

---

**Forschungszentrum Karlsruhe**  
Technik und Umwelt

---

**Wissenschaftliche Berichte**  
FZKA 5880

**Einfluß von Schwefel auf  
die De-Novo-Synthese  
organischer Verbindungen  
aus Restkohlenstoff von  
Flugasche bei der  
Müllverbrennung**

**R. Bechtler**

Institut für Technische Chemie

Mai 1997

---



**Forschungszentrum Karlsruhe**

**Technik und Umwelt**

**Wissenschaftliche Berichte**

**FZKA 5880**

---

**Einfluß von Schwefel auf die De-Novo-Synthese  
organischer Verbindungen aus Restkohlenstoff von Flugasche  
bei der Müllverbrennung**

**Ralf Bechtler**

Institut für Technische Chemie

Von der naturwissenschaftlich-mathematischen Gesamtfakultät  
der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg  
genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe  
1997

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

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

**ISSN 0947-8620**

## Zusammenfassung

### Einfluß von Schwefel auf die De-Novo-Synthese organischer Verbindungen aus Restkohlenstoff von Flugasche bei der Müllverbrennung

Bei Anlagen zur thermischen Abfallbehandlung wird im Abgassystem ein breites Spektrum an polychlorierten Spurenverbindungen gebildet. Die Ergebnisse der letzten Jahre haben gezeigt, daß die Theorie der „De-Novo-Synthese“ geeignet ist, die Beobachtungen zu erklären. Hierbei erfolgt im Abgaskanal der Müllverbrennung bei Temperaturen von 250° bis 350°C eine Neubildung (de-novo) polychlorierter organischer Verbindungen. Diese beruht im wesentlichen auf heterogen katalysierten Gas-Feststoffreaktionen aus Kohlepartikeln, Sauerstoff und anorganischem Chlorid mit mineralischen Katalysatoren auf der Oberfläche der Flugasche. Im makromolekularen Kohlenstoff als Edukt liegen die Strukturen der polychlorierten Verbindungen im wesentlichen schon vor. Im Rahmen der vorliegenden Dissertation standen **folgende Aufgaben** im Vordergrund:

- Thermische Behandlung von Flugasche, einschließlich der **Optimierung von analytischen Verfahren** zur Quantifizierung hochchlorierter Verbindungen in Abhängigkeit von Temperatur, Reaktionszeit und Schwefelgehalt der Flugasche.
- **Untersuchungen zum Einfluß von Schwefel** auf den heterogen katalysierten Kohlenstoffabbau und die De-Novo-Synthese polychlorierter Verbindungen.
- **Theoretische Entwicklung eines Reaktionsmodells**, zur Beschreibung der Kinetik des Abbaus von Restkohlenstoff auf Flugasche, mit einer Simulation von Bildungs- und Folgereaktionen der polychlorierten Verbindungen.

#### Ergebnisse und Diskussion:

- Nach thermischer Behandlung und Aufarbeitung der Flugasche wurden eine Reihe von Verbindungen identifiziert und quantifiziert, wie das Cl<sub>4</sub>-Thiophen, polychlorierte Benzo- und Dibenzothiophene, Cl<sub>7</sub>- und Cl<sub>8</sub>-Phenylthiophen. Daneben gelang es reaktive Zwischenprodukte zu finden. Dies waren meist Aromaten mit einer Vinyl- oder Butadienyl-Gruppe, die durch Perchlorierung stabilisiert sind. Im einzelnen waren dies Cl<sub>7</sub>- und Cl<sub>8</sub>-Styrol, Cl<sub>10</sub>-Vinylnaphthaline, Cl<sub>10</sub>-Phenylbutadien, Cl<sub>10</sub>-Oktatetraen, Cl<sub>10</sub>-Bisbutadienylsulfide (Cl<sub>10</sub>-BBS) und Cl<sub>12</sub>-Stilbene. Nach 60 min. Reaktionsdauer ist ein Bildungsmaximum dieser Verbindungen zu beobachten.
- Mit zunehmendem Schwefelgehalt der Flugasche ändert sich das Crackprodukt-Spektrum und es erfolgt eine geringere Bildung von PCIBz. Jedoch nimmt die Bildung der PCDD zu, verglichen zu den PCDF. Ansteigende Konzentrationen der Thiophene, Benzo-, Dibenzo-, Phenylthiophene und Cl<sub>10</sub>-BBS deuten an, daß intermediär gebildete Strukturen mit Kohlenstoff-Chlor-Bindungen in Dimerisierungs- oder Cyclisierungsreaktionen mit Schwefel involviert sind. Der Schwefel reagiert offenbar bevorzugt mit polychlorierten Butadienen, Styrolen, Biphenylen und Phenylbutadienen.
- Ein mathematisches Modell zur Beschreibung der Kinetik des heterogen katalysierten Abbaus von Kohlepartikeln auf Flugasche zu verschiedenen Produkten konnte beschrieben werden. Die Bildung von CO<sub>2</sub>/CO erfolgt hierbei durch Kombination zweier Reaktionen erster Ordnung. Die Zugabe von Schwefel zur Flugasche vor der thermischen Behandlung, hat einen Einfluß auf die heterogen katalysierte Oxidation von Kohlenstoff. Bei Temperaturerhöhung ist in Gegenwart von Schwefel die Geschwindigkeit der schnelleren Reaktion ( $k_1$ ) reduziert, was auf einen diffusionskontrollierten Mechanismus schließen läßt. Parallel hierzu sind die Werte für  $k_2$  höher als bei schwefelfreier Flugasche und mit steigender Temperatur nimmt der Effekt zu. Transportphänomene der Reaktionspartner beeinflussen somit deren Kinetik.

## Abstract

### The Influence of Sulfur on the De-Novo-Synthesis of organic Compounds from residual Carbon on Fly Ash of the Municipal Waste Incineration

In municipal waste incineration plants, a large variety of polychlorinated trace compounds are formed in the exhaust gas system. The results of 15 years research on incineration processes indicated that the **de-novo-synthesis** is suitable to explain the observations. In this theory, a new formation of polychlorinated compounds occurs as heterogeneous catalytic reactions in the cooling zone between 250 and 350°C on the surface of the fly ash. The educts are carbonaceous material, oxygen and anorganic chloride with mineral components as catalysts. The macromolecular carbon on fly ash is a source for the formation of polychlorinated organic compounds during the metal-catalyzed degradation. In this dissertation, **the following objectives** were investigated:

- Performance of thermal experiments including the **optimization of analytical methods** to quantify highly chlorinated compounds in dependence of the temperature, annealing time and sulfur-content of the fly ash.
- **Investigations on the influence of elemental sulfur** on the heterogeneous carbon-decomposition and the de-novo-synthesis of polychlorinated compounds.
- **Development of a mathematic model** to describe the kinetic of the decomposition of particulate carbon on fly ash and the formation of different products.

#### Results and Discussion:

- After thermal treatment and clean-up of the fly ash, a series of compounds was identified and quantified such as PCDD, PCDF, PCIBz, Cl<sub>4</sub>-thiophene, polychlorinated benzo- and dibenzothiophenes, Cl<sub>7</sub>- and Cl<sub>8</sub>-phenylthiophene. Apart from those, other intermediate structures are determined. These compounds are aromatics with a vinyl- or butadienyl-group, stabilized by perchlorination. In detail, the compounds are Cl<sub>7</sub>- and Cl<sub>8</sub>-styrene, Cl<sub>10</sub>-vinyl-naphthalenes, Cl<sub>10</sub>-phenylbutadiene, Cl<sub>10</sub>-octatetraene, Cl<sub>10</sub>-bisbutadienylsulfides (Cl<sub>10</sub>-BBS) and Cl<sub>12</sub>-stilbenes. Their clear maximum of formation occurs after 60 min. reaction time.
- Increasing amounts of sulfur on the fly ash lead to other compositions of the crack-products and the formation of PCIBz is reduced. In contrast, the formation of PCDD is preferred compare to that of PCDF. Increasing amounts of thiophenes, benzothiophenes, dibenzothiophenes, phenylthiophenes and Cl<sub>10</sub>-BBS indicated, that intermediate aromatic and aliphatic structures with carbon-chlorine bonds may react with sulfur under dimerization or cyclization. So the sulfur may be involved in reactions of polychlorinated butadiens, styrenes, biphenyls and phenylbutadienes.
- A mathematic model for the kinetic of carbon decomposition on fly ash to various products was presented. The formation of CO<sub>2</sub>/CO, was described in good approximation by a combination of two heterogeneous catalytic first order reactions. By addition of elemental sulfur to the fly ash before thermal treatment, an influence on the heterogeneous metal-catalyzed oxidation of the carbon is observed. With increasing temperatures, the reaction constant  $k_1$  of the fast reaction is reduced in the presence of sulfur. From this it is indicated that a diffusion controlled process is responsible for the first reaction. Parallel, the rate for the second reaction ( $k_2$ ) is higher than without sulfur and its importance increasing at higher temperatures. The transport of the reaction partners influences the kinetics of the reaction.

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Vorwort</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>3</b>
<b>3</b>	<b>Einleitung</b>	<b>5</b>
<b>4</b>	<b>Problemstellung</b>	<b>7</b>
<b>5</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>8</b>
5.1	Allgemeine Vorgehensweise	8
5.2	Charakterisierung der Flugasche	8
5.3	Vorbehandlung der Flugasche	9
5.4	Apparativer Aufbau	10
5.5	Probenaufarbeitung	11
5.6	Gaschromatographie-Atomemissionsspektrometrie (GC/AES)	13
5.7	Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC/MS)	15
5.8	Bestimmung von organisch gebundenem Kohlenstoff	22
<b>6</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>23</b>
6.1	Bildung von organischen Spurenstoffen (Überblick)	23
6.1.1	Bildung polychlorierter Spurenstoffe	25
6.1.2	Bildung organischer Schwefelverbindungen bei 540°C	29
6.2	Darstellung polychlorierter organischer Schwefelverbindungen	30
6.2.1	Polychlorierte Dibenzothiophene (PCDBT)	30
6.2.2	Polychlorierte Thianthrene (PCTA)	31
6.3	Die De-Novo-Synthese auf Flugasche	32
6.3.1	Temperaturabhängigkeit	33
6.3.1.1	Chlorbenzole	34
6.3.1.2	PCDD	35
6.3.1.3	PCDF	36
6.3.1.4	PCBT	37
6.3.1.5	PCDBT	38
6.3.1.6	Andere chlorierte Schwefelverbindungen	39
6.3.1.7	Sonstige chlorierte Verbindungen	40
6.3.1.8	Summenparameter quantifizierter polychlor. Verb.	41
6.3.1.8.1	Organisch gebundener Kohlenstoff	41

6.3.1.8.2	Organisch gebundenes Chlor	42
6.3.1.8.3	Organisch gebundener Schwefel	43
6.3.1.9	Ergebnisse der Temperaturabhängigkeit	44
6.3.2	Zeitabhängigkeit	45
6.3.2.1	Zeitabhängigkeit der Kohlenstoffoxidation	45
6.3.2.2	Chlorbenzole	46
6.3.2.3	PCDD	46
6.3.2.4	PCDF	52
6.3.2.5	PCBT	52
6.3.2.6	PCDBT	56
6.3.2.7	Weitere chlorierte Schwefelverbindungen	56
6.3.2.8	Sonstige chlorierte Verbindungen	59
6.3.2.9	Verhältnis reine Aromaten / restliche Verbindungen	59
6.3.2.10	Ergebnisse der Zeitabhängigkeit	60
6.3.3	Einfluß von Schwefel	61
6.3.3.1	Kohlenstoffoxidation	62
6.3.3.2	PCDD und PCDF	63
6.3.3.3	Chlorbenzole	67
6.3.3.4	PCBT	67
6.3.3.5	PCDBT	71
6.3.3.6	Weitere chlorierte Schwefelverbindungen	71
6.3.3.7	Sonstige chlorierte Verbindungen	74
6.3.3.8	Verhältnis PCDD / PCDF	78
6.3.3.9	Verhältnis PCBz / restliche polychlor. Verbindungen	79
6.3.3.10	Verhältnis reine Aromaten / restliche Verbindungen	80
6.3.3.11	Summenparameter quantifizierter polychlor. Verb.	81
6.3.3.11.1	Organisch gebundener Kohlenstoff	81
6.3.3.11.2	Organisch gebundenes Chlor	82
6.3.3.11.3	Organisch gebundener Schwefel	84
6.3.3.12	Ergebnisse der Schwefelabhängigkeit	85
6.3.4	Diskussion der Bildungswege	87
<b>7</b>	<b>Mathematische Modellierung der Ergebnisse</b>	<b>89</b>
7.1	<b>Kohlenstoffoxidation</b>	<b>89</b>
7.1.1	Kinetisches Modell	89
7.2	<b>De-Novo-Synthese polychlorierter Spurenstoffe</b>	<b>95</b>
7.2.1	Kinetisches Modell	95
7.2.2	Chlorbenzole	99

7.2.3 Vergleich PCDD und PCDF	107
7.2.4 PCBT	107
7.2.5 Vergleich PCDBT und PCDF	110
7.2.6 Weitere chlorierte Schwefelverbindungen	113
7.2.7 Sonstige chlorierte Verbindungen	113
<b>7.3 Reaktive Zwischenprodukte der De-Novo-Synthese</b>	<b>116</b>
<b>7.4 Summenparameter quantifizierter polychlorierter Verbindungen</b>	<b>120</b>
7.4.1 Kinetisches Modell	120
7.4.2 Organisch gebundener Kohlenstoff	123
7.4.3 Organisch gebundenes Chlor	126
7.4.4 Organisch gebundener Schwefel	129
7.4.5 Ergebnisse	136
<b>7.5 Einfluß von Schwefel</b>	<b>137</b>
7.5.1 Kohlenstoffoxidation	137
7.5.2 Gebundener Kohlenstoff der quantifizierten polychlor. Verb.	139
<b>8 Fehlerbetrachtung</b>	<b>142</b>
<b>9 Zusammenfassende Diskussion und Ausblick</b>	<b>144</b>
<b>9.1 Zusammenfassende Diskussion</b>	<b>144</b>
9.1.1 Einführung	144
9.1.2 Zum Mechanismus der De-Novo-Synthese	145
9.1.3 Einfluß der Versuchsparameter anhand eines kinet. Modells	146
<b>9.2 Ausblick</b>	<b>150</b>
<b>10 Literaturverzeichnis</b>	<b>151</b>
<b>11 Anhang</b>	<b>155</b>
11.1 Massenspektren einiger identifizierter Verbindungen	155
11.2 Liste der verwendeten Geräte und Chemikalien	167
11.3 Verzeichnis der Abkürzungen	170

## 1 Vorwort

Zur Entsorgung kommunaler sowie industrieller fester Abfälle werden in Deutschland zur Zeit 51 Müllverbrennungsanlagen betrieben. Trotz großer Anstrengungen zur stofflichen Verwertung verbleiben erhebliche Mengen an Sondermüll und Restmüll. Prinzipiell soll das kommunale Müllmanagement auch unter betriebswirtschaftlichen Gesichtspunkten unter Einbeziehung der langfristigen Folgekosten, beispielsweise einer Deponie, betrieben werden.

Die Erfahrung der vergangenen Jahrzehnte hat gezeigt, daß vor allem durch belastete Sickerwässer, Geruchsbelästigung sowie Verschiebungen innerhalb von Deponien aufgrund einer Volumenreduktion erhebliche Folgekosten entstehen.

Aufgrund neuer gesetzlicher Bestimmungen muß der Restmüll gemäß der technischen Anleitung (TA) „Siedlungsabfall“ <sup>[1]</sup> ab dem 01.07.1993 so vorbehandelt werden, daß der Kohlenstoffgehalt auf unter 5% reduziert wird. Damit ist das Ablagern von unbehandeltem Restmüll nicht mehr gestattet. Alle bisher betriebenen Anlagen funktionieren nach demselben Prinzip der Rostfeuerung. Die wesentlichen Umweltschutzvorschriften für solche Anlagen sind im Bundes-Immissionsschutzgesetz (BImSchG) <sup>[2]</sup> festgelegt. Die 17. Verordnung dieses Gesetzes <sup>[3]</sup> definiert die Mindestanforderungen an den Verbrennungsvorgang. Generell kann man bei solchen Anlagen von einer Schadstoffsinke ausgehen. Die problematischen Inhaltsstoffe des Mülls wie organische, auch polyhalogenierte Verbindungen oder Schwermetalle werden hierbei gebunden oder gelangen in die abgasseitigen Reinigungsanlagen, welche in den letzten Jahren optimiert werden konnten. Erst dann kann der verbleibende unbedenkliche Rest durch Deponierung abgelagert werden. Demgegenüber gibt es in weiten Kreisen der Bevölkerung noch erhebliche Akzeptanzprobleme bezüglich dieser Technik.

Heute denkt man darüber nach, den erheblichen Heizwert des Restmülls, der vergleichbar dem Brennstoff Braunkohle ist, zu nutzen. Dies kann erfolgen durch Nutzung der Fernwärme oder eine Umwandlung in elektrische Energie. Deshalb muß im Rahmen des Genehmigungsverfahrens einer thermischen Behandlungsanlage auch eine Energiebilanz dieser Anlage erstellt werden.

In diesem Zusammenhang sind zwei Verfahren entwickelt worden: Das „Thermoselect“-Verfahren der USEG-GmbH sowie das „Schwel-Brenn-Verfahren“ der Siemens AG. Bei beiden Verfahren kann ein Teil der Abhitze als Fernwärme oder elektrische Energie genutzt werden. Weiterhin kann der überwiegende Teil der nach der thermischen Behandlung produzierten Reststoffe einer Wiederverwertung, z.B. als Untergrund im Straßenbau, zugeführt werden. Dies führt zu einer erheblichen Reduktion der Mengen, die deponiert werden müssen.



## 2 Zusammenfassung

Bei den bisher betriebenen großtechnischen Anlagen zur thermischen Abfallbehandlung wird im Abgassystem ein breites Spektrum an polychlorierten Spurenverbindungen gebildet. In diesem Zusammenhang konzentriert sich die internationale wissenschaftliche Forschung zum einen auf Verfahren zur Reduktion dieser Emissionen, zum anderen stehen die Bildungsmechanismen für diese Verbindungsklassen noch in der Diskussion. Die Ergebnisse der letzten Jahre haben gezeigt, daß die Theorie der „De-Novo-Synthese“ am besten geeignet ist, die Beobachtungen zu erklären. Hierbei erfolgt im Abgaskanal von Müllverbrennungsanlagen bei Temperaturen von 250° bis 350°C eine Neubildung (de-novo) polychlorierter organischer Verbindungen. Diese beruht im wesentlichen auf heterogen katalysierten Gas-Feststoffreaktionen aus Kohlepartikeln, Sauerstoff und anorganischem Chlorid mit mineralischen Katalysatoren auf der Oberfläche der Flugasche.

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation standen folgende Aufgaben im Vordergrund:

- a) Thermische Behandlung von Flugasche, einschließlich der **Optimierung von analytischen Verfahren** zur Identifikation und dem Bildungsverhalten instabiler polychlorierter Zwischenverbindungen. Dabei sollten verschiedene Versuchsparameter wie Temperatur, Reaktionszeit und Schwefelgehalt der Flugasche variiert werden.

Zunächst wurde im Labormaßstab ein Reaktor zur Simulation der Vorgänge eines Abgassystems aufgebaut und Flugasche einer kommunalen Müllverbrennungsanlage thermisch behandelt. Parallel dazu wurden analytische Verfahren entwickelt, mit denen auf Flugaschen bisher unbekannte Verbindungsklassen identifiziert und quantitativ bestimmt werden konnten. Hierbei wurde unter anderem durch eine modifizierte Variante der Probenaufarbeitung das Spektrum der durch De-Novo-Synthese gebildeten polychlorierten Spurenstoffe um zahlreiche schwefelorganische Verbindungen erweitert.

Daneben konnten perchlorierte Vinyl- und Butadienyl-Verbindungen sowie Polyene identifiziert und quantitativ bestimmt werden. Diese haben bei maximaler Abbaugeschwindigkeit des Restkohlenstoffs der Flugasche ein Bildungsmaximum, unterliegen jedoch mit zunehmender Reaktionszeit in verstärktem Maße Folgereaktionen. Eine Reaktion primär gebildeter und bevorzugt perchlorierter Bruchstücke wie Butadiene, Vinylbutadiene, Styrole, Phenylbutadiene und Biphenyle mit elementarem Schwefel wird vermutet, was durch ansteigende Konzentrationen der entsprechenden polychlorierten Thiophene, Cl<sub>10</sub>-Bisbutadienylsulfide, Cl<sub>4</sub>-Thienothiophene, Benzothiophene, Phenylthiophene und Dibenzothiophene erhärtet wird. Durch Perchlorierung erfolgt eine Stabilisierung, womit deren Analytik ermöglicht wird.

- b) **Untersuchungen zum Einfluß von Schwefel** auf den heterogen katalysierten Kohlenstoffabbau und der De-Novo-Synthese polychlorierter Verbindungen.

**In Abhängigkeit vom Schwefelgehalt** der Flugasche wird die schnelle heterogen katalysierte Reaktion ( $k_1$ ) nicht beeinflusst. Offenbar hat dieses Additiv keinen Einfluß auf die katalytische Aktivität des Katalysators auf der Oberfläche der makromolekularen Kohle. Aufgrund der ermittelten negativen Aktivierungsenergie liegt vermutlich eine diffusionskontrollierte Reaktion vor. Als geschwindigkeitsbestimmende Schritte werden Transportphänomene vermutet, die durch elementaren Schwefel nicht beeinflusst werden. Dagegen wird die zweite Reaktion des oxidativen Abbaus von Kohlenstoff ( $k_2$ ) in Abhängigkeit vom Schwefelgehalt deutlich vermindert.

**Durch elementaren Schwefel** wird die De-Novo-Synthese polychlorierter Spurenverbindungen stark beeinflusst. Für die polychlorierten Dibenzodioxine (PCDD) erfolgt in Abhängigkeit vom Schwefelgehalt der Flugasche eine kontinuierlich ansteigende Bildung, wohingegen der Anteil der Chlorbenzole (PCIBz) abnimmt. Im Vergleich zu den polychlorierten Dibenzofuranen (PCDF) werden mehr PCDD gebildet.

Nach der thermischen Behandlung der Flugasche zwischen 350° und 450°C verbleiben mit zunehmendem Schwefelgehalt höhere Konzentrationen an Restkohlenstoff. Damit verbunden ist eine Abnahme der Bildung polychlorierter Verbindungen, ihr durchschnittlicher Chlorierungsgrad nimmt jedoch zu. Bei sämtlichen thermischen Versuchen begann ab 295°C eine schnelle exotherme Reaktion mit maximaler Umsatzrate bei 347°C, die nach 60 min. nahezu beendet ist. Der jetzt noch vorhandene Kohlenstoff wird über die langsamere Reaktion ( $k_2$ ) weiter abgebaut.

- c) **Theoretische Entwicklung eines geeigneten Reaktionsmodells**, basierend auf experimentellen Daten, zur Beschreibung des Abbauverhaltens von partikulärem Restkohlenstoff auf Flugasche und der Bildung unterschiedlicher Produkte. Hierbei sollte auch eine Simulation der Gesamtheit aller Bildungs- und Folgereaktionen der polychlorierten Verbindungsklassen durchgeführt werden.

**Aufbauend auf den experimentellen Daten** wurde ein Reaktionsmodell für die Oxidation von Kohlenstoff auf der Flugasche entwickelt. Hierbei wurde in einer ersten Näherung angenommen, daß die Bildung von  $\text{CO}_2/\text{CO}$ , durch Kombination zweier heterogen katalysierter Reaktionen erster Ordnung beschrieben werden kann. Mit zunehmender Reaktionszeit nimmt die aktive Kohleoberfläche ab, und damit auch die Aktivität des Metallkatalysators, bis die erste Reaktion ( $k_1$ ) zum Stillstand kommt, parallel zur wesentlich langsameren zweiten Reaktion ( $k_2$ ). Nach dem Reaktionsmodell ergeben sich für beide Reaktionen unterschiedliche Aktivierungsenergien, weshalb verschiedene Reaktionsmechanismen vermutet werden.

