1663	1031	464	18	3	1	n.n.	5	n.n.	n.n.	630	1036	1663	1036	464	18
Summe PCDD	2113	2650	3862	2898	1662	950	4	1	0	7	0	578	2117	2651	3862	2906	1662	1528
T4CDF	2289	2616	2532	1469	1691	3032	11	8	23	12	3	3187	2300	2624	2554	1481	1694	6219
P5CDF	1473	1587	1693	1910	2906	2337	12	6	14	12	2	894	1485	1593	1707	1922	2908	3232
H6CDF	2460	2970	3318	3268	3465	619	12	10	18	18	5	105	2472	2980	3336	3286	3470	724
H7CDF	1706	1788	2273	1901	2618	96	5	3	9	7	2	3	1710	1791	2282	1908	2621	99
O8CDF	774	1007	1524	972	976	n.n.	2	n.n.	n.n.	1	n.n.	n.n.	777	1007	1524	973	976	0
Summe PCDF	8701	9968	11339	9519	11657	6084	41	28	64	50	13	4189	8743	9995	11403	9569	11669	10273

Tab.8.5: Analysenwerte der einzelnen Chlorierungsstufen der thermischen Experimente bei 350 °C mit torfstämmigen Aktivkohlen normiert auf einen Kohlenstoffgehalt von 4 %. Mittelwerte aus Doppelbestimmungen. Angaben in ng/g (n.n. = nicht nachweisbar; NWG = 0,1 ng abs.)

	PARTIKELGEBUNDEN						FLÜCHTIG						GESAMTSUMME					
	M-unbeh.	M-H ₂ O ₂	M-Fentons	M-HNO ₃	M-Cl ₂	M-Cl ₂ +Cu	M-unbeh.	M-H ₂ O ₂	M-Fentons	M-HNO ₃	M-Cl ₂	M-Cl ₂ +Cu	M-unbeh.	M-H ₂ O ₂	M-Fentons	M-HNO ₃	M-Cl ₂	M-Cl ₂ +Cu
2ClBz	871	2409	2611	998	1180	253	10199	8796	10118	4399	5242	3376	11070	11205	12728	5397	6423	3629
3ClBz	298	350	227	776	228	100	24445	20162	29479	9232	4402	5471	24743	20512	29706	10008	4629	5572
4ClBz	1908	2026	1080	3548	1994	160	33592	32397	33401	13479	6462	12261	35500	34423	34481	17027	8456	12422
5ClBz	2537	2613	1729	3707	3129	504	4496	5818	6420	3704	2455	11418	7033	8431	8149	7411	5584	11922
6ClBz	8181	8110	5618	7898	15455	3201	5132	6246	6027	2702	2634	13315	13313	14356	11646	10600	18089	16516
Summe PCIBz	13794	15508	11265	16928	21987	4218	77864	73419	85445	33515	21195	45843	91658	88927	96710	50443	43182	50061
2ClPh	150	143	285	1896	156	95	n.n.	n.n.	143	n.n.	n.n.	n.g.	150	143	429	1896	156	95
3ClPh	117	118	117	198	145	44	n.n.	n.n.	60	n.n.	n.n.	n.g.	117	118	177	198	145	44
4ClPh	160	168	59	302	449	36	n.n.	n.n.	10	n.n.	n.n.	n.g.	160	168	69	302	449	36
5ClPh	192	168	129	408	957	137	n.n.	n.n.	38	n.n.	n.n.	n.g.	192	168	167	408	957	137
Summe PCIPh	619	597	590	2805	1707	312	0	0	251	0	0	0	619	597	841	2805	1707	312
T4CDD	216	189	171	112	40	n.n.	n.n.	n.n.	2	n.n.	n.n.	1	217	189	173	112	40	1
P5CDD	829	710	570	391	102	2	3	n.n.	6	n.n.	n.n.	8	832	710	576	391	102	10
H6CDD	1442	1333	1184	774	337	30	3	3	9	n.n.	n.n.	72	1446	1336	1193	774	337	102
H7CDD	1287	1313	1065	762	1196	511	2	0	7	n.n.	5	1062	1289	1313	1071	762	1201	1573
O8CDD	1013	1006	817	480	3842	13972	0	0	4	n.n.	7	13325	1013	1006	821	480	3849	27297
Summe PCDD	4787	4551	3807	2519	5518	14514	9	3	28	0	12	14468	4796	4553	3835	2519	5530	28982
T4CDF	5104	3870	3566	1329	484	20	29	32	66	6	6	54	5132	3902	3632	1335	490	74
P5CDF	7924	6475	5252	3020	899	80	31	32	65	7	6	239	7955	6508	5316	3028	905	319
H6CDF	6956	6075	7884	3747	2144	493	30	36	69	10	18	1106	6985	6111	7954	3757	2163	1599
H7CDF	4541	4454	5616	2841	5235	2969	11	11	43	2	25	3671	4551	4465	5660	2843	5261	6640
O8CDF	1156	1172	893	769	9176	6694	n.n.	n.n.	4	n.n.	16	1648	1156	1172	897	769	9192	8342
Summe PCDF	25680	22047	23211	11706	17939	10256	100	110	247	25	71	6719	25780	22157	23459	11731	18010	16974