Der Konzentrationsverlauf der gebildeten überwiegend polychlorierten organischen Verbindungen kann in einer ersten Näherung durch Kombination von Bildungs- und Folgereaktionen erster Ordnung beschrieben werden. Auch unter Inertgas wird ab 400°C ein Abbau des Restkohlenstoffs beobachtet, wobei jedoch kaum polychlorierte Verbindungen identifiziert werden konnten.

### 3 Einleitung

Bei einer Bewertung verschiedener thermischer Behandlungsmethoden von Restmüll müssen die abgasseitigen Emissionen von Schadstoffen mit einbezogen werden. Hierbei sind die polychlorierten Spurenstoffe, vor allem die toxikologisch interessanten polychlorierten Dibenzodioxine (PCDD) <sup>[4]</sup> von Interesse. Auf Flugaschen von Müllverbrennungsanlagen wurden 1977 erstmals PCDD identifiziert <sup>[5]</sup> und anschließend quantitativ bestimmt <sup>[6]</sup>. Routinemäßig wird heute bei solchen Anlagen oder auch nach Gebäudebränden zur toxikologischen Gesamtbewertung eine Quantifizierung polychlorierter Spurenstoffe wie Dibenzodioxine (PCDD), Dibenzofurane (PCDF) sowie der Benzole (PCIBz) durchgeführt. Der Mechanismus der Bildung solcher Verbindungen ist noch nicht eindeutig geklärt. Hierbei wäre es hilfreich, wenn instabile chlororganische Zwischenverbindungen identifiziert werden könnten. Es ist bekannt, daß bei der Zersetzung von Kohle eine große Vielfalt an Strukturen gebildet wird. R. Moliner <sup>[7]</sup> berichtet über die Bildung von Methyl- und Ethylderivaten des Naphthalins und Benzothiophens nach Destillation von Kohle bei 700°C. Als Zersetzungsprodukte von PVC identifizierten B. Ahling, A. Björseth und G. Lunde <sup>[8]</sup> polychlorierte Benzole sowie Octachlorstyrol. R. Luijk berichtet <sup>[9]</sup> über die Bildung von Hexachlorbutadien und Octachlorstyrol während der metallkatalysierten Oxidation von partikulärem Restkohlenstoff auf Flugasche. Bezüglich der Bildungsmechanismen für oben genannte Verbindungen werden überwiegend zwei Ansichten vertreten:

- Durch homogene Gasphasenreaktionen kleiner organischer Moleküle werden durch Cyclisierungen, z.B. Diels-Alder-Reaktionen über 600°C, hauptsächlich aus Propenen und Butadienen <sup>[10,11]</sup> höhermolekulare Verbindungen aufgebaut.
- Durch heterogene metallkatalysierte Gas-Feststoffreaktionen wird die Oberfläche des partikulären Restkohlenstoffs überwiegend zu Kohlendioxid abgebaut. Parallel hierzu erfolgt auf dieser Oberfläche eine Nebenreaktion organischer Strukturen mit Chlor, Schwefel oder Sauerstoff. Als organische Reaktionspartner können entweder adsorbierte Verbindungen oder der makromolekulare Kohlenstoff selbst in Frage kommen.

Es wird heute überwiegend angenommen, daß die letztere Variante, die erstmals von L. Stieglitz beschriebene „De-Novo-Synthese“ <sup>[12,13,37]</sup> am besten geeignet ist die Bildung polychlorierter Spurenstoffe zu erklären.

Da bei den heutigen Routinemessungen nur ein Teil der gebildeten polychlorierten

Spurenstoffe erfaßt wird, tendiert man immer mehr dazu, das Spektrum der quantifizierten Verbindungsklassen zu erweitern. Dies führt natürlich zu einem erheblichen Anstieg der durchschnittlichen Analysendauer sowie der Kosten, was nur durch eine Automation des Clean-Up<sup>[14]</sup> sowie der analytischen Messung mit anschließender Auswertung vermieden werden kann.

In letzter Zeit fällt das Interesse zunehmend auf die Verbindungsklassen der polychlorierten Biphenyle, Naphthaline, gemischt halogenierte PXDD/PXDF (X = Cl, Br) sowie der Schwefelanaloga der PCDD/PCDF.

Da für die gemischt halogenierten PXDD/PXDF noch keine <sup>13</sup>C-Standards im Handel sind, wird unter anderem in der Arbeitsgruppe von L. Stieglitz<sup>[12,15]</sup> die Synthese geeigneter Reagentien optimiert. R. Luijk<sup>[15,16,17]</sup> hat in diesem Zusammenhang interessante Voruntersuchungen durchgeführt.

Bezüglich der Bildung von polychlorierten aromatischen Schwefelverbindungen bei der thermischen Behandlung von Flugasche, wurden von G. Schwarz<sup>[18]</sup> im Rahmen seiner Dissertation die Bildungsraten der Chlorthiophene sowie Chlorbenzothiophene im Temperaturbereich zwischen 250°C und 500°C untersucht. Er führte auch kinetische Studien durch und versuchte die gemessenen Konzentrationen durch ein mathematisches Modell zu beschreiben.

Weiterhin berichteten H.R. Buser und C. Rappe<sup>[19]</sup> über das Vorhandensein von polychlorierten Dibenzothiophenen (PCDBT) in Meeressedimenten und Krebsen.

Bei üblichen GC/MS-Messungen treten Überlappungen der PCDBTs mit den PCDDs auf. Ohne hochauflösende Massenspektrometrie ist eine Unterscheidung nur durch Vergleich unterschiedlicher charakteristischer Massenfragmente möglich. Nähere Informationen hierüber wurden von H.R. Buser und C. Rappe<sup>[20]</sup> vorgelegt. S. Sinkkonen und J. Koistinen fanden auch Tetra- und Pentachlorodibenzothiophene, die Schwefelanaloga der PCDF sowohl in Flugasche von Müllverbrennungsanlagen<sup>[21]</sup> als auch in Flugaschen der Eisen-Wiederverwertung und der Aluminium-Industrie<sup>[22]</sup>.

Hierbei fanden sie auch Tri- und Tetrachloro-thianthrene, die Schwefelanaloga der Dibenzodioxine, in niedrigen Konzentrationen von 0,1 bis 0,4 ng/g. D.R. Hilker et.al.<sup>[23]</sup> berichten über das Vorhandensein von 2,3,7,8-Tetrachlorothianthren (2,3,7,8-TCTA), dem Schwefelanalogon des 2,3,7,8-TCDD, in Abwässern. Dieses soll eine ähnliche Toxizität wie das 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzofuran (2,3,7,8-TCDF) haben. T. Benz und H. Hagenmaier<sup>[24]</sup> analysierten Klärschlamm und fanden 23 ng/kg Octachlorothianthren (OCTA) neben 5245 ng/kg OCDD.

## 4 Problemstellung

Bei der De-Novo-Synthese, der Bildung polychlorierter organischer Spurenstoffe aus partikulärem Restkohlenstoff von Flugasche, entsteht eine große Vielfalt an verschiedenen Verbindungsklassen. Im Rahmen dieser Arbeit sollen die Untersuchungen zu deren Bildung und Verhalten weitergeführt und besonders auf polychlorierte schwefelorganische, aber auch auf weitere bisher unbekannte Verbindungsklassen, ausgedehnt werden. Das bisher etablierte Analyseverfahren für PCDD/PCDF und PCBz soll dahingehend modifiziert werden, daß eine Quantifizierung eines erweiterten Produktspektrums möglich wird.

Zunächst sollen die Bildungsraten einer Auswahl identifizierter Verbindungsklassen in Abhängigkeit der Temperatur und der Reaktionszeit ermittelt werden. Aufgrund der experimentellen Daten soll dann ein geeignetes Reaktionsmodell entwickelt werden, bei dem der gesamte Kohlenstoffabbau und die Bildung einzelner Verbindungsklassen in mathematischer Korrelation zueinander stehen. Hierzu wird zunächst ein System ohne Schwefel untersucht.

Der Mechanismus der De-Novo-Synthese polychlorierter Verbindungen aus partikulärem Restkohlenstoff von Flugasche ist noch nicht eindeutig geklärt. Bisher wird in der Literatur nur sehr wenig über die Bildung polychlorierter reaktiver Zwischenverbindungen berichtet. Deshalb soll eine quantitative Analyse solcher Verbindungsklassen nähere Informationen bezüglich der Synthese polychlorierter Verbindungen liefern.

Durch diese Arbeit soll der Einblick in die Chemie von Flugaschen, speziell ihrer Oberflächenreaktionen, erweitert werden. Hierbei ist es von Interesse, die Herkunft der Schwefelverbindungen zu ermitteln, d.h. die Frage zu klären, ob Kohlenstoff-Schwefelverbindungen bereits im Kohlenstoffgerüst vorgebildet sind oder erst durch Reaktion mit elementarem Schwefel bei der thermischen Behandlung gebildet werden.

In diesem Zusammenhang soll besonders der Einfluß des Schwefelgehaltes der Flugasche auf die Bildungsraten polychlorierter Verbindungsklassen ermittelt werden. Es soll auch geklärt werden, inwieweit reaktive Zwischenverbindungen mit elementarem Schwefel zu stabilen Verbindungen weiterreagieren können.

## 5 Experimenteller Teil

### 5.1 Allgemeine Vorgehensweise

Bei den folgenden Versuchen wurde eine Flugasche verwendet, die aus dem Elektrofiltersystem einer Hausmüllverbrennungsanlage stammt. Untersucht werden soll der Einfluß von Schwefel auf die Bildung polychlorierter Verbindungsklassen beim Abbau des Restkohlenstoffs dieser Flugasche. Dazu wurde die Flugasche mit Schwefel dotiert und thermisch behandelt. Die flüchtigen Komponenten wurden in Waschflaschen aufgefangen, der Rückstand extrahiert. Nach Optimierung der Aufarbeitung wurden durch Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC/MS) sowie Gaschromatographie-Atomemissionsspektrometrie (GC/AES) vor allem die polychlorierten Schwefelverbindungen identifiziert. Nach Überprüfung des linearen Arbeitsbereichs des GC/AES bezüglich der Spektrallinie des Schwefels und des Kohlenstoffs wurden die polychlorierten Verbindungen isoliert und quantifiziert. Damit eine routinemäßige Quantifizierung mit der wesentlich empfindlicheren GC/MS im SIM-Modus möglich war, mußten zunächst die substanzspezifischen Flächenfaktoren ( $f$ ) zwischen dem Massenspeak einer quantitativ zu messenden Verbindung und dem internen Standard ermittelt werden. Die verwendeten Lösungsmittel waren von höchster Reinheit und wurden vorher auf Verunreinigungen hin untersucht.

### 5.2 Charakterisierung der Flugasche

Die Flugasche ist ein inhomogenes Gemenge makroskopisch sichtbarer Teilchen mit unterschiedlichen Farben. Diese bestehen überwiegend aus Silicaten und den Oxiden, Sulfaten, Carbonaten, Sulfiden sowie Chloriden verschiedener Metalle. Die Teilchengröße variiert von  $20\mu\text{m}$  bis  $7\text{mm}$  mit einem Maximum zwischen  $300$  und  $700\mu\text{m}$ . Auffallend sind die schwarzen Partikel, bestehend aus makromolekularem Kohlenstoff, wobei man unter dem Mikroskop <sup>[25]</sup> verschiedene Modifikationen erkennen kann. Es gibt erstens lange, faserartige, gebogene Strukturen, zweitens Teilchen, bei denen der Kohlenstoff amorph zusammengebacken ist und drittens Kohlenstoffteilchen, die an der Oberfläche von Mineralien anhaften oder sogar glasartig eingeschlossen sind. Damit bei jeder thermischen Behandlung eine möglichst definierte und gleichbleibende Zusammensetzung der Probe vorliegt, wurde die Flugasche 20 min. in einer Kugelmühle gemahlen. Dieses graphitartige schwarze Pulver reagiert bei Zugabe

von Wasser stark alkalisch mit einem pH-Wert von etwa 10. Die elementare Zusammensetzung der Flugasche wurde durch Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) sowie Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) ermittelt <sup>[26]</sup>:

Tabelle 1: Elementare Zusammensetzung der verwendeten Flugasche

Sauerstoff	41,6 %	Mangan	0,15 %
Silizium	16,7 %	Kupfer	0,1 %
Calcium	8,9 %	Antimon	0,0820 %
Aluminium	8,2 %	Chrom	0,0676 %
Kohlenstoff	4,26 %	Iod	0,0432 %
Kalium	3,7 %	Strontium	0,0403 %
Chlor	3,0 %	Cadmium	0,0290 %
Schwefel	2,6 %	Nickel	0,0280 %
Eisen	2,5 %	Phosphat	0,0200 %
Zink	2,0 %	Vanadium	0,0160 %
Natrium	2,0 %	Rubidium	0,0136 %
Magnesium	1,2 %	Nitrat	0,0100 %
Blei	0,9 %	Arsen	0,0100 %
Titan	0,75 %	Zirkonium	0,0084 %
Carbonat	0,35 %	Molybdän	0,0066 %
Barium	0,3 %	Selen	0,0025 %
Zinn	0,25 %	Quecksilber	0,0020 %
Fluor	0,2 %	Summe	: 100,00 %

Bei Zugabe von Salzsäure zur trockenen Flugasche tritt eine deutliche Entwicklung von Kohlendioxid sowie Schwefelwasserstoff auf. Ein Teil des Kohlenstoffs der Flugasche muß somit als Carbonat vorliegen. Es ist zu vermuten, daß der Schwefel zum größten Teil als Sulfat, aber auch in sulfidischer Form gebunden ist. Versuche, den elementaren Schwefel durch mehrmalige Extraktion mit Tetrachlorkohlenstoff bei 60°C zu entfernen, ergaben nach Oxidation zum Sulfat und Ausfällen als Bariumsulfat einen geringen Schwefelgehalt von 0,6 ppm.

### 5.3 Vorbehandlung der Flugasche

Die Bildung von polychlorierten Verbindungen als Nebenprodukte des Restkohlenstoffabbaus der Flugasche sollte untersucht werden. Deshalb wurde, die zuvor in einer Kugelmühle homogenisierte Flugasche so lange abwechselnd mit Cyclohexan sowie Benzol unter Rückfluß extrahiert, bis im Extrakt fast keine Verbindungen mehr durch Gaschromatographie mit Elektroneneinfangdetektor

(GC/ECD) nachzuweisen waren. Die Flugasche wurde dann 48 h bei 0,18 mbar unter Raumtemperatur getrocknet. Jetzt wurde die gewünschte Menge an elementarem Schwefel zudosiert und in einer Mühle homogenisiert. Damit eine gewisse Mobilisierung noch vorhandener Lösungsmittelrückstände und des Schwefels auf der Oberfläche der Flugasche erfolgen kann wurde jeder Ansatz jeweils 60 min. bei 130°C im Luftstrom temperiert, bevor die eigentliche Behandlung bei 300° bis 550°C durchgeführt wurde.

#### 5.4 Apparativer Aufbau

Für die thermischen Versuche wurde die Flugasche in dem beheizten Reaktor der Apparatur in Abb. 1 behandelt.

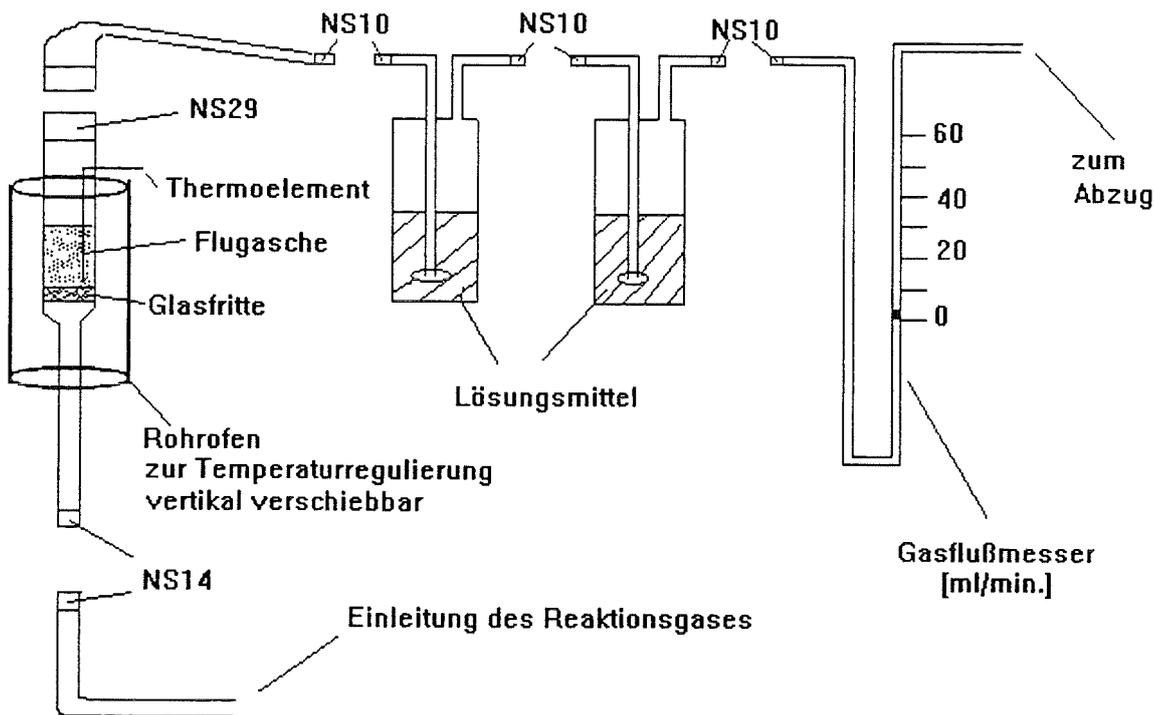


Abb. 1: Apparativer Aufbau zur thermischen Behandlung von Flugasche

Der Gasfluß wurde konstant auf 50 ml/min., der Wasserdampfgehalt auf 30,8 mg/l eingestellt, und zwar durch Einleiten des Reaktionsgases in eine bei 30°C thermostatierte Waschflasche mit Wasser. Es wurde eine sehr grobe Glasfritte verwendet, um Verstopfungen durch angebackene Zersetzungsprodukte zu

vermeiden. In einem dünnen Quarzröhrchen befand sich ein Thermoelement, das in das Innere der Probe reicht, damit die Temperatur kontrolliert werden konnte. Der Rohofen erreicht nach 6 - 7 Minuten die gewünschte Temperatur und ist zur Konstanthaltung dieser Temperatur vertikal verschiebbar, wobei eine Temperaturdifferenz von 5% als Fehler angenommen werden muß. Als Reaktionsgas wurde synthetische Luft, als Inertgas Helium verwendet. Zum Auffangen der leicht- und schwerflüchtigen Reaktionsprodukte wurden zwei mit verschiedenen Lösungsmitteln gefüllte Waschflaschen hintereinander geschaltet, wobei sich in der ersten Benzol, in der zweiten Cyclohexan befindet. Nach Ende der gewünschten Reaktionszeit wird der Reaktor schnell aus dem Ofen entfernt und mit Inertgas durchströmt, damit eine schnelle Abkühlung der Probe und somit kein weiterer Kohlenstoffabbau mehr möglich ist und Folgereaktionen gebildeter organischer Verbindungen praktisch ausgeschlossen sind.

## 5.5 Probenaufarbeitung

Die Analyse der polychlorierten organischen Verbindungen erforderte vor der Messung eine aufwendige Probenaufarbeitung. Zunächst muß der Quarzreaktor mit Lösungsmittel im Ultraschallbad gespült und die thermisch behandelte Flugasche extrahiert werden. Die eingeeengten Flugaschenextrakte sowie Waschflaschenlösungen können aufgrund ihrer Zusammensetzung nicht direkt gaschromatographisch vermessen werden. Anorganische Bestandteile wie Schwefel oder sehr polare organische, aber auch polymere Verbindungen, müssen abgetrennt werden. Zur Aufarbeitung wurde ein Trennschema entwickelt, das in Abb. 2 (S. 12) beschrieben ist. Der Schwefel wird abgetrennt durch eine phasentransferkatalysierte Oxidation mit Sulfit zum Thiosulfat, das in die wässrige Phase übergeht. Als Katalysator fungiert das Tetrabutylammoniumhydrogensulfat (TBA). Die sonstigen wasserlöslichen anorganischen Bestandteile gelangen ebenfalls in die wässrige Phase. Da viele Verbindungsklassen unterschiedlicher Konzentration mit verschiedenen Standards quantifiziert werden, erfolgt eine Aufteilung der Probe in drei Fraktionen, die separat aufgearbeitet und durch GC/MS im SIM-Modus gemessen werden. Damit können störende Wechselwirkungen von Massen der  $^{13}\text{C}$ -Standards mit anderen zu quantifizierenden Verbindungen, die überlagern, vermieden werden. Da die säulenchromatographische Trennung aufgrund der verwendeten kleinen Säulen nicht immer optimal möglich ist, werden zwei oder drei Fraktionen zusammengefaßt. Der Vorteil jedoch ist die enorme Einsparung an Lösungsmittel

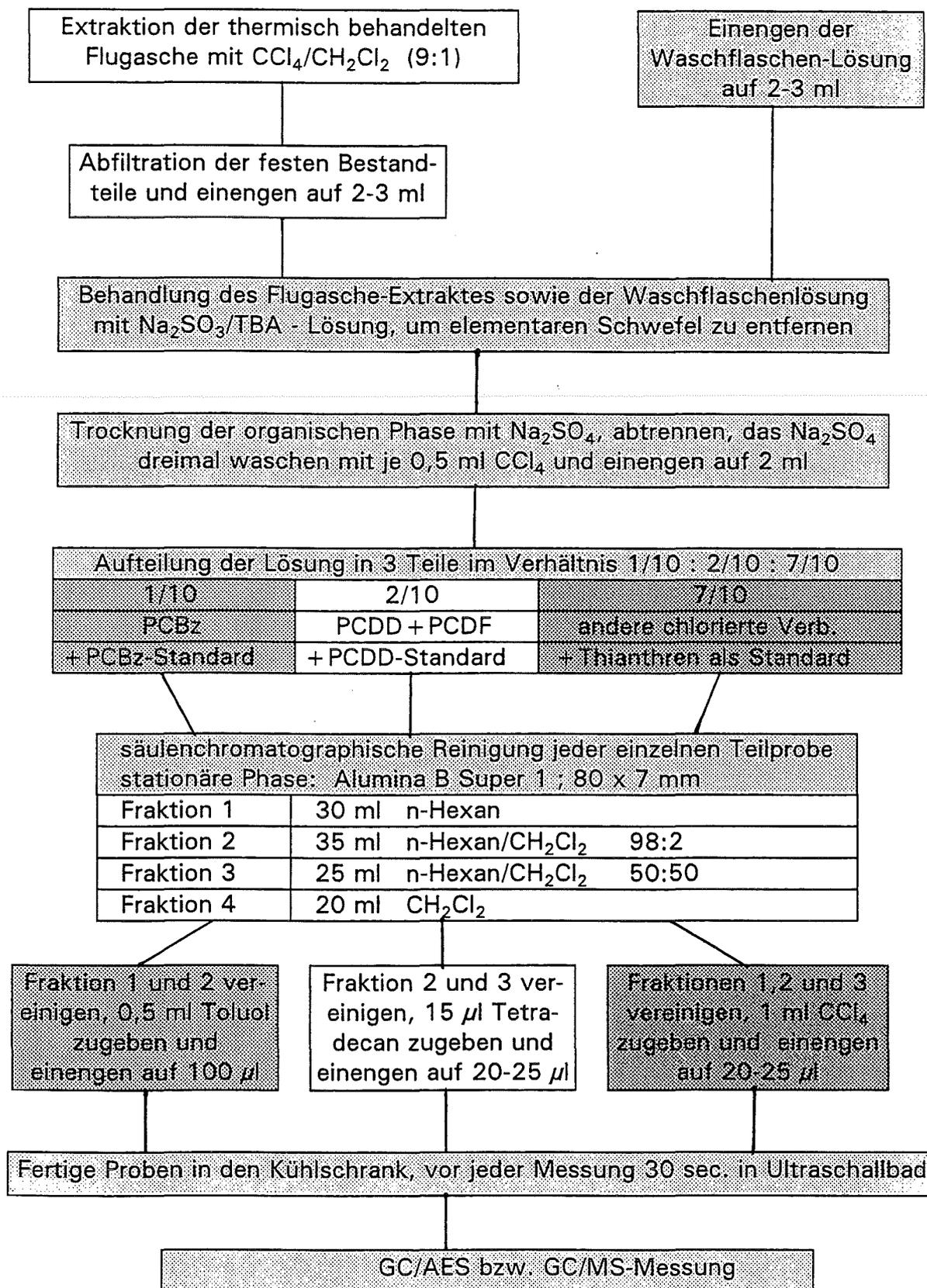


Abb. 2: Aufarbeitung der Flugasche sowie der Waschflascheninhalte

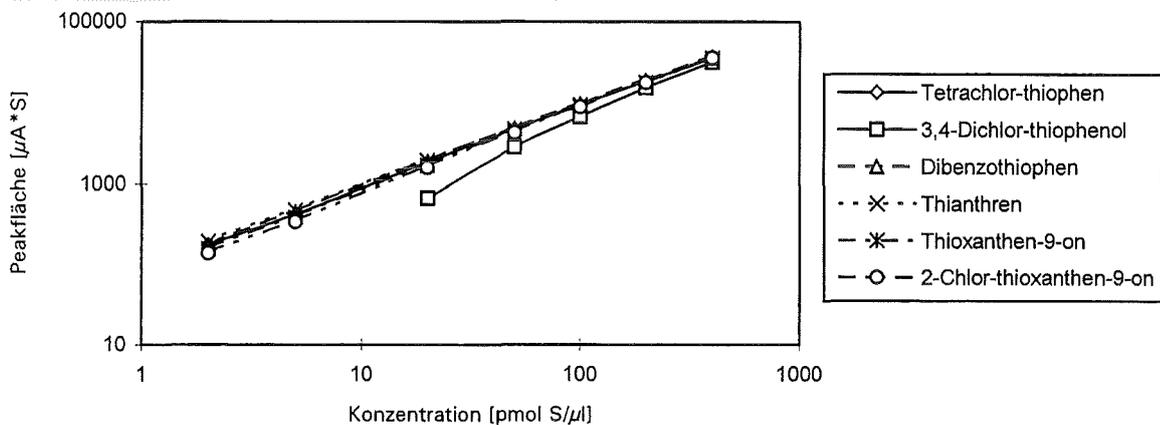
im Vergleich zur normalen Dioxinanalyse nach Klärschlammverordnung <sup>[27]</sup>, wodurch eine erhebliche Reduzierung des Untergrundrauschens erreicht wird. Bei der relativ sauberen, vor dem thermischen Versuch bereits extrahierten Flugasche ist diese Vorgehensweise möglich, im Gegensatz zu sehr problematischen Proben wie zum Beispiel Klärschlämmen. Die Quantifizierung der polychlorierten Benzole (PCIBz), Dibenzodioxine (PCDD) und Dibenzofurane (PCDF) erfolgt durch die übliche routinemäßige GC/MS-Analyse mit <sup>13</sup>C-Standards. Zur Quantifizierung der anderen chlorierten Verbindungen, für die es keine <sup>13</sup>C-Standards gibt, wird Thianthren als interner Standard verwendet, da dies bei der thermischen Behandlung von Flugasche nicht gebildet wird.

## 5.6 Gaschromatographie-Atomemissionsspektrometrie (GC/AES)

Hierbei werden die gaschromatographisch getrennten Verbindungen nacheinander in ein durch Mikrowellen induziertes Plasma (MIP) eingebracht <sup>[28,29,30]</sup>, wobei eine Aufspaltung zu atomaren oder molekularen Fragmenten erfolgt, die angeregt werden. Aus dem dabei entstandenen optischen Emissionsspektrum kann man die in der jeweiligen Verbindung gebundenen Elemente sowie ihre Konzentrationen bestimmen. Zur Quantifizierung einiger identifizierter Verbindungsklassen wurden elementspezifische Messungen durchgeführt. Als interner Standard wurde Thianthren verwendet, das beim metallkatalysierten Kohlenstoffabbau der Flugasche nicht gebildet wird. Eine grundlegende Voraussetzung jedoch war, daß eine substanzunabhängige Linearität des Systems, bestehend aus Gaschromatograph, MIP sowie Photomultiplier als Detektor innerhalb der zu messenden Konzentrationen bezüglich der Spektrallinie des Schwefels (181 nm) und des Kohlenstoffs (193 nm) gegeben ist. Zu dessen Überprüfung wurde eine Mischung aus sechs organischen Verbindungen unterschiedlichen Chlorierungsgrades sowie Struktur hergestellt und bei verschiedenen Konzentrationen gemessen. Die Konzentrationen der Verbindungen wurden umgerechnet in pmol/µl Schwefel sowie nmol/µl Kohlenstoff. Das Ergebnis der Messungen ist in Abb. 3 (S. 14) graphisch dargestellt. Man kann feststellen, daß bei Konzentrationsabnahme des 3,4-Dichlorthiophenols eine deutliche Abweichung vom linearen Verhalten der anderen Verbindungen vorhanden ist. Offenbar treten Verluste der relativ polaren Substanz innerhalb des Gaschromatographen auf. Für die anderen Verbindungen ergibt sich, unabhängig von der Struktur und dem Chlorierungsgrad, in guter Näherung ein linearer Arbeitsbereich über drei Größenordnungen hinweg. Die Abweichungen in der Nähe der Nachweisgrenze

sind bei der Spektrallinie des Schwefels (181 nm) mit 17% geringer als bei der des Kohlenstoffs (193 nm) mit 45%, da häufig auftretende Verunreinigungen wie Weichmacher, die keinen Schwefel enthalten, im S-181-Kanal nicht stören können. Deshalb wurden alle polychlorierten Schwefelverbindungen über die Spektrallinie des Schwefels (181 nm) quantifiziert, die anderen Verbindungen, außer den polychlorierten Dioxinen, Furanen und Benzolen, über die Spektrallinie des Kohlenstoffs bei 193 nm.

### Überprüfung Linearität des Arbeitsbereichs des S-181-Kanals der GC/AES



### Überprüfung Linearität des Arbeitsbereichs des C-193-Kanals der GC/AES

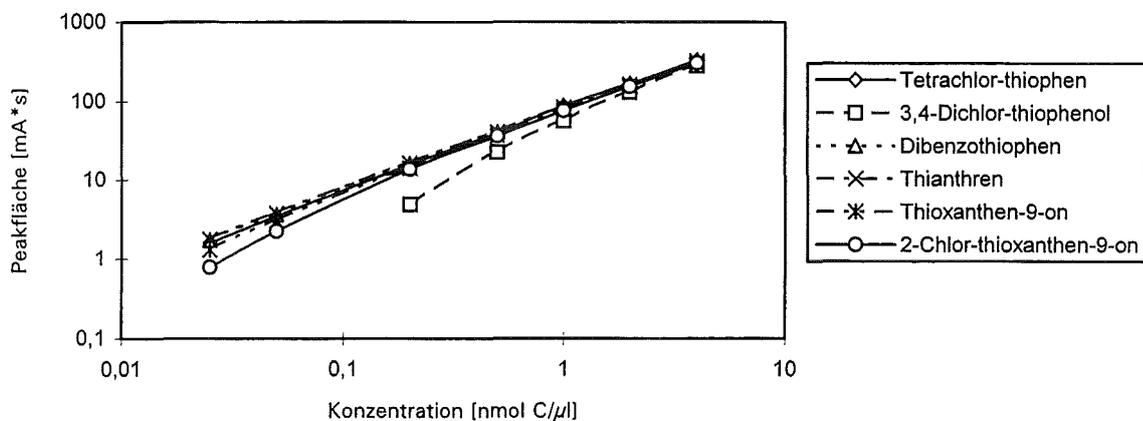


Abb. 3: Überprüfung des linearen Bereichs des Photomultipliers bezüglich der Spektrallinie des Schwefels (181 nm) und des Kohlenstoffs (193 nm)

## 5.7 Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC/MS)

Zur gaschromatographischen Trennung wurden folgende Geräte- und Säulenmaterialien verwendet:

Gaschromatograph: HP 5890 Series II

Autosampler: HP 7673 A

Quadrupol-MS: HP 5970 MSD

Injektor: Split-Splitless

GC-Kapillarsäulen: DB-5 (30 m, 0,25 mm ID, 0,2  $\mu$ m Filmdicke)  
relativ unpolare Phase  
(95% Dimethyl-, 5% Diphenyl-polysiloxan)

SP-2331 (60 m, 0,25 mm ID, 0,2  $\mu$ m Filmdicke)  
hoch polare stabilisierte Phase (für PCDD/PCDF); [Poly-  
(80%-Biscyanopropyl-20%-Cyanopropyl)-phenylsiloxan]

Zuerst sollten weitere polychlorierte Verbindungen im komplizierten Substanzgemisch durch Auswertung ihrer GC/MS-Totalionenchromatogramme unter Zuhilfenahme der Atomemissionsspektren identifiziert werden. Die Massenspektren einiger Verbindungen, nach vorheriger Aufarbeitung (Abb. 2, S. 12) der Proben sind in Kap. 11.1 dargestellt. Da eine routinemäßige Quantifizierung durch SIM-Messungen (selective ion monitoring) ausgewählter Ionen erfolgen sollte, möglichst jedoch der intensivsten Fragmente der polychlorierten Verbindungen, wurden die substanzspezifischen Flächenfaktoren (f) zwischen jeweils einem Massenpeak der zu quantifizierenden Verbindung (Tabelle 4, S. 20) und dem internen Standard nach folgender Gleichung ermittelt :

$$f = \frac{[V] \cdot A_T}{A_V \cdot [T]}$$

f = substanzspezifischer Flächenfaktor  
[V] = Konzentration einer Verbindung  
A<sub>T</sub> = Fläche des Massenpeaks m/e = 216  
des internen Standards Thianthren  
A<sub>V</sub> = Fläche des jeweiligen Massenpeaks  
einer Verbindung  
[T] = Konzentration des Thianthrens

Dazu wurde näherungsweise angenommen, daß die Stellungsisomere einer Chlorierungsstufe derselben Verbindungsklasse in der Ionenquelle des Massenspektrometers analoge Fragmentierungsmuster aufweisen. Somit wurde für diese

**Tabelle 2:** Massen des Molekülclusters und des größten Fragments der zu quantifizierenden polychlorierten Verbindungen, mit relativen Intensitäten

Verbindung	M 1	M 2	M 3	M 4	relative Intensität
Cl <sub>2</sub> -Benzol	146	148	-	-	100 : 65 : - : -
Cl <sub>3</sub> -Benzol	180	182	-	-	100 : 97 : - : -
Cl <sub>4</sub> -Benzol	216	214	-	-	100 : 77 : - : -
Cl <sub>5</sub> -Benzol	250	252	-	-	100 : 65 : - : -
Cl <sub>6</sub> -Benzol	284	286	-	-	100 : 81 : - : -
Cl <sub>4</sub> -Dibenzofuran	306	304	-	-	100 : 77 : - : -
Cl <sub>5</sub> -Dibenzofuran	340	342	-	-	100 : 65 : - : -
Cl <sub>6</sub> -Dibenzofuran	374	376	-	-	100 : 82 : - : -
Cl <sub>7</sub> -Dibenzofuran	408	410	-	-	100 : 98 : - : -
Cl <sub>8</sub> -Dibenzofuran	444	442	-	-	100 : 88 : - : -
Cl <sub>4</sub> -Dibenzodioxin	322	320	-	-	100 : 76 : - : -
Cl <sub>5</sub> -Dibenzodioxin	356	354	-	-	100 : 61 : - : -
Cl <sub>6</sub> -Dibenzodioxin	390	392	-	-	100 : 82 : - : -
Cl <sub>7</sub> -Dibenzodioxin	424	426	-	-	100 : 98 : - : -
Cl <sub>8</sub> -Dibenzodioxin	460	458	-	-	100 : 88 : - : -
Cl <sub>2</sub> -Benzothiophen	202	204	167	-	100 : 70 : 26 : -
Cl <sub>3</sub> -Benzothiophen	238	236	166	-	100 : 98 : 18 : -
Cl <sub>4</sub> -Benzothiophen	272	270	200	-	100 : 74 : 16 : -
Cl <sub>5</sub> -Benzothiophen	306	308	234	-	100 : 68 : 2,0 : -
Cl <sub>6</sub> -Benzothiophen	340	342	270	-	100 : 84 : 24 : -
Cl <sub>4</sub> -Dibenzothiophen	322	320	250	-	100 : 74 : 12 : -
Cl <sub>5</sub> -Dibenzothiophen	356	358	284	-	100 : 68 : 19 : -
Cl <sub>6</sub> -Dibenzothiophen	390	392	320	-	100 : 84 : 27 : -
Cl <sub>7</sub> -Dibenzothiophen	424	426	354	-	100 : 100 : 31 : -
Cl <sub>8</sub> -Dibenzothiophen	460	458	388	-	100 : 86 : 36 : -
Cl <sub>4</sub> -Thiophen	222	220	150	-	100 : 75 : 11 : -
Cl <sub>4</sub> -Thienothiophen	278	276	243	-	100 : 72 : 37 : -
Cl <sub>8</sub> -Phenylthiophen	364	366	436	434	100 : 84 : 37 : 32
Cl <sub>10</sub> -Bisbutadienylsulfid	225	482	484	-	100 : 0,66 : 0,58 : -
Cl <sub>8</sub> -Dihydrobenzothiophen	377	410	412	-	100 : 57 : 49 : -
Cl <sub>7</sub> -Styrol	344	346	274	-	100 : 97 : 68 : -
Cl <sub>8</sub> -Styrol	308	380	378	-	100 : 24 : 21 : -
Cl <sub>10</sub> -Phenylbutadien	404	474	476	-	100 : 3 : 2,6 : -
Cl <sub>10</sub> -Vinyl-naphthalin ( I )	428	426	498	500	100 : 88 : 6,6 : 5,7
Cl <sub>10</sub> -Vinyl-naphthalin ( II )	428	426	498	500	100 : 88 : 52 : 45
Cl <sub>10</sub> -Oktatetraen	284	450	452	-	100 : 0,22 : 0,19 : -
Cl <sub>12</sub> -Bisphenylethen ( I )	452	450	594	592	100 : 88 : 7,8 : 7,2
Cl <sub>12</sub> -Bisphenylethen ( II )	452	450	594	592	100 : 88 : 13,8 : 12,7

Isomere der gleiche Flächenfaktor zur Quantifizierung verwendet.

Zur Peakzuordnung aller zu quantifizierenden Verbindungen bei der jeweiligen SIM-Messung mußten sämtliche der folgenden Bedingungen erfüllt sein:

- a) Mindestens zwei Massenspuren des Isotopenmusters einer Verbindung müssen im jeweiligen Zeitfenster durchgescannt werden.
- b) Das Signal/Rausch-Verhältnis der Peaks muß größer als 3 sein.
- c) Eine durch das Isotopenmuster oder durch die Fragmentierung des Molekülions vorgegebene relative Intensität zweier Massenspuren darf nur eine maximale Abweichung von 15%, verglichen mit dem theoretisch oder experimentell ermittelten Wert, haben.
- d) Die Retentionszeiten der Massenspuren einer Verbindung müssen übereinstimmen.
- e) Es darf keine Überlagerung zweier unterschiedlicher Verbindungsklassen vorhanden sein, die dasselbe Isotopencluster besitzen, über welches quantitativ ausgewertet wird.

Zur Sicherheit wurden noch ein oder zwei Isotopenpeaks des größten Fragments des Molekülions mit entsprechender Intensität mitgemessen. Die Massen sowie die relativen Intensitäten der quantifizierten Verbindungen sind in Tabelle 2 (S. 16) angegeben.

Die quantitative Analyse der PCDD/PCDF und der PCBz erfolgte jeweils durch eine routinemäßige SIM-Messung mit automatisierter integraler Auswertesoftware<sup>[31]</sup>. Zur Erhöhung der Nachweisgrenze und zur Vermeidung von Störpeaks erfolgte die quantitative Analyse der restlichen Verbindungsklassen (außer PCDD/PCDF/PCBz) durch die drei folgenden SIM-Messungen:

SIM-Messung -1- : Cl<sub>4</sub>-Thiophen, Cl<sub>2</sub>- bis Cl<sub>6</sub>- Benzothiophene außer Cl<sub>5</sub>-Benzothiophen, Cl<sub>4</sub>-Thienothiophen, Cl<sub>6</sub>-Bismethyldisulfid sowie Cl<sub>6</sub>- bis Cl<sub>10</sub>-Bisphenylsulfide,

SIM-Messung -2- : Cl<sub>4</sub>- bis Cl<sub>8</sub>-Dibenzothiophene, Cl<sub>5</sub>-Benzothiophen und Cl<sub>7</sub>-Phenylthiophen,

SIM-Messung -3- : Cl<sub>7</sub>- und Cl<sub>8</sub>-Styrol, Cl<sub>8</sub>-Dihydrobenzothiophen, Cl<sub>8</sub>-Phenylthiophen, Cl<sub>10</sub>-Oktatetraen, Cl<sub>10</sub>-Bisbutadienylsulfide, Cl<sub>10</sub>-2-Phenylbutadien, Cl<sub>10</sub>-Vinyl-naphthaline, Cl<sub>12</sub>-Bisphenylethene sowie Cl<sub>10</sub>-Bisvinylbutadien und Cl<sub>10</sub>-Vinylhexatrien

Auf eine quantitative Analyse der beiden letztgenannten Verbindungen wurde verzichtet, da Folgereaktionen bei Lichteinwirkung auftraten, was mit einer Konzentrationsabnahme verbunden war. Auch waren die Konzentrationen der gebildeten Bisphenylsulfide und des  $\text{Cl}_7$ -Phenylthiophens für eine Quantifizierung mit der verwendeten Meßmethode zu niedrig. Es wurde weiterhin festgestellt, daß das  $\text{Cl}_6$ -Bismethyldisulfid erst beim Extraktionsvorgang gebildet wird.

Zur quantitativen Erfassung sämtlicher Verbindungsklassen mittels einer SIM-Messung wurden folgende GC-Temperaturprogramme und Parameter verwendet:

PCIBz (in Toluol)	: 305°C Injektor, 310°C Detektor, 5´ Solvent-Delay 80°C - 2´ - 5°/min. - 200°C - 20°/min. - 300°C - 5´
PCDD/PCDF (in Tetradecan)	: 305°C Injektor, 310°C Detektor, 11´ Solvent-Delay 200°C - 3´ - 5°/min. - 300°C - 3´
restliche Verbindungen (in $\text{CCl}_4$ )	: 305°C Injektor, 310°C Detektor 60°C - 3´ - 5°/min. - 280°C - 30´
SIM-Messung -1-	: 12´ Solvent-Delay
SIM-Messung -2-	: 32´ Solvent-Delay
SIM-Messung -3-	: 32´ Solvent-Delay

Nach der prinzipiellen Einordnung sämtlicher zu quantifizierenden Verbindungen (außer PCDD/PCDF/PCIBz) zu einer der drei SIM-Messungen (S. 17 unten), galt es, die Zeitfenster derjenigen Massen optimal einzurichten, die gemessen werden. Einerseits sollten sämtliche Komponenten erfaßt werden, andererseits war die Anzahl der Massen, die pro Zeitfenster gemessen werden, auf ein Minimum zu reduzieren. Als Optimierung wurde die Einteilung nach der Tabelle 3 (S. 19) gewählt.

Nun wurden die substanzspezifischen Flächenfaktoren (f) zwischen einer möglichst intensiven Masse der zu quantifizierenden Verbindung und der des jeweiligen internen Standards nach der Gleichung auf S. 15 ermittelt. Durch dreimalige Messung und Mittelwertbildung konnten die Werte der Tabelle 4 (S. 20) berechnet werden. Diese Flächenfaktoren haben jedoch nur Gültigkeit im Bezug auf die definierten SIM-Messungen der Tabelle 3 (S. 19). Die Konzentration [V] der jeweiligen Verbindung wurde vorher durch Gaschromatographie-Atomemissionsspektrometrie (GC/AES) unter Einsatz von elementspezifischer Detektion ermittelt.

**Tabelle 3:** Einteilung der Zeitfenster der SIM-Messungen ausgewählter Massen der quantitativ zu messenden polychlorierten Verbindungen

SIM-Messung - 1 -									
Retentionszeit [min.]	Massen							Anzahl	
12 - 20	150	220	222					3	
20 - 25	117	167	202	204	300	302		6	
25 - 27	167	202	204					3	
27 - 33	166	236	238	243	276	278		6	
33 - 38	184	200	216	243	270	272	276	278	8
38 - 45	270	340	342					3	
45 - 52,5	356	426	428					3	
52,5- 58	390	460	462					3	
58 - 65	426	496	498					3	
65 - 80	460	530	532					3	
SIM-Messung - 2 -									
Retentionszeit [min.]	Massen							Anzahl	
32 - 34	184	216	250	320	322			5	
34 - 38	184	216	234	250	306	308	320	322	8
38 - 44	234	250	284	306	308	320	322	356	9
	358								
44 - 46	250	284	320	322	356	358	390	392	8
46 - 50	250	284	320	322	330	354	356	358	12
	390	392	400	402					
50 - 52	284	320	354	356	358	390	392	424	9
	426								
52 - 56	320	354	390	392	424	426			6
56 - 62	354	424	426						3
62 - 80	388	458	460						3
SIM-Messung - 3 -									
Retentionszeit [min.]	Massen							Anzahl	
32 - 34	184	216	274	344	346			5	
34 - 35	184	216	274	308	344	346	378	380	8
35 - 38	184	216	274	308	344	346	377	378	11
	380	410	412						
38 - 40	225	284	308	331	377	378	380	410	13
	412	450	452	482	484				
40 - 45	225	284	331	404	450	452	474	476	10
	482	484							
45 - 53	364	366	434	436					4
53 - 61	426	428	498	500					4
61 - 80	450	452	592	594					4

**Tabelle 4:** Substanzspezifische Flächenfaktoren zwischen den quantitativ zu messenden polychlorierten Verbindungen und dem internen Standard

Verbindung	Masse	Interner Standard	Masse	Faktor
Cl <sub>2</sub> -Benzol	146	<sup>13</sup> C-Cl <sub>2</sub> -Benzol	152	1,000
Cl <sub>3</sub> -Benzol	182	<sup>13</sup> C-Cl <sub>3</sub> -Benzol	188	1,000
Cl <sub>4</sub> -Benzol	216	<sup>13</sup> C-Cl <sub>4</sub> -Benzol	222	1,000
Cl <sub>5</sub> -Benzol	250	<sup>13</sup> C-Cl <sub>5</sub> -Benzol	256	1,000
Cl <sub>6</sub> -Benzol	286	<sup>13</sup> C-Cl <sub>6</sub> -Benzol	292	1,000
Cl <sub>4</sub> -Dibenzofuran	306	<sup>13</sup> C-Cl <sub>4</sub> -Dibenzodioxin	334	0,827
Cl <sub>5</sub> -Dibenzofuran	340	<sup>13</sup> C-Cl <sub>5</sub> -Dibenzodioxin	368	0,673
Cl <sub>6</sub> -Dibenzofuran	374	<sup>13</sup> C-Cl <sub>6</sub> -Dibenzodioxin	402	0,765
Cl <sub>7</sub> -Dibenzofuran	408	<sup>13</sup> C-Cl <sub>7</sub> -Dibenzodioxin	436	0,743
Cl <sub>8</sub> -Dibenzofuran	444	<sup>13</sup> C-Cl <sub>8</sub> -Dibenzodioxin	472	1,004
Cl <sub>4</sub> -Dibenzodioxin	322	<sup>13</sup> C-Cl <sub>4</sub> -Dibenzodioxin	334	1,000
Cl <sub>5</sub> -Dibenzodioxin	356	<sup>13</sup> C-Cl <sub>5</sub> -Dibenzodioxin	368	1,000
Cl <sub>6</sub> -Dibenzodioxin	390	<sup>13</sup> C-Cl <sub>6</sub> -Dibenzodioxin	402	1,000
Cl <sub>7</sub> -Dibenzodioxin	424	<sup>13</sup> C-Cl <sub>7</sub> -Dibenzodioxin	436	1,000
Cl <sub>8</sub> -Dibenzodioxin	460	<sup>13</sup> C-Cl <sub>8</sub> -Dibenzodioxin	472	1,000
Cl <sub>2</sub> -Benzothiophen	202	Thianthren	216	0,638
Cl <sub>3</sub> -Benzothiophen	238	Thianthren	216	1,001
Cl <sub>4</sub> -Benzothiophen	272	Thianthren	216	0,945
Cl <sub>5</sub> -Benzothiophen	306	Thianthren	216	0,602
Cl <sub>6</sub> -Benzothiophen	340	Thianthren	216	1,394
Cl <sub>4</sub> -Dibenzothiophen	322	Thianthren	216	0,389
Cl <sub>5</sub> -Dibenzothiophen	356	Thianthren	216	0,656
Cl <sub>6</sub> -Dibenzothiophen	390	Thianthren	216	0,954
Cl <sub>7</sub> -Dibenzothiophen	424	Thianthren	216	1,635
Cl <sub>8</sub> -Dibenzothiophen	460	Thianthren	216	2,424
Cl <sub>4</sub> -Thiophen	222	Thianthren	216	0,285
Cl <sub>4</sub> -Thienothiophen	278	Thianthren	216	1,206
Cl <sub>8</sub> -Phenylthiophen	364	Thianthren	216	8,591
Cl <sub>10</sub> -Bisbutadienylsulfid	225	Thianthren	216	1,756
Cl <sub>8</sub> -Dihydrobenzothiophen	377	Thianthren	216	18,692
Cl <sub>7</sub> -Styrol	344	Thianthren	216	3,575
Cl <sub>8</sub> -Styrol	308	Thianthren	216	3,908
Cl <sub>10</sub> -Phenylbutadien	404	Thianthren	216	5,850
Cl <sub>10</sub> -Vinylnaphthalin ( I )	428	Thianthren	216	4,894
Cl <sub>10</sub> -Vinylnaphthalin ( II )	428	Thianthren	216	8,596
Cl <sub>10</sub> -Oktatetraen	284	Thianthren	216	3,007
Cl <sub>12</sub> -Bisphenylethen ( I )	452	Thianthren	216	9,330
Cl <sub>12</sub> -Bisphenylethen ( II )	452	Thianthren	216	11,974

Zur quantitativen Bestimmung der polychlorierten Benzole und Dibenzodioxine wurden die  $^{13}\text{C}$ -Standards der entsprechenden Chlorierungsstufe verwendet. Die polychlorierten Dibenzofurane wurden quantitativ erfaßt über die  $^{13}\text{C}$ -Standards der polychlorierten Dibenzodioxine, nachdem der entsprechende Flächenfaktor ermittelt wurde <sup>[31]</sup> (Tab. 4, S. 20). Bei den  $^{13}\text{C}$ -Standards, welche in der Ionenquelle genauso fragmentieren wie die zu quantifizierende Verbindung, sind die Massenunterschiede der Fragmente relativ gering, weshalb Intensitätsschwankungen des Massenspektrometers wenig Einfluß haben.