Tab.8.6: Analysenwerte der einzelnen Chlorierungsstufen der thermischen Experimente bei 350 °C mit modifizierten Aktivkohlen normiert auf einen Kohlenstoffgehalt von 4 %. Mittelwerte aus Doppelbestimmungen. Angaben in ng/g (n.n. = nicht nachweisbar; NWG = 0,1 ng abs.; n.g. = nicht gemessen)

	PARTIKELGEBUNDEN					FLÜCHTIG					GESAMTSUMME				
	M-	M-H ₂ O ₂	M-	M-HNO ₃	M-Cl ₂	M-	M-H ₂ O ₂	M-	M-HNO ₃	M-Cl ₂	M-	M-H ₂ O ₂	M-	M-HNO ₃	M-Cl ₂
	unbeh.	Fentons				unbeh.	Fentons				unbeh.	Fentons			
2ClBz	3288	2830	5663	2486	2349	979	1752	705	537	1624	4267	4582	6369	3023	3973
3ClBz	695	1430	1380	669	698	74	498	18	109	209	769	1928	1398	778	907
4ClBz	950	3452	3135	1830	1493	26	337	165	70	110	976	3789	3299	1899	1603
5ClBz	309	1258	1500	1288	1224	9	82	34	34	23	318	1340	1534	1322	1247
6ClBz	366	1704	1107	1634	1598	9	43	27	25	26	374	1747	1134	1659	1623
Summe PCIBz	5608	10674	12786	7907	7362	1097	2711	949	774	1992	6704	13385	13734	8681	9354
2ClPh	4269	369	286	421	258	205	218	136	189	205	4473	587	422	610	463
3ClPh	1244	510	168	791	227	53	61	74	56	60	1297	571	243	847	286
4ClPh	703	426	322	357	241	12	14	10	12	11	715	440	332	368	252
5ClPh	424	864	784	495	639	58	59	56	51	60	483	924	840	546	700
Summe PCIPh	6640	2170	1561	2064	1364	329	352	277	307	337	6968	2522	1837	2371	1701
T4CDD	2	4	4	n.n.	4	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	2	4	4	n.n.	4
P5CDD	n.n.	15	18	n.n.	7	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	15	18	n.n.	7
H6CDD	15	53	47	36	13	n.n.	n.n.	2	n.n.	n.n.	15	53	49	36	13
H7CDD	24	77	65	58	28	n.n.	n.n.	10	n.n.	n.n.	24	77	76	58	28
O8CDD	23	75	54	75	83	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	23	75	54	75	83
Summe PCDD	62	224	189	169	136	0	0	12	0	0	62	224	201	169	136
T4CDF	68	266	112	37	25	n.n.	n.n.	14	n.n.	n.n.	68	266	126	37	25
P5CDF	105	323	136	126	24	n.n.	n.n.	70	n.n.	n.n.	105	323	206	126	24
H6CDF	105	416	253	251	84	n.n.	n.n.	42	n.n.	n.n.	105	416	295	251	84
H7CDF	86	367	268	294	150	n.n.	n.n.	25	n.n.	n.n.	86	367	293	294	150
O8CDF	82	354	135	292	273	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	82	354	135	292	273
Summe PCDF	446	1726	904	1000	556	0	0	152	0	0	446	1726	1056	1000	556