Für alle anderen polychlorierten Verbindungen gab es keine  $^{13}\text{C}$ -Standards, weshalb Thianthren als interner Standard verwendet wurde. Wie schon erwähnt wird dieses beim katalysierten Kohlenstoffabbau der Flugasche nicht gebildet.

Der entscheidende Nachteil dieses Verfahrens jedoch war, daß die Massenspur des Thianthrens und der quantitativ zu bestimmenden polychlorierten Verbindungen bis zu 236 m/e auseinanderlagen. Das Fragmentierungsmuster des Standards und dieser Verbindungen ist unterschiedlich und abhängig vom aktuellen Zustand der Ionenquelle. Bei unmittelbar aufeinanderfolgenden Messungen einer Probe ergaben sich enorme Intensitätsschwankungen bezüglich der Masse 216 des Standards und der jeweiligen Masse der quantitativ zu bestimmenden Verbindung. Je größer der Massenunterschied, desto größer war der Fehler, und bei maximalem Massenunterschied von 236 ergaben sich schon Abweichungen von 100%. Dies erfolgt vermutlich langfristig aufgrund veränderlicher Intensität der Ionenquelle, kurzfristig durch Verschmutzungen des Detektors oder differierende Verstärkerspannungen am Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) des Detektors. Vor jeder Messung wurden diese rechnergesteuert vom Gerät selbständig auf optimale Werte eingestellt. Deshalb war es notwendig, die Intensität jeder einzelnen Masse m/e, über die die quantitative Bestimmung erfolgte, relativ zur Masse m/e = 216 des internen Standards zu ermitteln. Dazu wurde näherungsweise, mit steigender Masse m/e der Fragmente des Prüfgases PFTBA, ein linearer Intensitätsabfall angenommen, dessen Steigung vor jeder Messung durch einen Autotune ermittelt wurde. Auftretende Abweichungen von derjenigen Intensität, bei der die substanzspezifischen Flächenfaktoren (Tabelle 4; S. 20) ermittelt wurden, konnten durch einen Intensitätskorrekturfaktor ( $I_{\text{Korr.}}$ ) eliminiert werden.

Da die Probe nach dem Aufarbeitungsschema (Abb. 2, S. 12) in drei unterschiedlich große Teile separiert wird, muß bei der Berechnung der Konzentration der polychlorierten Verbindungen noch der Teilungsfaktor X berücksichtigt werden. Die Konzentration einer Verbindung konnte somit nach folgender Gleichung

berechnet werden :

$$[V] = \frac{f \cdot A_V \cdot [T] \cdot I_{\text{Korr.}}}{A_T \cdot X}$$

$I_{\text{korr.}}$  = Intensitäts-Korrekturfaktor  
 $X$  = Teilungsfaktor der Probe

### 5.8 Bestimmung von organisch gebundenem Kohlenstoff (TOC)

Für eine vollständige Kohlenstoffbilanz war es notwendig, die Restkohlenstoffgehalte der Flugasche nach sämtlichen thermischen Versuchen zu bestimmen. Basierend auf diesen Daten erfolgte dann die mathematische Beschreibung des Reaktionsmodells des katalysierten Kohlenstoffabbaus auf Flugasche (Abb. 46, S. 89). Weiterhin wurde der Einfluß von Schwefel auf diesen Kohlenstoffabbau sowie der Bildung polychlorierter Verbindungen mathematisch modelliert.

Dazu wurde zunächst der gesamte Restkohlenstoffgehalt (TC = Total Carbon) der Flugasche bei einer Analysendauer von 5 min. im Ströhlein C-MAT 550 PC quantitativ ermittelt. Dies erfolgte durch Einwaage der Probe in einem Porzellanschiffchen und schnelles Erhitzen der Proben mit einem IR-Ofen in einem horizontalen Quarzreaktor auf 850°C. Der gesamte Vorgang erfolgte im Sauerstoffstrom, und durch eine Pumpe wurde das Trägergas sowie das bei der Oxidation entstehende Kohlendioxid durch einen IR-Detektor gesaugt. Entstehendes Kohlenmonoxid wurde an heißen, aufeinanderfolgenden Platin-Katalysatoren zu Kohlendioxid konvertiert.

Das gesamte entstehende Kohlendioxid wurde IR-spektrometrisch quantitativ gemessen nach vorheriger Eichung der Anlage mit einer definierten Menge Calciumcarbonat (Merck, reinst). Nach jeder fünften Probe wurde der Eichfaktor überprüft und gegebenenfalls korrigiert. Der Anteil an anorganischem Kohlenstoff (TIC = Total Inorganic Carbon), der überwiegend als Carbonat vorliegt, wurde durch Umsetzung mit Salzsäure zu Kohlendioxid ermittelt. Somit ergibt sich der gesamte organische Kohlenstoffgehalt (TOC = Total Organic Carbon) nach folgender Gleichung:

$$\text{TOC} = \text{TC} - \text{TIC}$$

## 6. Ergebnisse

### 6.1 Bildung von organischen Spurenstoffen (Überblick)

Neben den polychlorierten Benzolen (PCIBz), Dioxinen (PCDD), Furanen (PCDF) sowie Biphenylen (PCB) konnte eine Reihe weiterer Spurenstoffe identifiziert werden (Abb. 4, S. 24). Im einzelnen handelt es sich hierbei um folgende Verbindungsklassen:

- | (i) polychlorierte Schwefelverbindungen:   | Abkürzung:                                 |
|--|--|
| polychlorierte Benzo- und Dibenzothiophene | (PCBT, PCDBT)                              |
| Hepta- und Oktachloro- phenylthiophen      | (Cl <sub>7</sub> -PT, Cl <sub>8</sub> -PT) |
| Oktachloro-1,2-dihydro-benzothiophen       | (Cl <sub>8</sub> -DiHBT)                   |
| polychlorierte Bisphenylsulfide            | (PCBPS)                                    |
| polychlorierte Thiophene                   |  |
| Tetrachloro-thienothiophene                | (Cl <sub>4</sub> -Th-T)                    |
| Bis-(pentachloro-butadienyl)-sulfide       | (Cl <sub>10</sub> -BBS)                    |
| Pentachloro-thiophenol                     |  |
| Heptachlorotoluyl-trichlormethyl-sulfid    |  |
- 
- | (ii) polychlorierte Verbindungen:       |  |
|---|--|
| polychlorierte Naphthaline              |  |
| Pentachloro-benzonitril                 |  |
| Pentachloro-pyridin                     |  |
| Hexachlorbutadien                       |  |
| Decachloro-octatetraen                  | (Cl <sub>10</sub> -OT)                       |
| Decachloro-vinyl-hexatrien              |  |
| Decachloro-bisvinyl-butadien            |  |
| Hepta- und Octachlor- styrol            | (Cl <sub>7</sub> -Sty, Cl <sub>8</sub> -Sty) |
| Decachloro-phenylbutadien               | (Cl <sub>10</sub> -PB)                       |
| Decachloro-vinyl-naphthaline            | (Cl <sub>10</sub> -VN)                       |
| Dodecachloro-bisphenylethene (Stilbene) | (Cl <sub>12</sub> -BPE)                      |
- 
- | (iii) unchlorierte Schwefelverbindungen |  |
|---|--|
| Bithiophene                             |  |
| Thieno-benzothiophene                   |  |
| Bisphenylsulfide                        |  |
| Dibenzothiophen                         |  |
| Phenylthiophen                          |  |

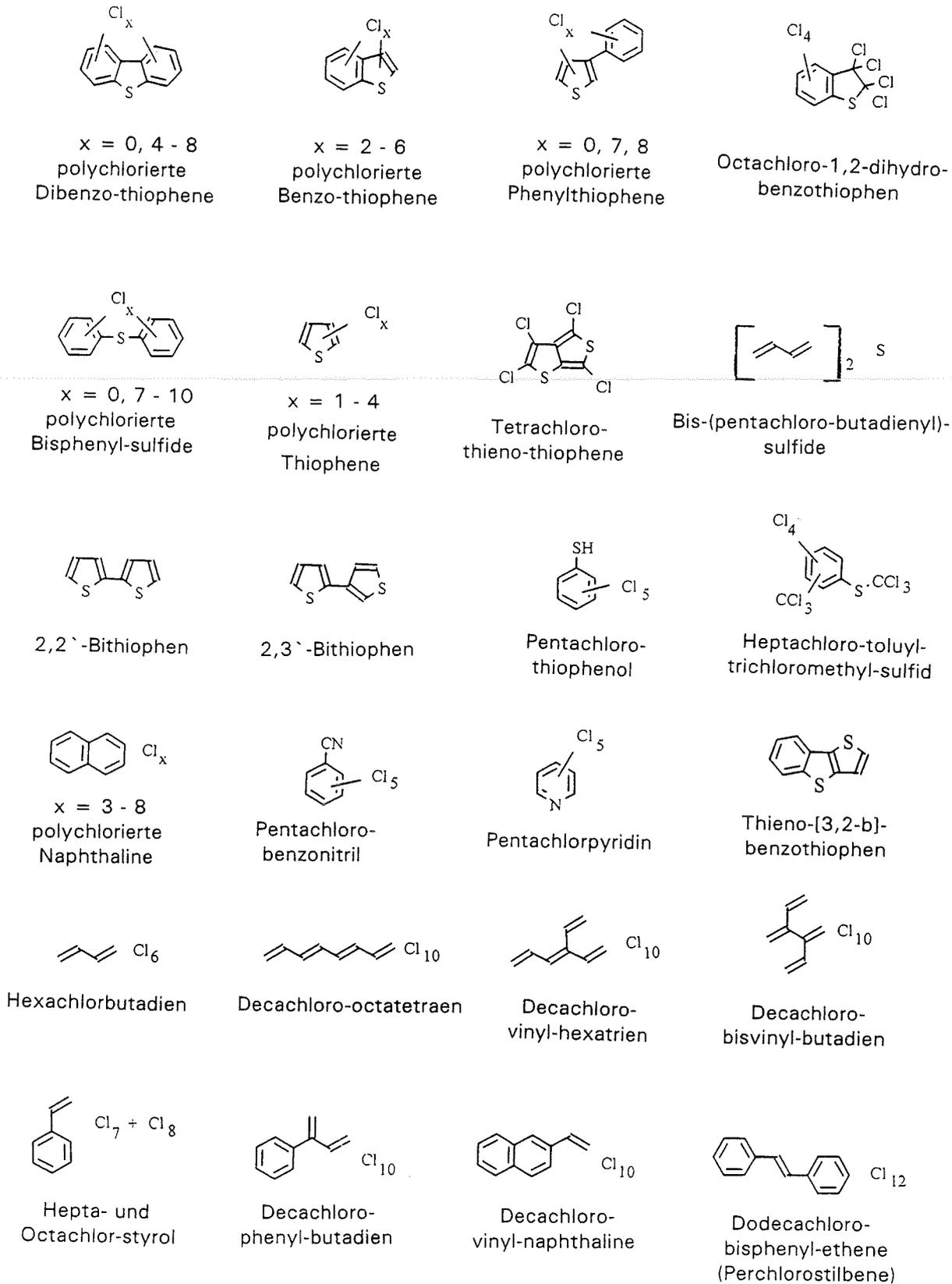


Abb. 4: Einige identifizierte Verbindungsklassen der De-Novo-Synthese aus dem partikulären Restkohlenstoff der thermisch behandelten Flugasche

### 6.1.1 Bildung polychlorierter Spurenstoffe

Zur Isolierung weiterer gebildeter polychlorierter Verbindungsklassen bei der thermischen Behandlung von Flugasche wurden die organischen Extrakte der Flugasche sowie die Waschflaschenlösungen anhand des entwickelten Analysenschemas (Abb. 2, S. 12) aufgearbeitet. Durch die säulenchromatographische Reinigung der Proben wurde schon eine grobe Separation der gebildeten Verbindungen erreicht. Die Fraktionen 1 bis 4, wurden dann mit GC/MS sowie GC/AES analysiert. Die GC/MS-Totalionenchromatogramme der Fraktionen 2 bis 4 sind in Abb. 7 (S. 28), dargestellt.

Die Identifikation der Vielzahl an gebildeten Spurenstoffen basiert auf Vergleichen der gemessenen Massenspektren mit denjenigen einer Datenbank oder deren Interpretation in Analogie mit der massenspektrometrischen Fragmentierung strukturanaloger Verbindungen in Kombination mit den Ergebnissen der GC/AES-Spektren. Ein käuflicher Erwerb, die Suche nach Literaturdaten oder eine Synthese der Verbindungen mit anschließender Kontrolle der Retentionszeiten sowie der Massenspektren war nur möglich für die Verbindungsklassen der PCDD, PCDF, PCIBz, PCBT, PCDBT und PCTA.

In der Fraktion 2 befinden sich überwiegend die Chlorbenzole, Chlorthiophene, Chlorobenzothiophene, Thienothiophene, Phenylthiophene,  $Cl_6$ -Butadien, sowie chlorierte Styrole. Es konnte jedoch in geringen Konzentrationen eine Vielzahl weiterer polychlorierter Verbindungen identifiziert werden, die in Abb. 4 (S. 24) dargestellt sind. Es ist zu vermuten, daß es sich hierbei um  $Cl_{10}$ -Bisbutadienylsulfide,  $Cl_{10}$ -Oktatetraen,  $Cl_{10}$ -Vinylhexatrien,  $Cl_{10}$ -Bisvinylbutadien,  $Cl_{10}$ -Vinyl-naphthalin sowie  $Cl_{12}$ -Bisphenylethen handelt (Abb. 7, S. 28), die beim Abbau des makromolekularen partikulären Restkohlenstoffs der Flugasche gebildet werden. Die GC/AES-Chromatogramme polychlorierter Schwefelverbindungen, bei elementspezifischer Detektion von Schwefel (181 nm), sind in Abb. 5 (S. 26) dargestellt. In Abb. 5a sind die polychlorierten Benzothiophene sowie das Tetrachlorothienothiophen zu erkennen, die bei der thermischen Behandlung von Flugasche mit 1% zudotiertem Schwefel gebildet wurden. Bei Erhöhung des Wasserdampfgehaltes der synthetischen Luft von 30,8 mg/l auf 83 mg/l (30°C auf 50°C) und bei 15 cm Schütthöhe der Flugasche im Reaktionsrohr werden auch die polychlorierten Bisphenylsulfide gebildet, die in Abb. 5b (S. 26) dargestellt sind. Beim thermischen Abbau der makromolekularen Kohlestruktur werden auch Bruchstücke wie polychlorierte Methane, Ethane, Ethene, Propene sowie Butadiene gebildet, wobei letztere mit relativ hohen Konzentrationen identifiziert werden können. Sie unterliegen vermutlich

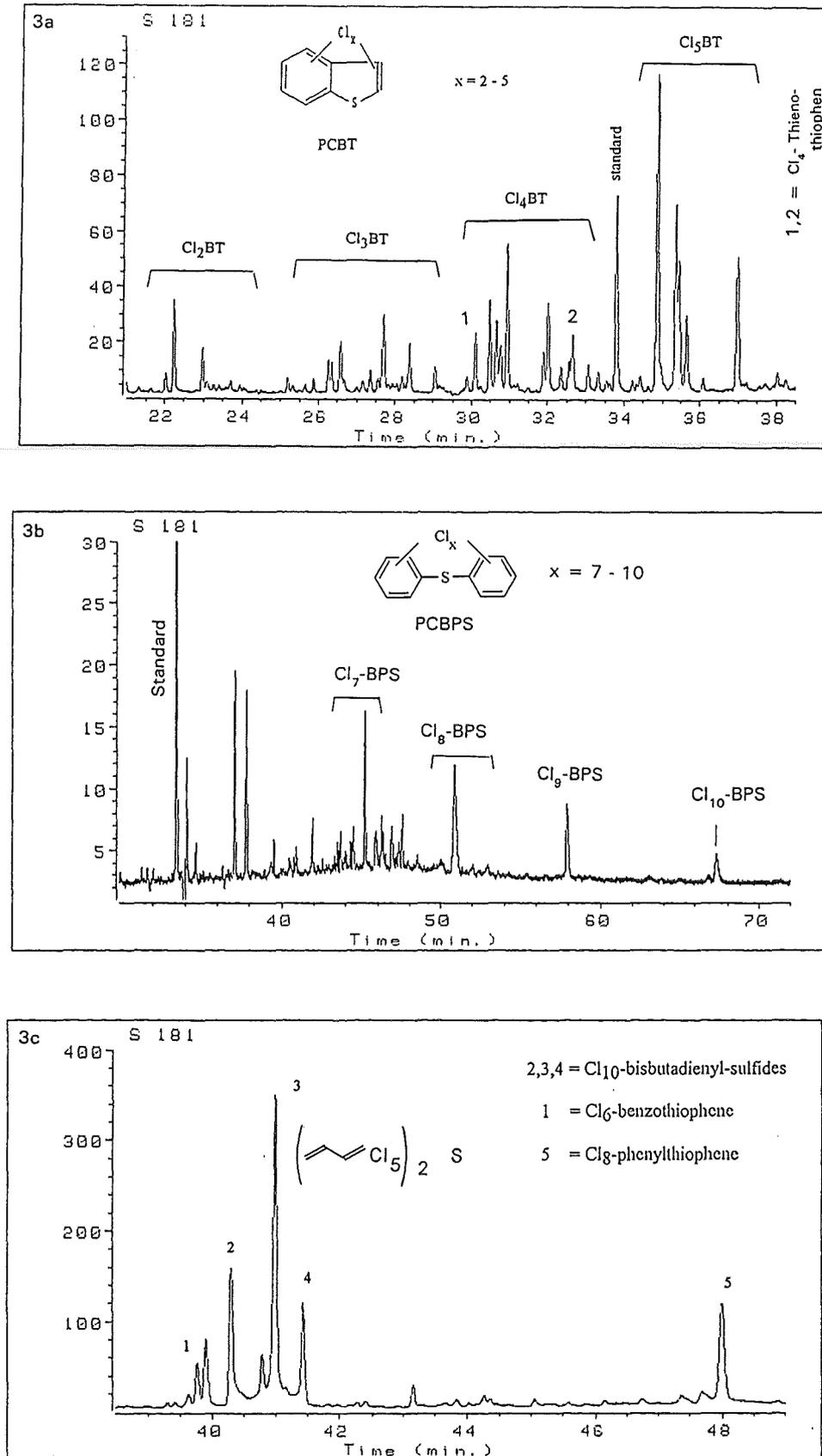


Abb. 3: GC/AES-Chromatogramme polychlorierter Schwefelverbindungen, bei elementspezifischer Detektion von Schwefel (181 nm).