Tab.8.7: Analysenwerte der einzelnen Chlorierungsstufen der thermischen Experimente bei 300 °C mit modifizierten Aktivkohlen normiert auf einen Kohlenstoffgehalt von 4 %. Angaben in ng/g (n.n. = nicht nachweisbar; NWG = 0,1 ng abs.)

	PARTIKELGEBUNDEN					FLÜCHTIG					GESAMTSUMME				
	M-	M-H ₂ O ₂	M-	M-HNO ₃	M-Cl ₂	M-	M-H ₂ O ₂	M-	M-HNO ₃	M-Cl ₂	M-	M-H ₂ O ₂	M-	M-HNO ₃	M-Cl ₂
	unbeh.	Fentons	unbeh.	Fentons	unbeh.	Fentons	unbeh.	Fentons	unbeh.	Fentons	unbeh.	Fentons	unbeh.	Fentons	unbeh.
2ClBz	1392	1410	1047	960	1017	172	140	254	142	354	1564	1550	1302	1101	1371
3ClBz	46	28	44	25	107	2	2	1	2	188	48	30	45	26	295
4ClBz	20	35	27	26	636	1	1	n.n.	n.n.	8	21	36	28	26	644
5ClBz	36	64	37	81	490	2	2	1	1	6	38	65	38	82	496
6ClBz	34	54	23	76	392	2	2	2	2	4	36	55	25	78	396
Summe PCBz	1528	1591	1178	1168	2643	180	146	259	146	560	1707	1737	1437	1314	3203
2ClPh	129	95	179	232	n.g.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	129	95	179	232	n.g.
3ClPh	98	78	544	76	n.g.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	98	78	544	76	n.g.
4ClPh	6	43	136	48	n.g.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	6	43	136	48	n.g.
5ClPh	76	41	21	31	n.g.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	76	41	21	31	n.g.
Summe PCIPh	309	256	881	386	0	0	0	0	0	0	309	256	881	386	0
T4CDD	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
P5CDD	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
H6CDD	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
H7CDD	2	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	2	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
O8CDD	3	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	3	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Summe PCDD	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5	0	0	0	0
T4CDF	1	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	1	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
P5CDF	1	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	1	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
H6CDF	2	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	2	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
H7CDF	4	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	4	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
O8CDF	3	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	3	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Summe PCDF	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10	0	0	0	0

Tab.8.8: Analysenwerte der einzelnen Chlorierungsstufen der thermischen Experimente bei 250 °C mit modifizierten Aktivkohlen normiert auf einen Kohlenstoffgehalt von 4 %. Angaben in ng/g (n.n. = nicht nachweisbar; NWG = 0,1 ng abs.; n.g. = nicht gemessen)

	SF 7 unbeh.	SF 7	SF7/CuCl ₂	SF 4 unbeh.	SF 4	SF4/CuCl ₂	SF 1 unbeh.	SF 1	SF1/CuCl ₂
	20-38 µm	300°C/2h 20-38 µm	300°C/2h 20-38 µm	150-300 µm	300°C/2h 150-300 µm	300°C/2h 150-300 µm	>800 µm	300°C/2h >800 µm	300°C/2h >800 µm
2ClBz	548	4156	295	277	700	250	77	196	47
3ClBz	447	963	42	66	271	11	53	100	12
4ClBz	953	1866	118	184	1573	20	81	228	130
5ClBz	943	2152	606	198	2877	143	54	205	1950
6ClBz	824	3231	4642	113	5727	2590	25	215	5717
Summe PClBz	3714	12368	5702	838	11148	3013	291	945	7857
2ClPh	41	1077	223	14	420	109	3	23	43
3ClPh	435	1697	192	169	154	88	43	21	18
4ClPh	1521	950	115	426	253	37	109	120	77
5ClPh	917	2629	67	176	1307	28	44	160	640
Summe PClPh	2914	6353	597	785	2134	261	199	324	778
T4CDD	45	69	n.n.	4	12	n.n.	1	n.n.	n.n.
P5CDD	109	455	n.n.	11	67	n.n.	2	1	n.n.
H6CDD	288	1918	2	24	238	1	3	4	2
H7CDD	472	4181	26	33	497	10	3	9	63
O8CDD	1372	7400	1782	70	713	283	8	20	1319
Summe PCDD	2286	14023	1810	142	1528	295	17	35	1384
T4CDF	456	1553	2	24	287	1	2	9	1
P5CDF	487	3749	6	29	550	2	3	16	7
H6CDF	480	6086	32	26	879	16	2	22	61
H7CDF	233	5966	265	14	823	155	1	21	460
O8CDF	121	5795	4083	6	774	3195	1	22	4890
Summe PCDF	1778	23149	4387	100	3313	3369	9	90	5419
PCDF/PCDD	0,8	1,7	2,4	0,7	2,2	11,4	0,5	2,6	3,9

Tab.8.9: Analysenwerte der einzelnen Chlorierungsstufen (der partikelgebundenen Anteile) der thermischen Experimente bei 300 °C mit einzelnen Siebfraktionen der Originalflugasche normiert auf einen Kohlenstoffgehalt von 4 %. Angaben in ng/g (n.n. = nicht nachweisbar; NWG = 0,1 ng abs.)

	SF 7 unbeh.	SF 7 300°C/2h	SF7/CuCl ₂ 300°C/2h	SF 4 unbeh.	SF 4 300°C/2h	SF4/CuCl ₂ 300°C/2h	SF 1 unbeh.	SF 1 300°C/2h	SF1/CuCl ₂ 300°C/2h
	20-38 µm	20-38 µm	20-38 µm	150-300 µm	150-300 µm	150-300 µm	>800 µm	>800 µm	>800 µm
2ClBz	548	10696	2281	277	1306	532	77	229	325
3ClBz	447	13741	9209	66	1719	1066	53	102	2256
4ClBz	953	31046	23425	184	5327	5530	81	230	9444
5ClBz	943	9387	28118	198	4705	9242	54	206	4361
6ClBz	824	25660	45549	113	6702	18423	25	213	8352
Summe PCBz	3714	90530	108581	838	19758	34793	291	984	24738
2ClPh	41	1111	223	14	435	109	3	27	43
3ClPh	435	1719	192	169	164	88	43	23	18
4ClPh	1521	957	115	426	255	37	109	120	77
5ClPh	917	2666	67	176	1318	28	44	161	640
Summe PClPh	2914	6453	597	785	2172	261	199	331	778
T4CDD	45	69	4	4	12	0	1	n.n.	n.n.
P5CDD	109	455	24	11	67	2	2	1	3
H6CDD	288	1918	93	24	238	9	3	4	153
H7CDD	472	4181	926	33	497	97	3	9	3010
O8CDD	1372	7400	6147	70	713	1432	8	20	4052
Summe PCDD	2286	14023	7195	142	1528	1540	17	35	7219
T4CDF	456	1553	128	24	287	16	2	9	5
P5CDF	487	3749	423	29	550	40	3	16	434
H6CDF	480	6086	1647	26	879	244	2	22	3513
H7CDF	233	5966	6922	14	823	1806	1	21	13380
O8CDF	121	5795	62731	6	774	5289	1	22	21299
Summe PCDF	1778	23149	71851	100	3313	7395	9	90	38631
PCDF/PCDD	0,8	1,7	10,0	0,7	2,2	4,8	0,5	2,6	5,4

Tab.8.10: Analysenwerte der einzelnen Chlorierungsstufen (der Gesamtsumme aus partikelgebundenen und flüchtigen Anteile) der thermischen Experimente bei 300 °C mit einzelnen Siebfraktionen der Originalflugasche normiert auf einen Kohlenstoffgehalt von 4 %. Angaben in ng/g (n.n. = nicht nachweisbar; NWG = 0,1 ng abs.)