Folgereaktionen, beispielsweise mit Schwefel, wobei Verbindungen vom Typ der Bisbutadienylsulfide gebildet werden (Abb. 5c, S. 26). Diese Verbindungen sind sowohl in den Flugaschenextrakten als auch in den Waschflaschenlösungen nachzuweisen, womit eine Bildung aufgrund des Extraktionsverfahrens auszuschließen ist. Die identifizierten nichtaromatischen ungesättigten Verbindungen sind alle perchloriert, wodurch eine Stabilisierung erreicht wird. Mit zunehmendem Wasserstoffanteil oder Heteroatomen im Molekül nimmt die Stabilität des Moleküls ab, die Tendenz zu Folgereaktionen nimmt jedoch immer mehr zu. Vom  $\text{Cl}_{10}$ -Bisbutadienylsulfid werden drei Isomere gebildet, die auch in Abb. 5c, S. 26, zu erkennen sind. Abb. 6 (S. 27) zeigt das GC/MS-Chromatogramm Fraktion 2, durch GC/MS-Messung ausgewählter Ionen (SIM-Modus) der häufigsten Frag-

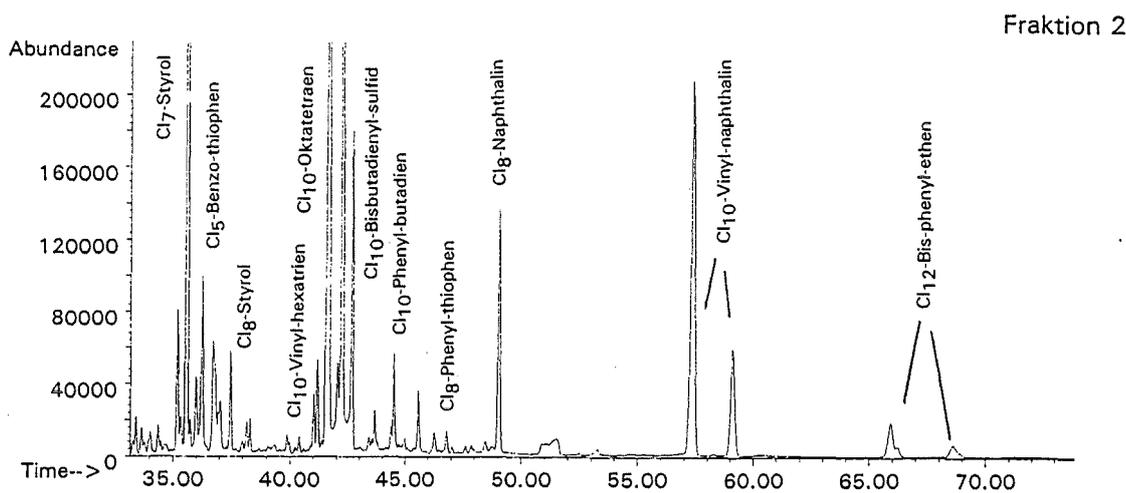


Abb. 6: GC/MS-Chromatogramm im SIM-Modus

mente der polychlorierten Verbindungen detailliert untersucht. Die beiden Isomere des  $\text{Cl}_{10}$ -Vinyl-naphthalins mit Vinyl-Gruppe an C-Atom 1 oder 2 können nachgewiesen werden. Vom  $\text{Cl}_{12}$ -Bisphenylethen (Perchlorstilben) werden vermutlich drei Isomere gebildet. Das  $\text{Cl}_{10}$ -Oktatetraen wird überlagert von einem der drei  $\text{Cl}_{10}$ -Bisbutadienylsulfide. Das GC/MS-Totalionenchromatogramm von Fraktion 3 der säulenchromatographischen Reinigung (Abb. 7, S. 28) ergab, daß eine Vielzahl polychlorierter Verbindungsklassen mit zahlreichen Isomeren gebildet wird, welche sich gegenseitig überlagern. Im Gegensatz zu der Fraktion 2 befinden sich in Fraktion 3 (Abb. 7, S. 28) überwiegend polychlorierte

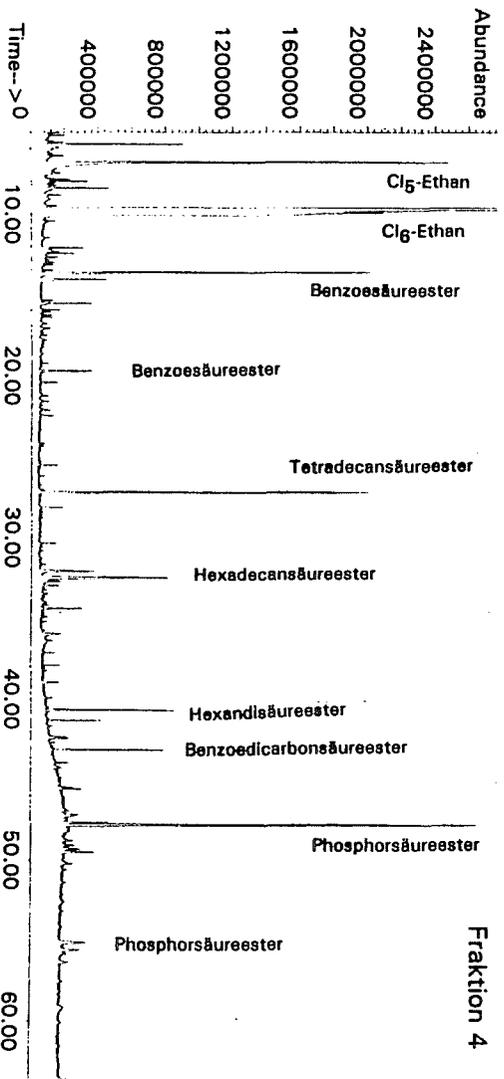
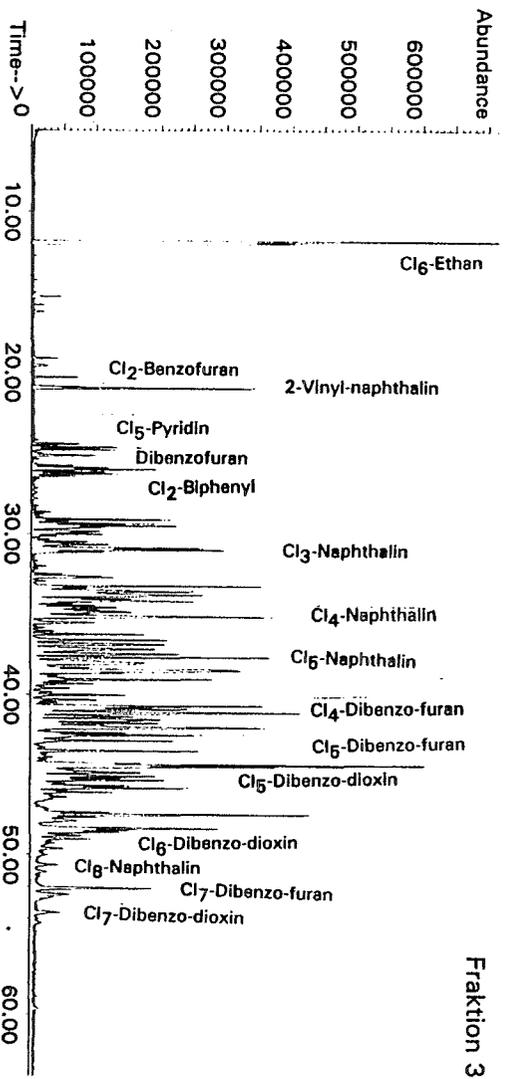
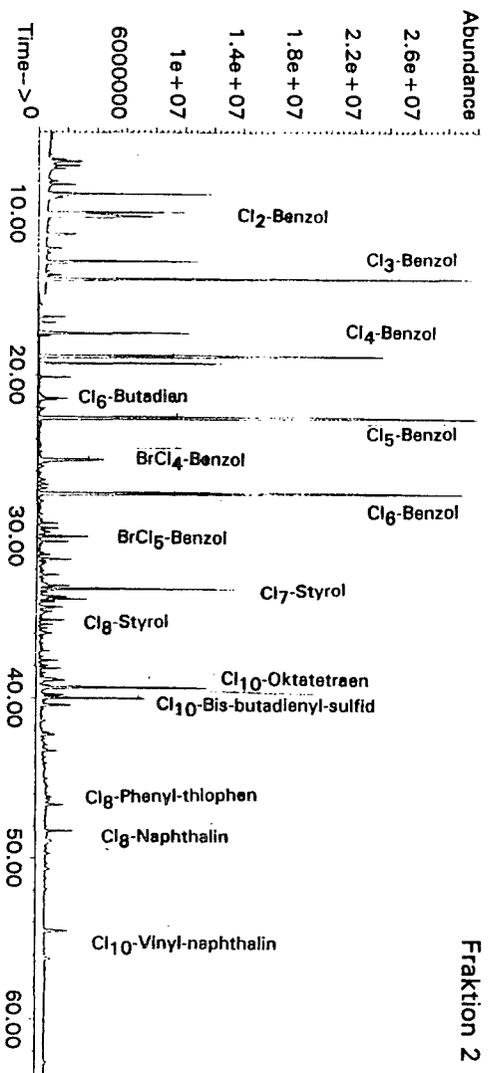


Abb. 7: GC/MS-Totalionenchromatogramme der drei letzten Fraktionen der säulenchromatographischen Reinigung (Abb. 2, S. 12).

Naphthaline, Biphenyle, Dibenzofurane sowie Dibenzodioxine. Die polychlorierten Dibenzothiophene, Pyridine, Benzofurane und Benzonitrile sind in kleineren Konzentrationen enthalten. Die Analyse der Fraktion 4 ergab, daß keine Verbindungen der Fraktion 3 mehr vorhanden sind. Dagegen sind vorwiegend polare Substanzen wie aliphatische und aromatische Säureester und Phosphorsäureester enthalten. Das Untergrundrauschen ist relativ hoch.

### 6.1.2 Bildung organischer Schwefelverbindungen bei 540°C

Mit 1% Schwefel dotierte Flugasche wurde bei 540°C im Luftstrom thermisch behandelt. Die Reaktionszeit betrug 3 Stunden bei einem Gasfluß von 50 ml/min. und einem Wasserdampfgehalt von 30,8 mg/l. Die Aufarbeitung erfolgte nach Abb. 2 (S. 12). Die gebildeten schwefelorganischen Verbindungen können nur in Fraktion 1 und 2 der Waschflaschenextrakte nachgewiesen werden. Die Verbindungen wurden durch GC/MS identifiziert. Es bilden sich überwiegend unchlorierte Verbindungen wie 3,4-b-Thienothiophen, 2,2'-Bithiophen, 2,3'-Bithiophen, Dibenzothiophen, Bisphenylsulfid, 3-Phenylthiophen sowie Thieno-(3,2-b)-benzothiophen, aber auch geringe Mengen an Chlorthiophenen. Die Quantifizierung erfolgte anhand von GC/AES-Messungen (Abb. 8, S. 29) mit Thianthren als internem Standard.

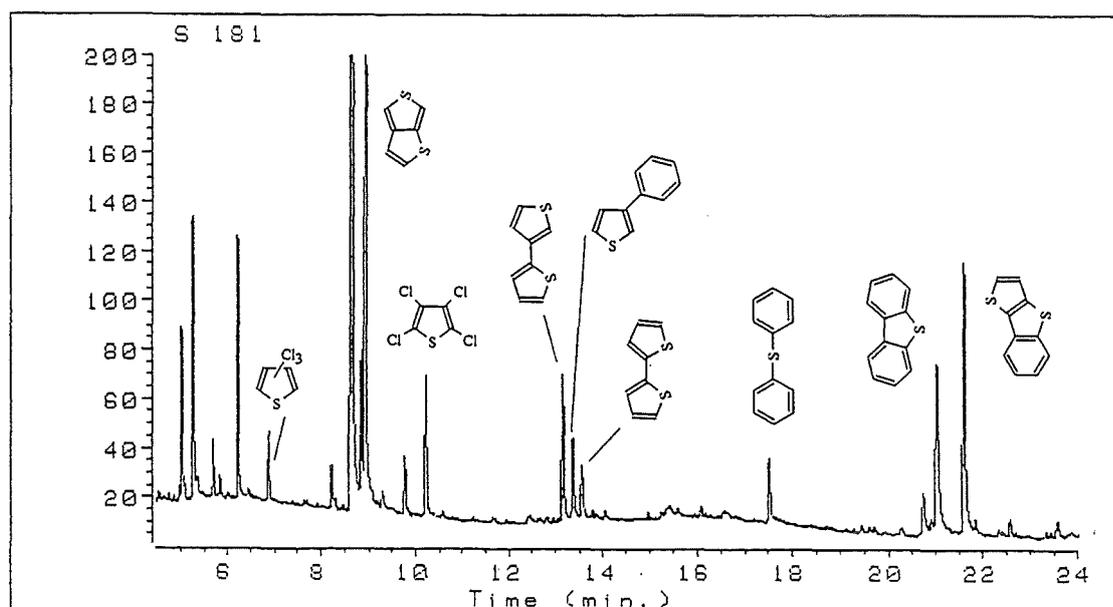


Abb. 8: GC/AES-Messung der bei 540°C gebildeten schwefelorganischen Verbindungen

Das Ergebnis ist in Abb. 9 (S. 30) graphisch dargestellt, wobei die Summe der gefundenen Konzentrationen mit rund 44 ng/g Flugasche relativ niedrig ist. Am häufigsten wird das Dibenzothiophen vor dem 3,4-b-Thienothiophen gebildet. An dritter Stelle liegt das Thieno-(3,2-b)-benzothiophen, und erst an vierter Stelle kommen die Tri- und Tetrachlorthiophene, gefolgt von den Bithiophenen, dem 3-Phenylthiophen und dem Bisphenylsulfid.

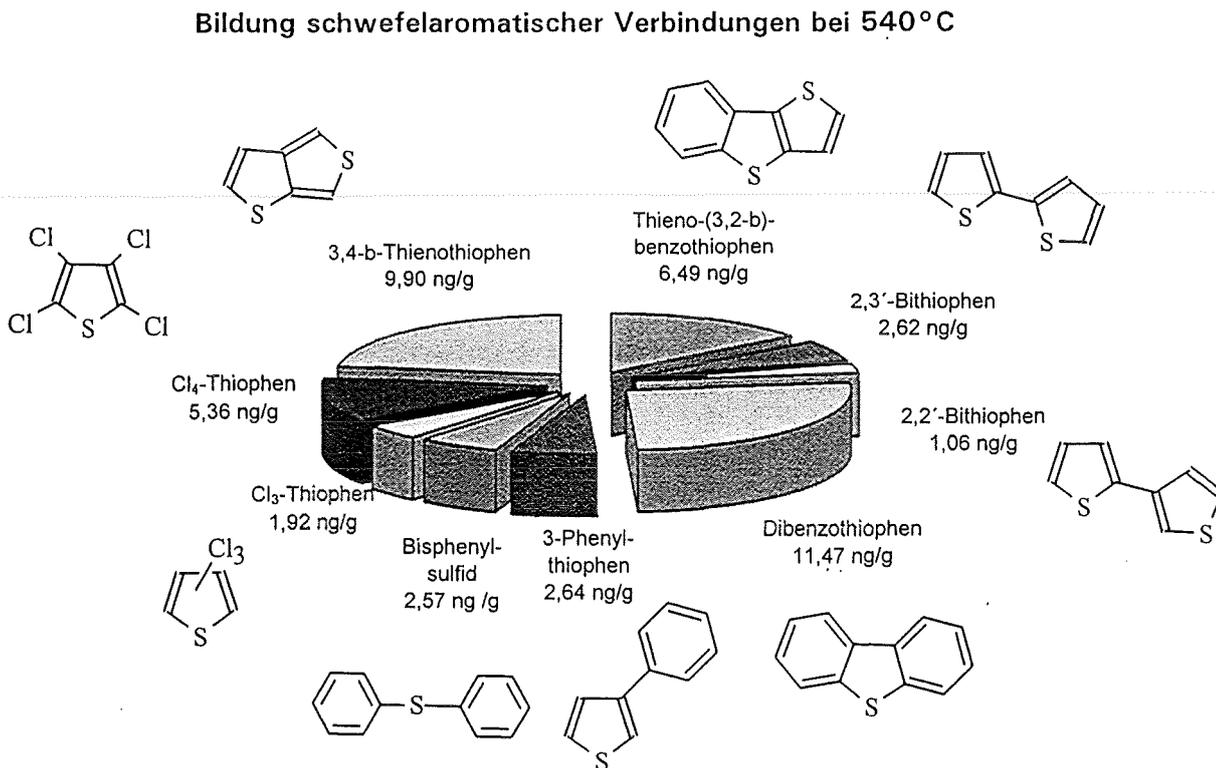


Abb. 9: Quantifizierte schwefelorganische Verbindungen bei der thermischen Behandlung von Flugasche mit 1% zudotiertem Schwefel bei 540°C.

## 6.2 Darstellung polychlorierter organischer Schwefelverbindungen

In zunehmendem Maße sind auch die Schwefelanaloga der polychlorierten Dibenzodioxine (PCDD) und Dibenzofurane (PCDF), die Thianthrene (PCTA) und Dibenzothiophene (PCDBT) von Interesse. Da deren Bildungsverhalten ebenfalls untersucht werden sollte und diese Verbindungen noch nicht käuflich zu erwerben waren, mußten sie zunächst im Micromaßstab dargestellt werden.

### 6.2.1 Polychlorierte Dibenzothiophene (PCDBT)

Zunächst war es notwendig, genügend Substanz zur Verfügung zu haben, damit

eine Quantifizierung durch GC/AED erfolgen konnte. Dazu wurde 1,5 mg Dibenzothiophen auf eine Si/Al-Oxid-Trägersubstanz (Florisil) aufgetragen, 150 mg Cu(II)-Chlorid zugegeben und 3 Stunden bei 300°C im Luftstrom (50 ml/min.), bei einem Wassergehalt von 30,8 mg/l behandelt. Nach Aufarbeitung (Abb. 2, S. 12), wurde durch GC/AES-Messungen (Abb. 10, S. 31) eine quantitative Analyse mit Thianthren als internem Standard durchgeführt.

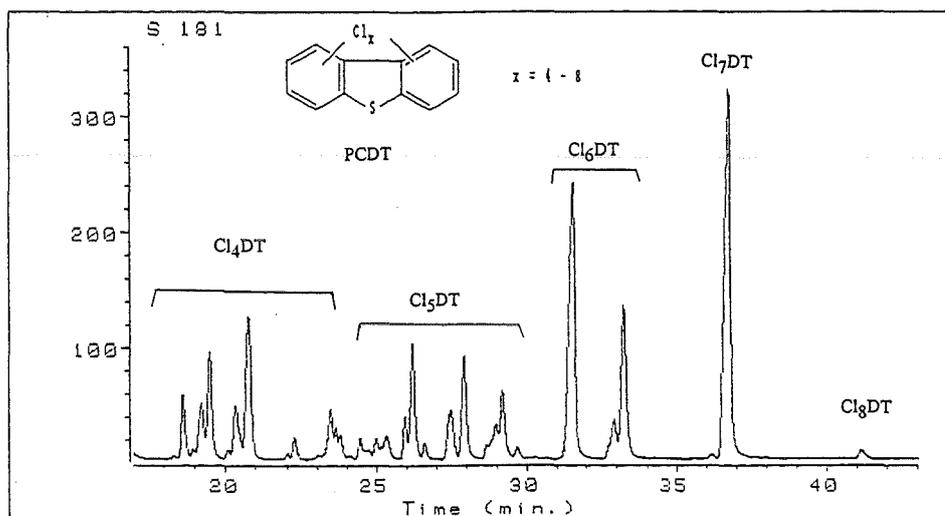


Abb. 10: GC/AES-Messung der synthetisierten polychlorierten Dibenzothiophene.

Auffällig war, daß das Cl<sub>8</sub>-Dibenzothiophen nur in geringen Mengen gebildet wurde, verglichen mit den anderen Chlorierungsstufen. Die quantitative Analyse war notwendig, um anschließend durch GC/MS-SIM-Messungen die substanzspezifischen Flächenfaktoren der einzelnen Chlorierungsstufen (Tabelle 4, S. 20) zu ermitteln. Jetzt konnten die gebildeten PCDBT der verschiedenen Proben routinemäßig durch GC/MS-SIM-Messungen quantitativ bestimmt werden.

### 6.2.2 Polychlorierte Thianthrene (PCTA)

In zunehmendem Maße sind auch die Schwefelanaloga der polychlorierten Dibenzodioxine, die polychlorierten Thianthrene, von Interesse. Deshalb sollte auch die Bildung dieser Verbindungsklasse quantitativ erfaßt werden. Zu diesem Zweck wurden die polychlorierten Thianthrene in analoger Weise synthetisiert wie die polychlorierten Dibenzothiophene (S. 31), mit Thianthren als Edukt der Chlorierung. Deshalb wurde Dibenzothiophen als interner Standard bei der an-

schließenden quantitativen Bestimmung durch GC/AES (Abb. 11, S. 32) verwendet. Die Ausbeute der Chlorierungsreaktion war jedoch sehr gering, und eine detailliertere Analyse durch GC/MS-Messung zeigte, daß viele Nebenprodukte, unter anderem auch polychlorierte Dioxine und Furane, gebildet wurden. Weiterhin ergab die Analyse der thermischen Versuche mit Flugasche, daß die polychlorierten Thianthrene anhand der GC/MS-SIM-Messungen nicht nachgewiesen werden konnten. Offensichtlich ist die Stabilität dieser Verbindungsklasse nicht sehr hoch. Wahrscheinlich wird der Schwefel durch Sauerstoff substituiert, oder nach der Desulfurierung erfolgt eine weitere Crackung oder Umlagerung der beiden Fragmente zu weiteren Folgeprodukten.

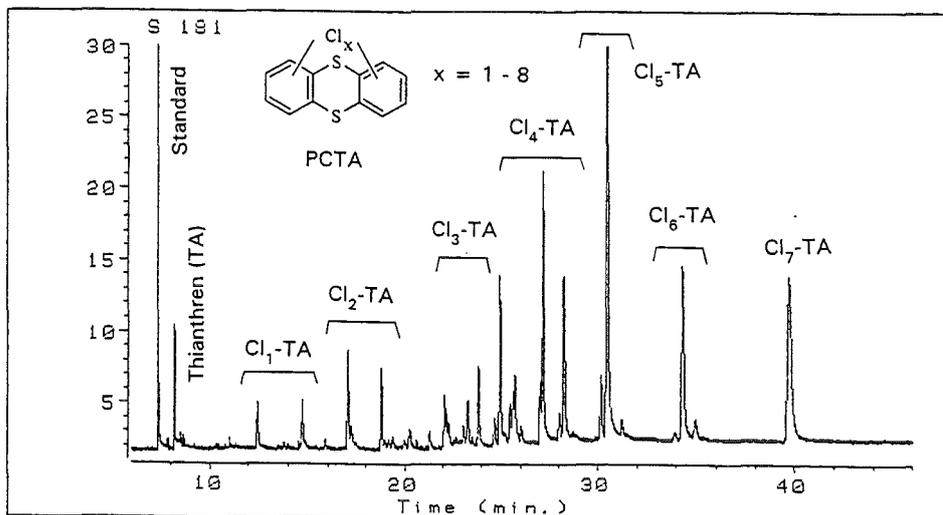


Abb. 11: GC/AES-Messung der synthetisierten polychlorierten Thianthrene

### 6.3 Die De-Novo-Synthese auf Flugasche

Bei der thermischen Behandlung von Flugasche entsteht ein breites Spektrum an polychlorierten Spurenstoffen. Zur Diskussion der Bildungsmechanismen für diese Verbindungsklassen haben die Ergebnisse der letzten Jahre <sup>[12,13,32,33,36,37]</sup> gezeigt, daß die in Zusammenhang mit der Erforschung von Reaktionsprodukten der Müllverbrennung entwickelte Theorie der „*De-Novo-Synthese*“ am besten geeignet ist, die Beobachtungen zu erklären. Hierbei erfolgt die Neubildung (de-novo) polychlorierter organischer Verbindungen im wesentlichen in Gas-Feststoffreaktionen aus partikulärem Restkohlenstoff, Sauerstoff und anorganischem Chlorid mit mineralischen Katalysatoren auf der Oberfläche der Flugasche.

### 6.3.1 Temperaturabhängigkeit

Es wurde jeweils 5 g Flugasche, die mit 1% Schwefel dotiert war, bei 250°, 300°, 350°, 400°, 450°, und 500°C jeweils 2 Stunden lang in der Apparatur der Abb. 1 (S. 10) im Luftstrom behandelt. Der Gasfluß betrug konstant 50 ml/min. bei einem Wasserdampfgehalt von 30,8 mg/l. In Abhängigkeit der Temperatur wurde nach Aufarbeitung der Proben (Abb. 2, S. 12) die Neubildung verschiedener polychlorierter organischer Verbindungsklassen in Abhängigkeit der Temperatur ermittelt (in ng/g Flugasche). Dies waren rund 43% der gesamten gebildeten polychlorierten Moleküle (S. 123). Für einen objektiven Vergleich der verschiedenen Chlorierungsstufen einer Verbindungsklasse wurde umgerechnet in molare Größen. Danach konnten die Summenparameter des organisch gebundenen Kohlenstoffs ( $C_{Cl-V q}$ ), Chlors ( $Cl_{Cl-V q}$ ) sowie Schwefels ( $S_{Cl-V q}$ ) aller quantifizierten polychlorierten Verbindungen berechnet werden.

Man kann also feststellen, daß die Reaktionstemperatur einen deutlichen Einfluß auf die prozentuale Zusammensetzung aller quantifizierten polychlorierten Verbindungen hat (siehe Tabelle 5).

**Tabelle 5:** Prozentuale Zusammensetzung der durch thermische Behandlung neu gebildeten und quantitativ analysierten polychlorierten Verbindungen (Normierung der Konz. auf den organischen Kohlenstoff der Verbindungen)

Temp.	PCIBz	PCDD	PCDF	PCBT	PCDBT	Weitere Cl-S-Verb.	Sonstige Cl-Verb.
300°C	92,1	2,3	3,5	1,8	0,16	0,17	0,02
350°C	83,9	2,9	9,4	3,4	0,10	0,34	0,01
400°C	76,9	4,1	15,5	3,0	0,22	0,15	0,13
450°C	80,3	2,2	14,3	2,7	0,29	0,08	0,10
500°C	80,1	1,4	13,8	3,8	0,59	0,12	0,20

Die Konzentrationen bei 250°C liegen nahe der Nachweisgrenze und können vernachlässigt werden. Während bei 300°C der Anteil der Chlorbenzole (PCIBz) noch bei 92% liegt nehmen die Werte bis 500°C auf rund 80% ab. Demgegenüber nimmt der Anteil der polychlorierten Dibenzofurane (PCDF) von 300° bis 400°C um das Vierfache zu. Das Maximum der polychlorierten Dibenzodioxine (PCDD) liegt ebenfalls bei 400°C, verglichen mit den PCDF erfolgt jedoch eine geringere Zunahme, und von 400° bis 500°C sind deutlich höhere Abbauraten festzustellen. Der Anteil der polychlorierten Dibenzothiophene (PCDBT) nimmt sogar bis 500°C kontinuierlich zu, und bei den polychlorierten Benzothiophenen (PCBT) ist ebenfalls ein Trend hin zu höheren Temperaturen vorhanden.

Bei niedriger Temperatur dominieren vor allem die Chlorbenzole. Bei höheren Temperaturen tritt zunehmend eine Verschiebung des Spektrums der gebildeten polychlorierten Verbindungen hin zu höherkondensierten Aromaten oder aliphatischen Verbindungen auf.

### 6.3.1.1 Chlorbenzole

Die gebildeten polychlorierten Benzole (PCIBz) sind die mengenmäßig dominierende Verbindungsklasse (Abb. 12, S. 34). Die  $\text{Cl}_2$ - sowie  $\text{Cl}_3$ -Kongeneren überwiegen am allgemeinen Bildungsmaximum bei  $350^\circ\text{C}$  sehr deutlich. Mit insgesamt relativ niedrigen Konzentrationen sind die Maxima der  $\text{Cl}_5$ - sowie  $\text{Cl}_6$ -Benzole weniger deutlich ausgeprägt. Im Gegensatz zu allen anderen Chlorierungsstufen wird das Bildungsmaximum der  $\text{Cl}_4$ -Kongeneren zu  $300^\circ\text{C}$  hin verschoben.

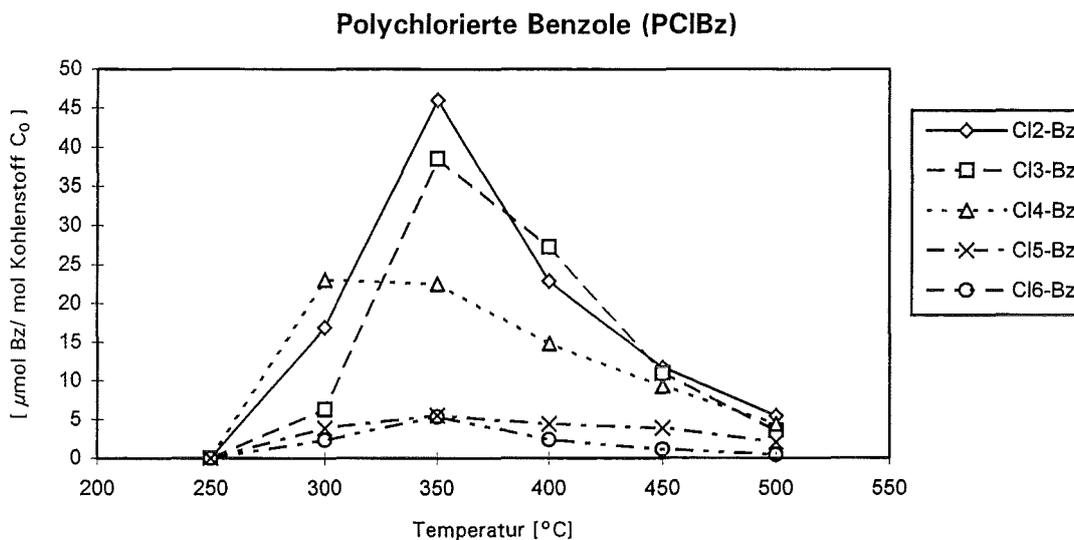


Abb 12: Bildung polychlorierter Benzole (PCIBz) in Abhängigkeit von der Temperatur (Reaktionszeit 2 h)

Tabelle 6: Konzentrationen der gebildeten polychlorierten Benzole (PCIBz) in Abhängigkeit von der Temperatur (ng/g Flugasche; 2 h Reaktionszeit)

Temperatur	Cl <sub>2</sub> -Bz	Cl <sub>3</sub> -Bz	Cl <sub>4</sub> -Bz	Cl <sub>5</sub> -Bz	Cl <sub>6</sub> -Bz	PCIBz
300 °C	8816	4085	17645	3467	2364	36377
350 °C	24001	24793	17221	4940	5441	76396
400 °C	11925	17550	11349	3923	2442	47189
450 °C	6104	7056	7135	3483	1172	24950
500 °C	2853	2282	3384	1827	454	10800

## 6.3.1.2 Polychlorierte Dibenzodioxine (PCDD)

Von den polychlorierten Dibenzodioxinen (PCDD) wurden die Kongenere der Chlorierungsstufe vier bis acht quantitativ erfaßt. Mit abnehmendem Chlorierungsgrad werden die Bildungsmaxima nach höheren Temperaturen hin verlagert.

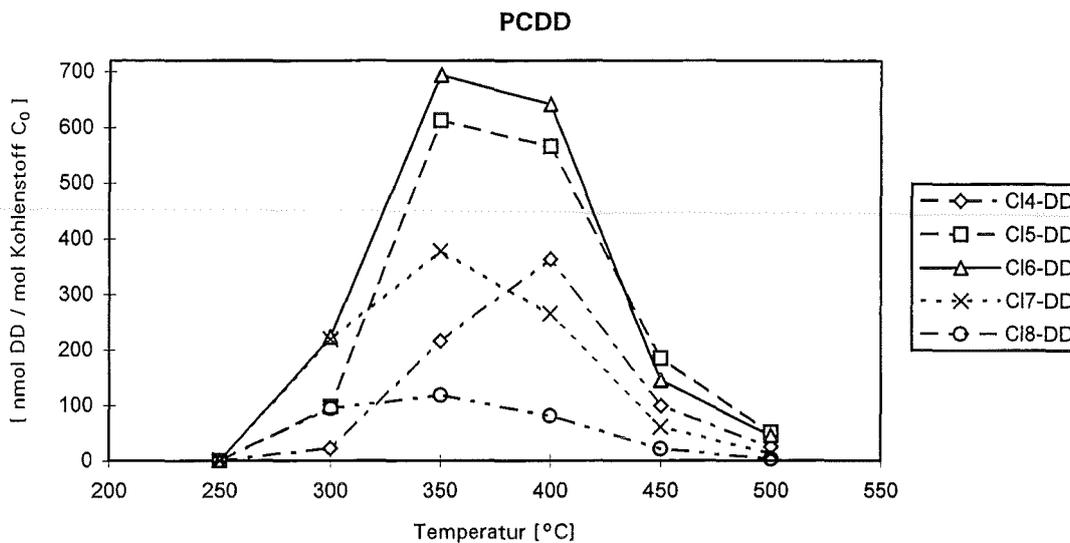


Abb. 13: Bildung polychlorierter Dibenzodioxine (PCDD) in Abhängigkeit von der Temperatur (Reaktionszeit 2 h)

Während das am wenigsten gebildete Cl<sub>8</sub>-Dibenzodioxin, sowie die Cl<sub>7</sub>-Kongeneren bei 350°C ein Bildungsmaximum aufweisen, verschieben sich diese Werte für die am häufigsten gebildeten Cl<sub>6</sub>-Dibenzodioxine, gefolgt von den Cl<sub>5</sub>-Kongeneren zwischen 350° und 400°C. Die Cl<sub>4</sub>-Dibenzodioxine schließlich weisen ein ausgeprägtes Maximum bei 400°C auf, das genauso hoch ist wie bei den Cl<sub>7</sub>-Kongeneren (Abb. 13, S. 35).

Tabelle 7: Konzentrationen der gebildeten polychlorierten Dibenzodioxine (PCDD) in Abhängigkeit von der Temperatur (ng/g Flugasche; 2 h Reaktionszeit)

Temperatur	Cl <sub>4</sub> -DD	Cl <sub>5</sub> -DD	Cl <sub>6</sub> -DD	Cl <sub>7</sub> -DD	Cl <sub>8</sub> -DD	PCDD
300 °C	25,6	123,4	309,7	331,3	154,8	944,8
350 °C	246,8	774,4	962,6	570,2	192,9	2746,9
400 °C	415,6	714,5	888,8	400,9	132,2	2552,0
450 °C	113,6	233,4	201,0	92,1	35,1	675,2
500 °C	28,8	64,4	62,8	20,5	5,9	182,4

### 6.3.1.3 Polychlorierte Dibenzofurane (PCDF)

Die polychlorierten Dibenzofurane (PCDF) wurden ebenfalls ab den  $Cl_4$ -Kongeneren quantifiziert (Abb. 14, Tab. 8, S. 36). Außer bei den  $Cl_7$ -Dibenzofuranen liegen die Konzentrationen drei bis sechsmal höher als die der entsprechenden polychlorierten Dibenzodioxine (PCDD). Im Gegensatz zu den PCDD werden die  $Cl_4$ -Dibenzofurane in weitaus höheren Konzentrationen gebildet, verglichen mit

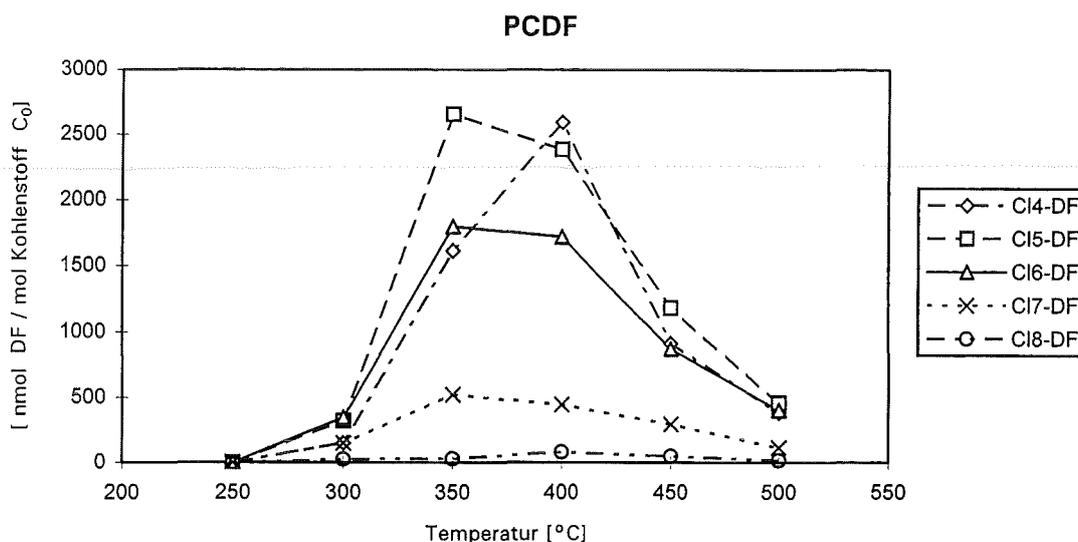


Abb. 14: Bildung polychlorierter Dibenzofurane (PCDF) in Abhängigkeit von der Temperatur (2 h Reaktionszeit)

den anderen Chlorierungsstufen bei jedoch analogem Bildungsmaximum bei 400 °C. Die  $Cl_4$ - sowie  $Cl_5$ -Kongeneren, mit Maximum bei 350 °C, zählen zu den am meisten gebildeten polychlorierten Dibenzofuranen (PCDF). Im Vergleich zu den PCDD liegen die  $Cl_6$ -Kongeneren erst an dritter Stelle, bei schon deutlich geringeren Konzentrationen. In Relation zu den anderen Chlorierungsstufen ist die Bildung des  $Cl_8$ - sowie der  $Cl_7$ -Dibenzofurane ebenfalls wesentlich geringer mit Maxima bei 400 ° und 350 °C.

**Tabelle 8:** Konzentrationen der gebildeten polychlorierten Dibenzofurane (PCDF) in Abhängigkeit von der Temperatur (ng/g Flugasche; 2 h Reaktionszeit)

Temperatur	Cl <sub>4</sub> -DF	Cl <sub>5</sub> -DF	Cl <sub>6</sub> -DF	Cl <sub>7</sub> -DF	Cl <sub>8</sub> -DF	PCDF
300 °C	162,5	385,0	460,5	216,8	38,9	1263,7
350 °C	1752,9	3204,3	2391,5	756,3	46,1	8151,1
400 °C	2815,4	2878,7	2286,4	647,4	127,5	8755,4
450 °C	989,7	1424,8	1158,9	427,7	77,0	4078,1
500 °C	419,3	552,3	535,1	168,0	25,2	1699,9

### 6.3.1.4 Polychlorierte Benzothiophene (PCBT)

Die gebildeten Konzentrationen an polychlorierten Benzothiophenen (Abb. 15, Tab. 9, S. 37) liegen etwa in der Größenordnung der PCDD. Die  $\text{Cl}_3$ - sowie  $\text{Cl}_4$ -Benzothiophene liegen am sehr ausgeprägten Bildungsmaximum bei  $350^\circ\text{C}$  in etwa gleich hohen Konzentrationen vor und stellen die dominierenden Chlorier-

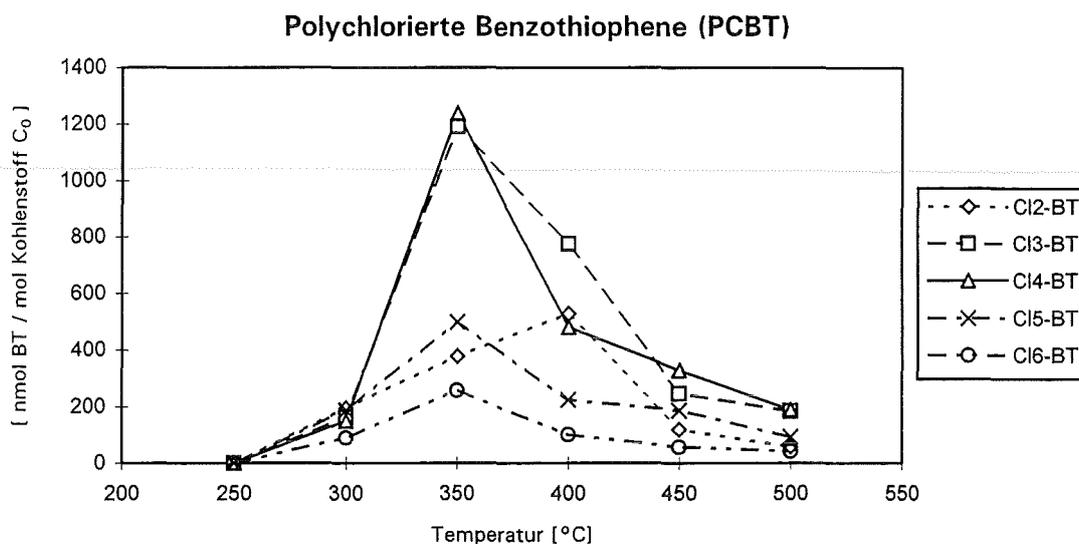


Abb. 15: Bildung polychlorierter Benzothiophene (PCBT) in Abhängigkeit von der Temperatur (2 h Reaktionszeit)

ungsstufen dieser Verbindungsklasse dar. Danach folgen die  $\text{Cl}_2$ - und  $\text{Cl}_5$ -Kon-  
genere, wobei die ersteren eine Sonderstellung einnehmen. Im Gegensatz zu allen  
anderen Chlorierungsstufen befindet sich ihr Bildungsmaximum bei  $400^\circ\text{C}$ . Die  
geringsten Konzentrationen wurden für das  $\text{Cl}_6$ -Benzothiophen gefunden.

**Tabelle 9:** Konzentrationen der gebildeten polychlorierten Benzothiophene (PCBT)  
in Abhängigkeit von der Temperatur (ng/g Flugasche; 2 h Reaktionszeit)

Temperatur	Cl <sub>2</sub> -BT	Cl <sub>3</sub> -BT	Cl <sub>4</sub> -BT	Cl <sub>5</sub> -BT	Cl <sub>6</sub> -BT	PCBT
300 °C	141	137	145	204	109	736
350 °C	273	1005	1195	544	312	3329
400 °C	382	654	464	244	123	1867
450 °C	86	208	317	203	69	883
500 °C	42	155	183	102	51	533

### 6.3.1.5 Polychlorierte Dibenzothiophene (PCDBT)

Im Gegensatz zu den bisher besprochenen Verbindungsklassen sind die Bildungsmaxima der polychlorierten Dibenzothiophene (PCDBT) sehr deutlich nach höheren Temperaturen hin verschoben (Abb. 16, Tab. 10; S. 38/39). Am ausgeprägtesten ist dieser Effekt bei den höherchlorierten Kongeneren. Insgesamt sind die gefundenen Konzentrationen ungefähr eine Größenordnung kleiner als die der PCBT. Die  $\text{Cl}_4$ -Dibenzothiophene besitzen bei  $400^\circ\text{C}$  ein eindeutiges Maximum und sind hier die dominierende Chlorierungsstufe. Bei weiterer Temperaturerhöhung erfolgt jedoch ein starker Abbau zu Folgeprodukten. Bei den  $\text{Cl}_5$ -Kongeneren ist das Bildungsmaximum bei  $400^\circ\text{C}$  weniger ausgeprägt. Gleichzeitig wird bei höheren Temperaturen ein moderaterer Abbau beobachtet und die Konzentration bei  $500^\circ\text{C}$  ist fast doppelt so hoch wie die der  $\text{Cl}_4$ -Kongeneren.

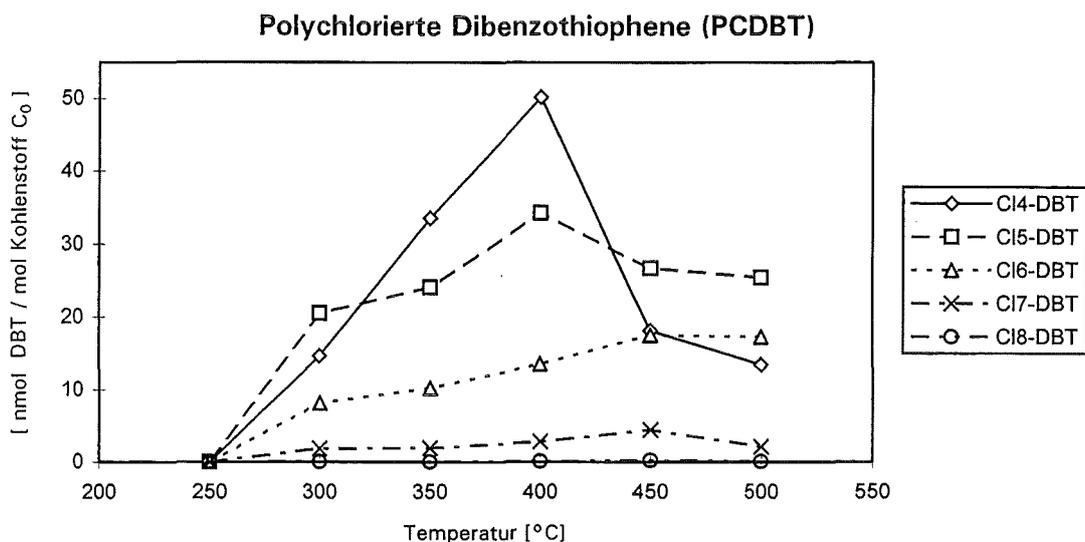


Abb. 16: Bildung polychlorierter Dibenzothiophene (PCDBT) in Abhängigkeit von der Temperatur (Reaktionszeit 2 h)

Ab der Chlorierungsstufe sechs befinden sich die Bildungsmaxima bei  $450^\circ\text{C}$ . Hier sind die Konzentrationen der  $\text{Cl}_6$ - und der  $\text{Cl}_4$ -Kongeneren sehr ähnlich. Die  $\text{Cl}_7$ -Kongeneren werden in deutlich geringerem Maße gebildet, und die Konzentrationen des  $\text{Cl}_8$ -Dibenzothiophens befinden sich nahe der Nachweisgrenze.

Von Dibenzothiophenen ist bekannt <sup>[38]</sup>, daß die Desulfurierung durch Einfügen sperriger Reste in 1,8-Position drastisch verringert werden kann. Man muß also vermuten, daß aufgrund dieses Effektes die Bildungsmaxima der höherchlorierten Vertreter dieser Substanzklasse zu  $450^\circ\text{C}$  hin verschoben sind.

Tabelle 10: Konzentrationen der gebildeten polychlorierten Dibenzothiophene (PCDBT) in Abhängigkeit von der Temperatur (ng/g Flugasche, 2 h)

Temperatur	Cl <sub>4</sub> -DBT	Cl <sub>5</sub> -DBT	Cl <sub>6</sub> -DBT	Cl <sub>7</sub> -DBT	Cl <sub>8</sub> -DBT	PCDBT
300 °C	16,7	26,0	11,3	2,8	0,1	56,9
350 °C	38,4	30,5	14,2	3,0	nn	86,1
400 °C	57,3	43,4	18,8	4,3	0,2	124,0
450 °C	20,7	33,8	24,3	6,7	0,4	85,9
500 °C	15,4	32,2	24,0	3,2	0,2	75,0

### 6.3.1.6 Weitere chlorierte Schwefelverbindungen

Die Neubildung weiterer chlorierter Schwefelverbindungen unterschiedlicher Verbindungsklassen ist in Abb. 17 und Tab. 11 (S. 39/40) dargestellt. Man kann erkennen, daß die höchsten Konzentrationen überhaupt für die Cl<sub>4</sub>-Thienothiophene am Bildungsmaximum bei 350°C gefunden werden. Bei niedriger sowie höherer Temperatur sind die gebildeten Konzentrationen sehr viel geringer. Beim Cl<sub>4</sub>-Thiophen kann ab 300°C ein kontinuierlicher Konzentrationsabfall beobachtet werden. Die Bildung des Cl<sub>8</sub>-Dihydrobenzothiophens und des Cl<sub>8</sub>-Phenylthiophens ist bei 400°C maximal, wobei die Konzentration des letzteren um eine Größenordnung kleiner ist. Als einzige aliphatische chlorierte Schwefelverbindungen wurden die Cl<sub>10</sub>-Bisbutadienylsulfide quantifiziert, deren Bildungsmaximum bei 450°C liegt. Offenbar war hier die Konzentration der entsprechenden Vorläuferverbindung besonders hoch, die durch Schwefel abgefangen wurde.

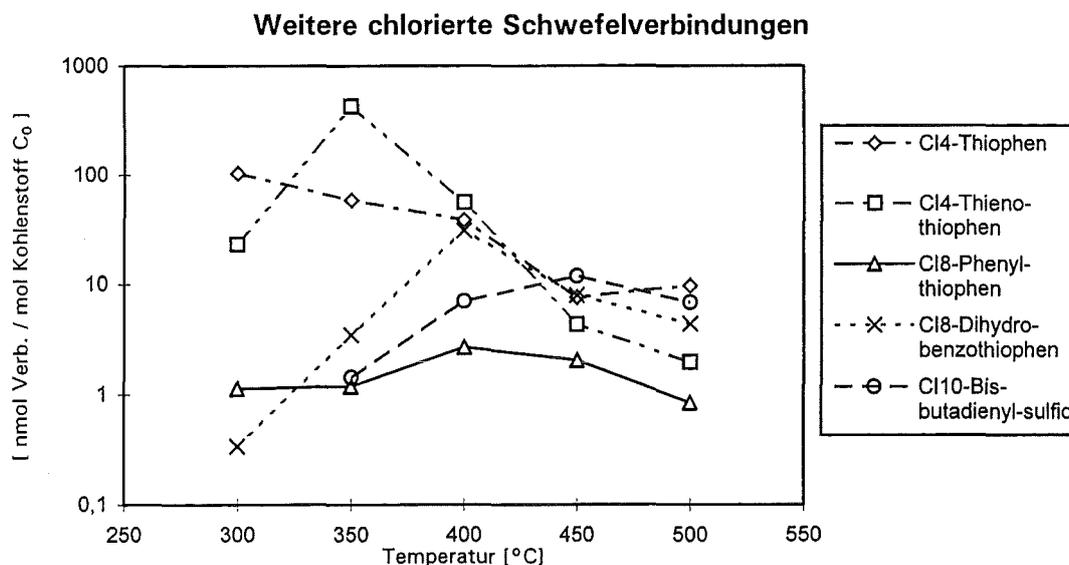


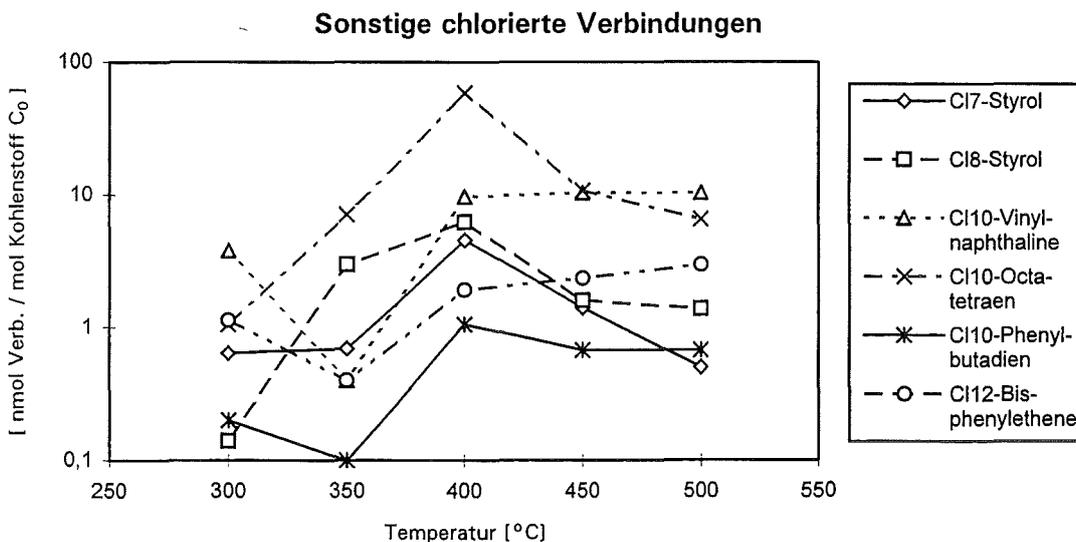
Abb. 17: Bildung weiterer chlorierter Schwefelverbindungen in Abhängigkeit von der Temperatur (Reaktionszeit 2 h)

**Tabelle 11:** Konzentrationen gebildeter weiterer chlorierter Schwefelverbindungen in Abhängigkeit von der Temperatur (ng/g Flugasche, 2 h Reaktionszeit)

Temperatur	Cl <sub>4</sub> -T	Cl <sub>4</sub> -Th-T	Cl <sub>8</sub> -PT	Cl <sub>8</sub> -DiHBT	Cl <sub>10</sub> -BBS	Gesamt
300 °C	81,4	22,7	1,7	0,5	nn	106,3
350 °C	46,3	421,6	1,8	5,0	2,5	477,2
400 °C	30,3	55,1	4,1	45,0	12,0	146,5
450 °C	6,0	4,2	3,1	11,6	20,1	45,0
500 °C	7,6	1,9	1,3	6,3	11,7	28,8

### 6.3.1.7 Sonstige chlorierte Verbindungen

Beim Abbau des Restkohlenstoffs der Flugasche konnten auch einige chlorierte Verbindungsklassen identifiziert werden, deren Bildungsverhalten bei allen bisherigen Untersuchungen auf diesem Gebiet nur wenig erforscht wurde. In Abhängigkeit der Temperatur wurde der Konzentrationsverlauf dieser „sonstigen chlorierten Verbindungen“ ermittelt. Hierbei wurden die höchsten Konzentrationen für das Cl<sub>10</sub>-Oktatetraen gefunden mit Bildungsmaximum bei 400°C. Bei dieser Temperatur erfolgt ebenfalls die maximale Bildung der Cl<sub>7</sub>- und Cl<sub>8</sub>-Styrole, jedoch bei deutlich geringeren Konzentrationen. Für die Cl<sub>10</sub>-Vinyl-naphthaline, Cl<sub>10</sub>-Phenyl-butadien sowie die Cl<sub>12</sub>-Bisphenylethene wurden zwischen 400° und 500°C signifikant höhere Werte ohne ausgeprägtes Maximum gemessen. Entsprechend der allgemeinen Tendenz kann man feststellen, daß durch eine vollständige Chlor-



**Abb. 18:** Bildung sonstiger chlorierter Verbindungen in Abhängigkeit von der Temperatur (Reaktionszeit 2 h)

**Tabelle 12:** Konzentrationen gebildeter sonstiger chlorierter Verbindungen in Abhängigkeit von der Temperatur (ng/g Flugasche, 2 h Reaktionszeit)

Temperatur	Cl <sub>7</sub> -Sty	Cl <sub>8</sub> -Sty	Cl <sub>10</sub> -VN	Cl <sub>10</sub> -OT	Cl <sub>10</sub> -PB	Cl <sub>12</sub> -BPE	Gesamt
300 °C	0,8	0,2	6,7	1,7	0,3	2,4	12,1
350 °C	0,9	4,0	0,7	11,3	0,2	0,8	17,9
400 °C	5,6	8,4	17,1	94,0	1,8	4,0	130,9
450 °C	1,7	2,1	18,2	17,2	1,1	4,9	45,2
500 °C	0,6	1,9	18,3	10,4	1,1	6,2	38,5

ierung, vor allem bei Verbindungen mit aromatischen und aliphatischen Strukturen im Molekül, eine sehr gute Stabilisierung erreicht wird. Darüber hinaus ist die Bildung dieser Verbindungsklassen, verglichen mit allen anderen polychlorierten Abbauprodukten, zu deutlich höheren Temperaturen hin verschoben. Wie in Tabelle 5 (S. 33) gezeigt, steigt ihr Anteil an allen quantitativ gemessenen polychlorierten Verbindungen um das Zehnfache von 0,02 % auf 0,2 % an.

### 6.3.1.8 Summenparameter quantifizierter polychlorierter Verbindungen

Hierzu wurden die Konzentrationen aller quantitativ gemessenen Verbindungen (nmol Verbindung pro mol Kohlenstoff C<sub>0</sub>) umgerechnet in nmol Kohlenstoff, Chlor oder Schwefel pro mol Kohlenstoff C<sub>0</sub>, der als Edukt vor den thermischen Versuchen vorliegt. Der Einfluß unterschiedlicher Reaktionstemperaturen auf die einzelnen Summenparameter wurde ermittelt.

#### 6.3.1.8.1 Organisch gebundener Kohlenstoff (C<sub>Cl-V q</sub>)

Der organisch gebundene Kohlenstoff der quantitativ bestimmten polychlorierten Verbindungen (C<sub>Cl-V q</sub>) wurde im Temperaturbereich von 250° bis 500°C ermittelt. Der Konzentrationsverlauf (µmol / mol Kohlenstoff C<sub>0</sub>) ist in Abb. 19 (S. 42) dargestellt. Bei 350°C wird eine maximale Konzentration an organisch gebundenem Kohlenstoff der quantifizierten polychlorierten Verbindungen gebildet. Bei höherer Temperatur läuft der überwiegende Kohlenstoffabbau zu Kohlendioxid schneller ab, wodurch Konzentration, Verweilzeit und damit auch die Chlorierung der gebildeten Bruchstücke auf der Oberfläche der Flugasche abnimmt. Dadurch werden zunehmend weniger chlorierte Verbindungen gebildet. Ab 400°C treten verstärkt Folgereaktionen der gebildeten polychlorierten Verbindungen auf, wie Crackung, Polymerisation oder Oxidation, womit eine weitere Reduktion der quantifizierten polychlorierten Verbindungen einhergeht.

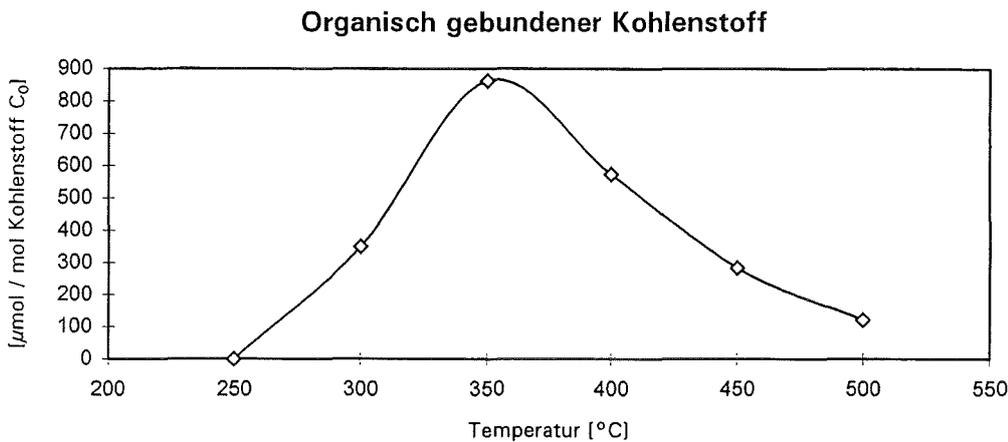


Abb. 19: Konzentrationsverlauf des organisch gebundenen Kohlenstoffs ( $C_{\text{Cl-V } q}$ ) aller quantifizierten polychlorierten Verbindungen (2 h Reaktionszeit)

### 6.3.1.8.2 Organisch gebundenes Chlor ( $\text{Cl}_{\text{Cl-V } q}$ )

Entsprechend wurde in Abhängigkeit der Temperatur das organisch gebundene Chlor aller quantifizierten polychlorierten Verbindungen ( $\text{Cl}_{\text{Cl-V } q}$ ) bestimmt, dessen Bildung bei 2 h Reaktionszeit in der folgenden Abb. 20 zu sehen ist.

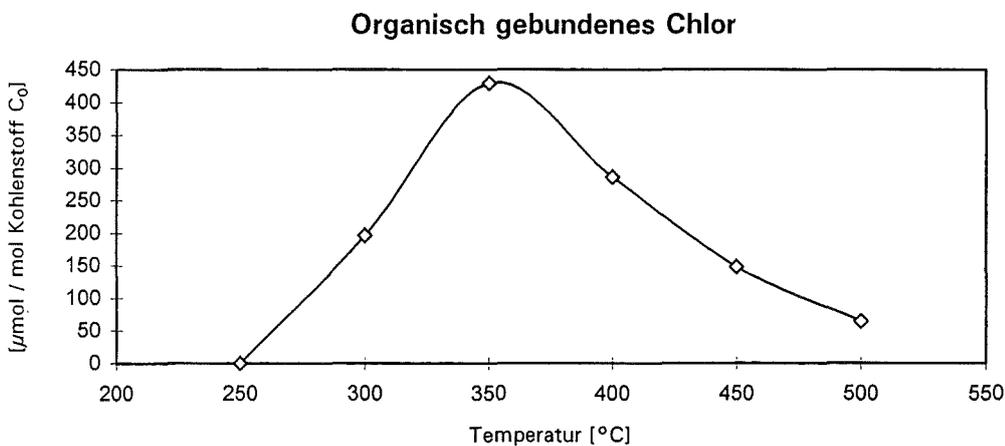


Abb 20: Konzentrationsverlauf des organisch gebundenen Chlors ( $\text{Cl}_{\text{Cl-V } q}$ ) aller quantifizierten polychlorierten Verbindungen (2 h Reaktionszeit)

Auf den ersten Blick ist ein analoger Verlauf wie in Abb. 19 (S. 42) zu erkennen. Definiert man jedoch den mittleren Chlorierungsgrad dieser Verbindungen als Quotienten  $\text{Cl}_{\text{Cl-V } q} / C_{\text{Cl-V } q}$ , so erhält man die in Abb. 21 (S.43) dargestellte Abhängigkeit. Während der mittlere Chlorierungsgrad aller quantifizierten polychlorierten Verbindungen bei 300°C am höchsten ist, findet man bei 350°C

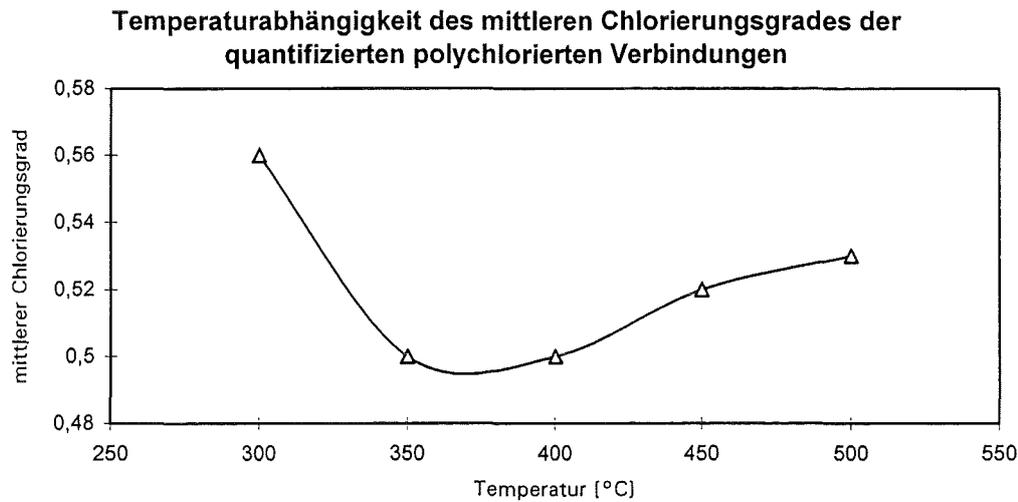


Abb. 21: Mittlerer Chlorierungsgrad ( $C_{Cl-V q} / C_{Cl-V q}$ ) aller quantitativ analysierter polychlorierter Verbindungen (2 h Reaktionszeit)

ein Minimum, bei jedoch maximalen Bildungsraten. Mit zunehmender Temperaturerhöhung steigt der mittlere Chlorierungsgrad wieder an, bei jedoch abnehmenden Konzentrationen an quantifizierten polychlorierten Verbindungen. Offenbar sind die höherchlorierten Verbindungen stabiler gegenüber Folgereaktionen.

### 6.3.1.8.3 Organisch gebundener Schwefel ( $S_{Cl-V q}$ )

In analoger Weise (S. 41) wurde der Konzentrationsverlauf des organisch gebundenen Schwefels ( $S_{Cl-V q}$ ) der quantifizierten polychlorierten Verbindungen bei Reaktionstemperaturen von 250° bis 500°C ermittelt (siehe Abb. 22 unten).

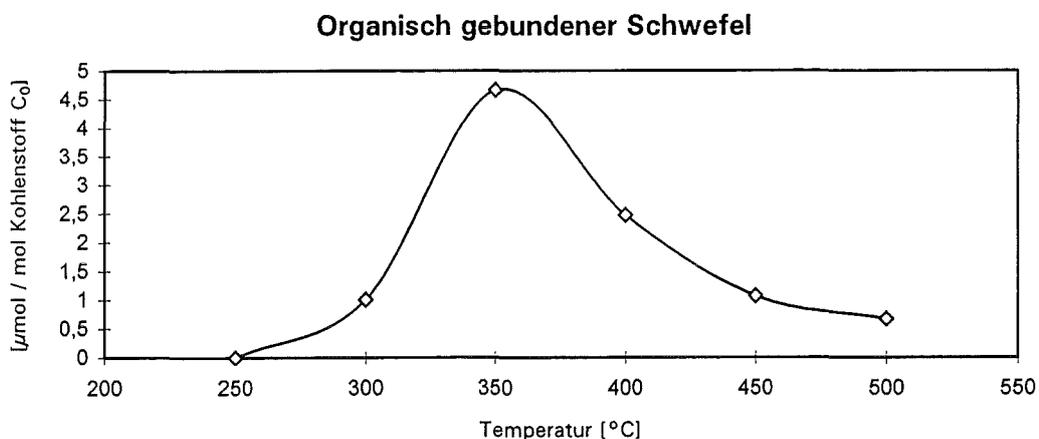


Abb. 22: Konzentrationsverlauf des organisch gebundenen Schwefels ( $S_{Cl-V q}$ ) aller quantifizierten polychlorierten Verbindungen (2 h Reaktionszeit)

Entsprechend der allgemeinen Tendenz befindet sich das Bildungsmaximum bei 350°C. Jedoch ist von 300° bis 350°C eine wesentlich stärkere Zunahme und bei 400° bis 500°C ein deutlicherer Konzentrationsabfall zu beobachten. Offenbar dominiert bei 350°C die Reaktion polychlorierter Bruchstücke mit Schwefel, wobei die entstehenden Produkte bei höheren Temperaturen in stärkerem Maße durch Folgereaktionen reduziert werden. Insgesamt sind die ermittelten Bildungsraten organisch gebundenen Schwefels rund 150 bis 200 mal geringer als die Konzentrationen an organisch gebundenem Kohlenstoff der quantifizierten polychlorierten Verbindungen.

### 6.3.1.9 Ergebnisse der Temperaturabhängigkeit

Bei niedrigeren Temperaturen um 300° bis 350°C werden vor allem niedermolekulare polychlorierte aromatische Verbindungen gebildet. Das Bildungsmaximum der Cl<sub>4</sub>-Benzole bei 300°C, weicht deutlich von denen der anderen Chlorierungsstufen ab, ähnlich dem Cl<sub>4</sub>-Thiophen. Die Cl<sub>2</sub>-Benzothiophene, Cl<sub>4</sub>-Dibenzofurane sowie Cl<sub>4</sub>-Dibenzodioxine, haben entgegen der allgemeinen Tendenz ihrer Verbindungsklasse ein nach höherer Temperatur verschobenes Bildungsmaximum bei 400°C.

Allgemein steigt bei Temperaturerhöhung der Anteil der aromatischen Moleküle mit aliphatischen Resten an, die durch C-C-Crackung höhermolekularer polychlorierter Strukturen gebildet werden. Durch Perchlorierung wird eine gute Stabilisierung polyener Strukturen ermöglicht.

Die Maxima der polychlorierten Dibenzothiophene (S. 38) sind, im Vergleich zu den entsprechenden Sauerstoffverbindungen, nach höherer Temperatur hin verschoben. Offenbar ist ihre Stabilität höher, da auch geringere Abbauraten zu beobachten sind, verglichen mit den polychlorierten Dibenzofuranen (S. 36).

Man kann also feststellen, daß alle Summenparameter bis etwa 350°C kontinuierlich ansteigen. Danach erfolgt eine Konzentrationsabnahme, und bei 550°C werden kaum noch polychlorierte Verbindungen gebildet.

### 6.3.2 Zeitabhängigkeit

Die Konzentrationen des Restkohlenstoffs sowie einiger polychlorierter organischer Verbindungsklassen auf der Flugasche wurden nach thermischer Behandlung bei 350°C, 400°C und 450°C in Abhängigkeit einer Reaktionszeit von 30, 60, 120 und 240 min. ermittelt (Tabellen 14-16, S. 47-49). Als gängige Maßeinheit sind die Konzentrationen der einzelnen Chlorierungsstufen in ng/g Flugasche angegeben. Zur späteren mathematischen Modellierung der Ergebnisse müssen diese in molare Größen (nmol C / mol C<sub>0</sub>) umgerechnet werden.

#### 6.3.2.1 Zeitabhängigkeit der Kohlenstoffoxidation

Um den Zusammenhang zwischen Kohlenstoffoxidation und De Novo Synthese zu bestätigen, wurde bei 350°C, 400°C und bei 450°C die Reaktionszeit von 30 bis 240 min. variiert. Es wurde Flugasche verwendet, die mit 1% elementarem Schwefel dotiert wurde. Jede Kohlenstoffbestimmung wurde dreimal durchgeführt, und als Mittelwerte ergaben sich die Konzentrationen der Tabelle 13 (S. 46). Der Sachverhalt ist in der Abb. 23 graphisch dargestellt:

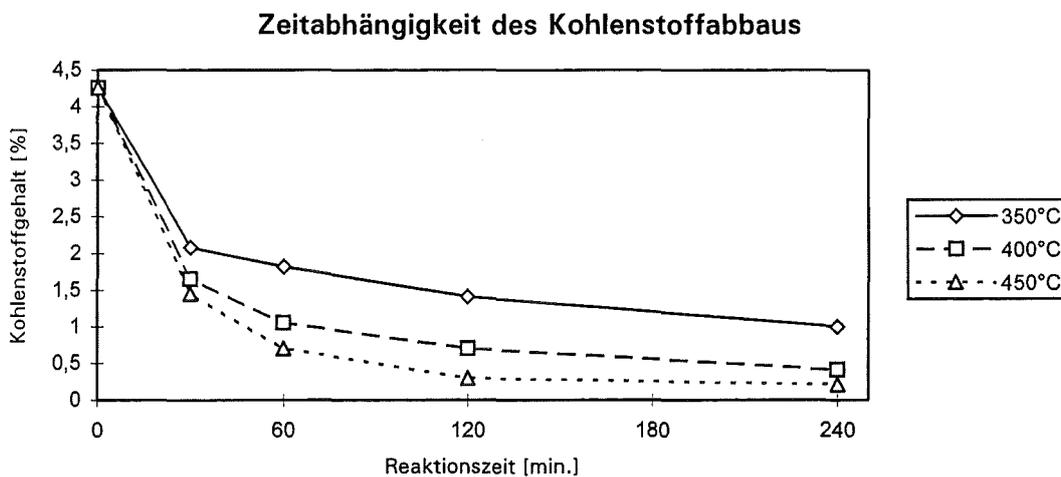


Abb. 23: Zeitabhängigkeit des Kohlenstoffabbaus der Flugasche

Der gesamte Meßfehler liegt hierbei in einer Größenordnung von 1%. Bei sämtlichen Versuchen dieser Art ist zunächst eine schnelle Abbaureaktion zu beobachten, die dann immer langsamer wird, bis eine konstante temperaturabhängige Endkonzentration erreicht ist. Je höher die Temperatur, desto höher ist der Kohlenstoffausbrand der Flugasche.

**Tabelle 13:** Konzentrationen [%] des Restkohlenstoffs ( $C_r$ ) der Flugasche in Abhängigkeit von der Temperatur und der Reaktionszeit [Gasfluß 50 ml/min.; 30,8 mg/l  $H_2O$  ; 1% Schwefel zudotiert ]

Zeit [min.]	350°C Meßwert	400°C Meßwert	450°C Meßwert
0	4,26	4,26	4,26
30	2,08	1,65	1,45
60	1,82	1,05	0,70
120	1,41	0,70	0,30
240	1,00	0,41	0,21

### 6.3.2.2 Chlorbenzole

Insgesamt stellt die Verbindungsklasse der Chlorbenzole (Abb. 24, S. 50) die mit Abstand am häufigsten neu gebildete polychlorierte Molekülgruppe dar. Bei 350°C wird bevorzugt das  $Cl_3$ -Benzol gebildet. Auffallend ist, daß die Ausbeute an  $Cl_2$ -Kongeneren, nach anfänglich sehr schneller Bildung, bei längerer Versuchsdauer wieder abnimmt. Bei Temperaturerhöhung auf 400° und 450°C werden allgemein immer weniger der Chlorbenzole gebildet, wobei das  $Cl_2$ -Benzol dominiert, gefolgt von den  $Cl_3$ - und  $Cl_4$ -Kongeneren. Die Reaktion bei 450°C ist nach 120 min. schon nahezu beendet, wobei die Konzentrationen dann relativ konstant bleiben, da sich die Verbindungen schon überwiegend in den Waschflaschen befinden.

### 6.3.2.3 Polychlorierte Dibenzodioxine (PCDD)

Allgemein ist die Bildung der Tetra- bis oktachlorierten Dibenzodioxine (Abb. 25, S. 51) bei 350°C maximal. In Abhängigkeit von der Reaktionszeit kann eine kontinuierliche Zunahme der Konzentrationen beobachtet werden, außer bei den  $Cl_4$ -Kongeneren, wo ab 120 min. Versuchsdauer die Abbaureaktionen überwiegen bei insgesamt vergleichsweise niedrigen Werten, ähnlich dem  $Cl_8$ -Dibenzodioxin. Im Gegensatz hierzu erfolgt bei 400°C schon nach 120 min. für die meisten Chlorierungsstufen eine Konzentrationsabnahme. Eine Ausnahme sind die  $Cl_6$ -Kongeneren, welche bei längeren Reaktionszeiten immer weiter zunehmen bis zu einem konstanten Wert. Bei 400°C werden noch deutlich höhere Abbauraten beobachtet, die bei 450°C nur noch schwach ausgeprägt sind. Zusammenfassend kann man sagen, daß bei 350° bis 450°C die Bildung der  $Cl_6$ - vor den  $Cl_5$ - Dibenzodioxinen überwiegt.

Tabelle 14: Konzentrationen der quantitativ analysierten polychlorierten Verbindungsklassen in Abhängigkeit von der Reaktionszeit (min.) bei 350°C (Werte in ng/g Flugasche )

Reaktionszeit [min.]	30	60	120	240
Verbindungsklassen	Meßwerte	Meßwerte	Meßwerte	Meßwerte
Cl <sub>2</sub> -Benzole	4543	17700	24001	19941
Cl <sub>3</sub> -Benzole	4743	28473	24793	33612
Cl <sub>4</sub> -Benzole	4105	19123	17221	25994
Cl <sub>5</sub> -Benzole	1577	5542	4940	7404
Cl <sub>6</sub> -Benzol	388	2654	5441	5465
Cl <sub>4</sub> -Dibenzofurane	1339	1544	1753	1427
Cl <sub>5</sub> -Dibenzofurane	1233	2690	3204	4303
Cl <sub>6</sub> -Dibenzofurane	685	2267	2391	4190
Cl <sub>7</sub> -Dibenzofurane	448	650	756	1553
Cl <sub>8</sub> -Dibenzofuran	11	56	46	216
Cl <sub>4</sub> -Dibenzodioxine	182	297	247	212
Cl <sub>5</sub> -Dibenzodioxine	471	996	774	1471
Cl <sub>6</sub> -Dibenzodioxine	424	1358	963	2388
Cl <sub>7</sub> -Dibenzodioxine	237	639	570	1476
Cl <sub>8</sub> -Dibenzodioxin	nn	190	193	449
Cl <sub>2</sub> -Benzothiophene	388	529	273	729
Cl <sub>3</sub> -Benzothiophene	484	1347	1005	1814
Cl <sub>4</sub> -Benzothiophene	494	936	1195	1293
Cl <sub>5</sub> -Benzothiophene	211	529	544	504
Cl <sub>6</sub> -Benzothiophen	48	154	312	212
Cl <sub>4</sub> -Dibenzothiophene	95	263	38	232
Cl <sub>5</sub> -Dibenzothiophene	79	211	31	256
Cl <sub>6</sub> -Dibenzothiophene	34	118	14	181
Cl <sub>7</sub> -Dibenzothiophene	2,8	19	3,0	38
Cl <sub>8</sub> -Dibenzothiophen	0,07	0,11	0,04	0,12
Cl <sub>4</sub> -Thiophen	9,4	37	46	80
Cl <sub>4</sub> -Thienothiophene	32	113	422	172
Cl <sub>8</sub> -Phenylthiophen	1,8	5,6	1,8	nn
Cl <sub>10</sub> -Bisbutadienylsulfide	4,6	14,6	2,5	1,7
Cl <sub>8</sub> -Dihydrobenzothiophen	4,7	1,9	5,0	0,7
Cl <sub>7</sub> -Styrol	0,5	12	0,9	1,3
Cl <sub>8</sub> -Styrol	0,9	2,0	4,0	1,2
Cl <sub>10</sub> -Phenylbutadien	nn	8,0	0,2	4,6
Cl <sub>10</sub> -Vinylnaphthaline	12	21	0,7	7,2
Cl <sub>10</sub> -Oktatetraen	3,2	78	11	0,2
Cl <sub>12</sub> -Bisphenylethene	143	70	4,9	nn

**Tabelle 15:** Konzentrationen der quantifizierten polychlorierten Verbindungsklassen in Abhängigkeit von der Reaktionszeit (min.) bei 400°C  
(Werte in ng/g Flugasche )

Reaktionszeit [min.]	30	60	120	240
Verbindungsklassen	Meßwerte	Meßwerte	Meßwerte	Meßwerte
Cl <sub>2</sub> -Benzole	11533	17810	11925	30723
Cl <sub>3</sub> -Benzole	9581	17551	17550	23346
Cl <sub>4</sub> -Benzole	5171	11236	11349	18435
Cl <sub>5</sub> -Benzole	1782	3688	3923	6603
Cl <sub>6</sub> -Benzol	412	1837	2442	4078
Cl <sub>4</sub> -Dibenzofurane	916	1357	2815	1653
Cl <sub>5</sub> -Dibenzofurane	629	1383	2879	2319
Cl <sub>6</sub> -Dibenzofurane	355	1263	2286	2489
Cl <sub>7</sub> -Dibenzofurane	105	497	647	1211
Cl <sub>8</sub> -Dibenzofuran	13	92	128	172
Cl <sub>4</sub> -Dibenzodioxine	135	208	416	219
Cl <sub>5</sub> -Dibenzodioxine	229	460	715	561
Cl <sub>6</sub> -Dibenzodioxine	166	588	889	780
Cl <sub>7</sub> -Dibenzodioxine	71	315	401	392
Cl <sub>8</sub> -Dibenzodioxin	13	132	132	95
Cl <sub>2</sub> -Benzothiophene	291	433	382	381
Cl <sub>3</sub> -Benzothiophene	421	563	653	678
Cl <sub>4</sub> -Benzothiophene	195	381	464	507
Cl <sub>5</sub> -Benzothiophene	70	246	244	222
Cl <sub>6</sub> -Benzothiophen	25	123	203	128
Cl <sub>4</sub> -Dibenzothiophene	102	155	57	66
Cl <sub>5</sub> -Dibenzothiophene	75	141	43	48
Cl <sub>6</sub> -Dibenzothiophene	23	65	19	25
Cl <sub>7</sub> -Dibenzothiophene	3,3	12	4,3	7,0
Cl <sub>8</sub> -Dibenzothiophen	0,12	0,65	0,19	nn
Cl <sub>4</sub> -Thiophen	4,8	23	30	56
Cl <sub>4</sub> -Thienothiophene	7,3	26	55	17
Cl <sub>8</sub> -Phenylthiophen	8,1	14	4,1	0,6
Cl <sub>10</sub> -Bisbutadienylsulfide	27	205	12	4,7
Cl <sub>8</sub> -Dihydrobenzothiophen	25	26	45	0,7
Cl <sub>7</sub> -Styrol	0,7	206	5,6	2,0
Cl <sub>8</sub> -Styrol	13	70	8,4	2,3
Cl <sub>10</sub> -Phenylbutadien	2,8	196	1,8	1,3
Cl <sub>10</sub> -Vinylnaphthaline	64	307	17	5,7
Cl <sub>10</sub> -Oktatetraen	32	906	94	9,6
Cl <sub>12</sub> -Bisphenylethene	26	150	4,0	nn

**Tabelle 16:** Konzentrationen der quantifizierten polychlorierten Verbindungsklassen in Abhängigkeit von der Reaktionszeit (min.) bei 450°C  
(Werte in ng/g Flugasche )

Reaktionszeit [min.]	30	60	120	240
Verbindungsklassen	Meßwerte	Meßwerte	Meßwerte	Meßwerte
Cl <sub>2</sub> -Benzole	4215	8060	6104	11349
Cl <sub>3</sub> -Benzole	2587	6441	7056	7072
Cl <sub>4</sub> -Benzole	1830	6023	7135	7641
Cl <sub>5</sub> -Benzole	732	2747	3483	3516
Cl <sub>6</sub> -Benzol	230	851	1172	1457
Cl <sub>4</sub> -Dibenzofurane	394	613	990	887
Cl <sub>5</sub> -Dibenzofurane	377	759	1425	1250
Cl <sub>6</sub> -Dibenzofurane	274	749	1159	1425
Cl <sub>7</sub> -Dibenzofurane	237	304	428	617
Cl <sub>8</sub> -Dibenzofuran	6,2	41	77	68
Cl <sub>4</sub> -Dibenzodioxine	46	87	114	90
Cl <sub>5</sub> -Dibenzodioxine	95	197	233	198
Cl <sub>6</sub> -Dibenzodioxine	97	213	201	232
Cl <sub>7</sub> -Dibenzodioxine	49	91	92	93
Cl <sub>8</sub> -Dibenzodioxin	nn	34	35	17
Cl <sub>2</sub> -Benzothiophene	38	184	86	165
Cl <sub>3</sub> -Benzothiophene	58	251	208	339
Cl <sub>4</sub> -Benzothiophene	44	181	317	277
Cl <sub>5</sub> -Benzothiophene	25	123	203	128
Cl <sub>6</sub> -Benzothiophen	9,5	34	69	55
Cl <sub>4</sub> -Dibenzothiophene	14	41	21	16
Cl <sub>5</sub> -Dibenzothiophene	22	47	34	16
Cl <sub>6</sub> -Dibenzothiophene	6,0	22	24	8,5
Cl <sub>7</sub> -Dibenzothiophene	1,3	1,7	6,7	1,9
Cl <sub>8</sub> -Dibenzothiophen	2,6	0,15	0,36	nn
Cl <sub>4</sub> -Thiophen	2,3	12	6,0	11
Cl <sub>4</sub> -Thienothiophene	1,4	2,6	4,2	2,6
Cl <sub>8</sub> -Phenylthiophen	44	14	3,1	0,6
Cl <sub>10</sub> -Bisbutadienylsulfide	152	173	20	2,3
Cl <sub>8</sub> -Dihydrobenzothiophen	203	29	12	0,7
Cl <sub>7</sub> -Styrol	5,6	170	1,7	0,6
Cl <sub>8</sub> -Styrol	42	51	2,1	1,4
Cl <sub>10</sub> -Phenylbutadien	14	161	1,1	1,6
Cl <sub>10</sub> -Vinyl-naphthaline	288	95	18	4,3
Cl <sub>10</sub> -Oktatetraen	179	576	17	4,2
Cl <sub>12</sub> -Bisphenylethene	143	70	4,9	nn

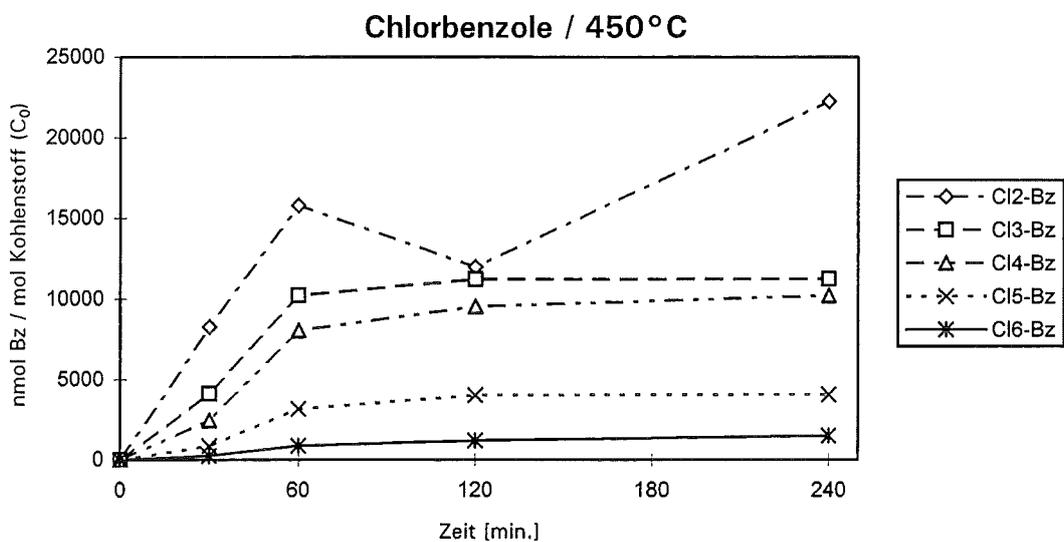
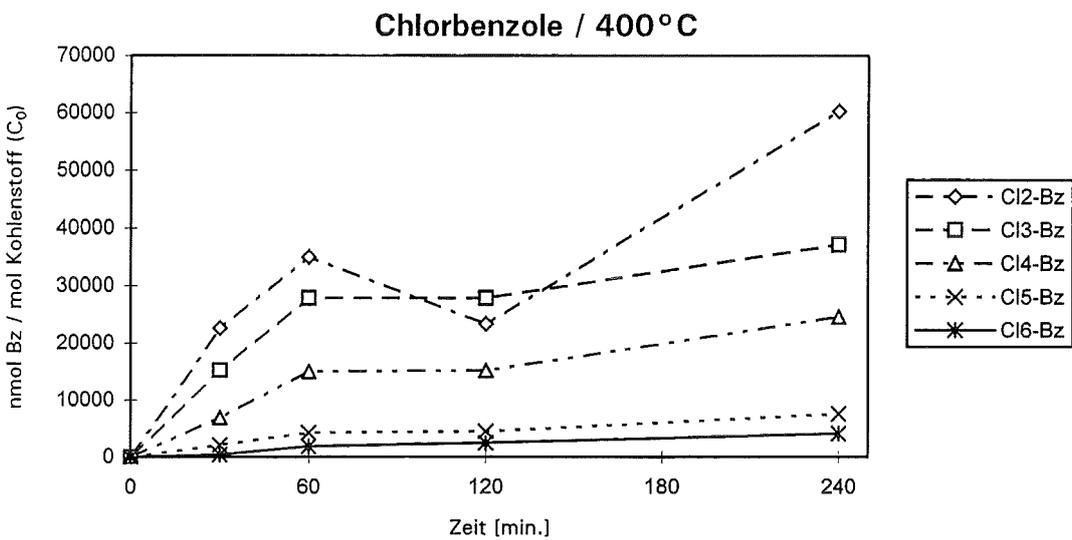
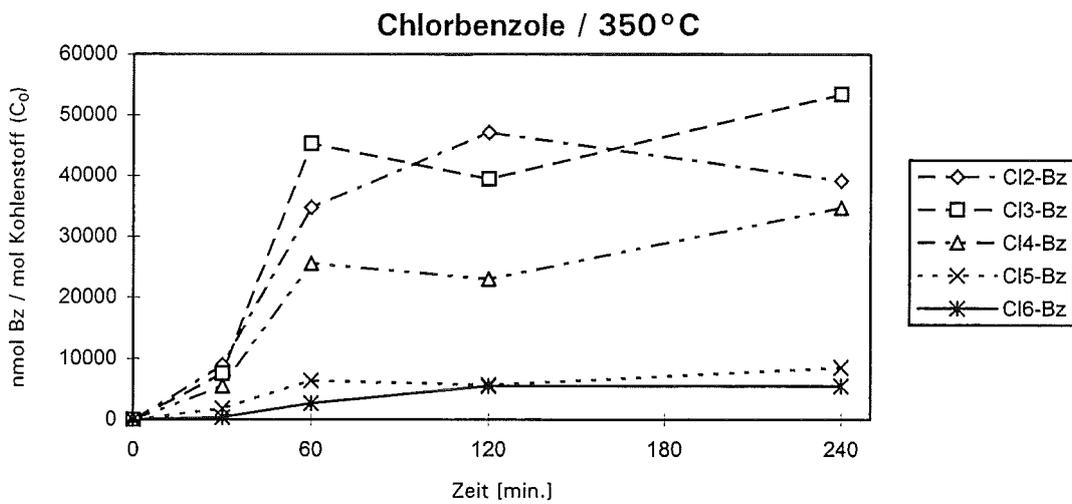


Abb. 24: Zeitabhängigkeit der Bildung polychlorierter Benzole (PCIBz)

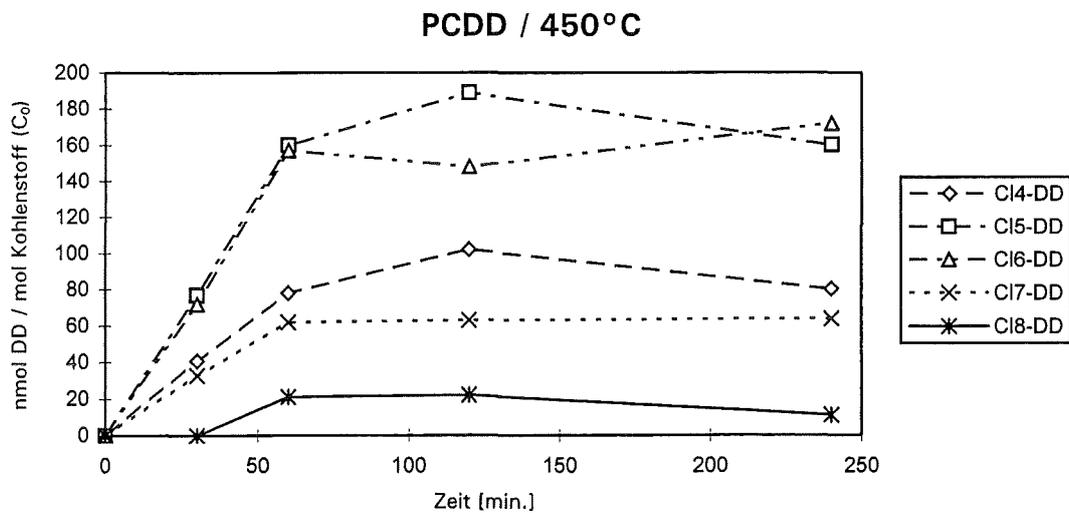
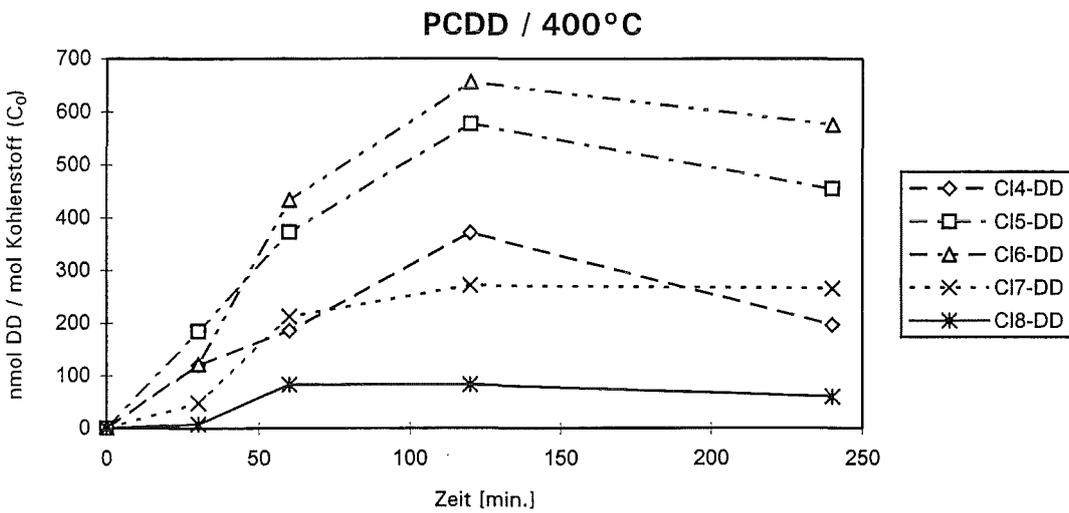
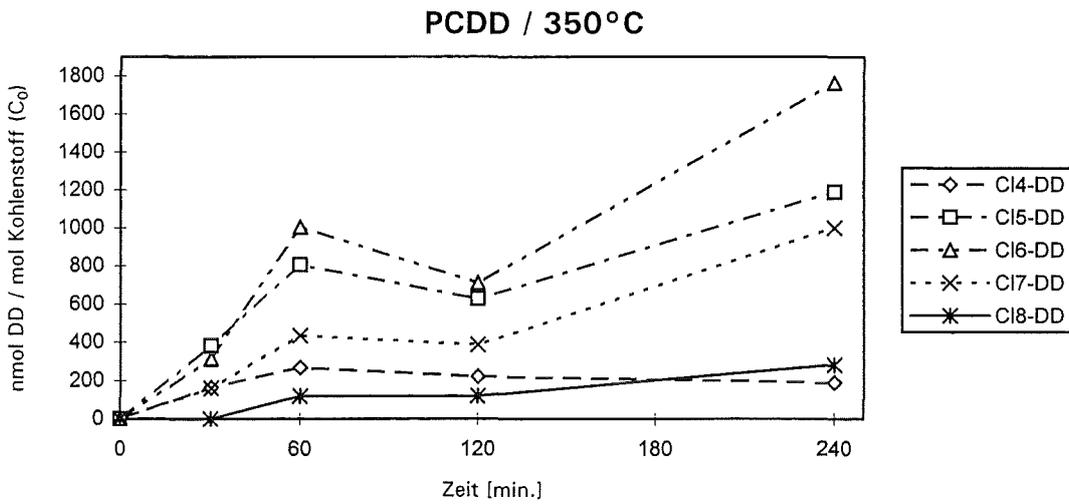


Abb. 25: Zeitabhängigkeit der Bildung polychlorierter Dibenzodioxine (PCDD)

#### 6.3.2.4 Polychlorierte Dibenzofurane (PCDF)

Eine ähnliche Situation liegt bei den polychlorierten Dibenzofuranen (PCDF) vor (Abb. 26, S. 53).

Bei 350°C wird nur für die Cl<sub>4</sub>-Kongeneren ab 120 min. Versuchsdauer eine abnehmende Bildung beobachtet. Relativ zu den anderen Chlorierungsstufen sind die Konzentrationen des Cl<sub>8</sub>-Dibenzofurans bei 350°C bis 450°C geringer als die des Cl<sub>8</sub>-Dibenzodioxins. Ebenso ist der Anteil der gebildeten Cl<sub>4</sub>-Dibenzofurane an sämtlichen polychlorierten Dibenzofuranen (PCDF) weitaus höher als der Anteil der entsprechenden Chlorierungsstufe bei den Dibenzodioxinen.

Bei 400°C sind die Cl<sub>4</sub>-Dibenzofurane sogar bis zu einer Versuchsdauer von 120 min. die dominierende Chlorierungsstufe, was man auch an der höchsten Bildungskonstante  $k_8$  für Cl<sub>4</sub>-Dibenzofurane (S. 103) erkennen kann. Gleichzeitig werden recht hohe Abbauraten ( $k_5 + k_6$ ) für diese Chlorierungsstufe gefunden, wodurch ab 120 min. ein deutlicher Konzentrationsabfall zu beobachten ist.

Demgegenüber überwiegt bei 450°C die Bildung der Cl<sub>5</sub>-Dibenzofurane. Während bei den PCDD die Bildung der Cl<sub>6</sub>- vor den Cl<sub>5</sub>-Kongeneren überwiegt, ist der Sachverhalt bei den PCDF also genau umgekehrt.

#### 6.3.2.5 Polychlorierte Benzothiophene (PCBT)

Entsprechend der allgemeinen Tendenz erfolgt auch bei den polychlorierten Benzothiophenen (PCBT) mit zunehmender Reaktionsdauer ein kontinuierlicher Anstieg bis zu einem maximalen Wert (Abb. 27, S. 54). Bei Temperaturerhöhung von 350° auf 450°C wird dieser Grenzwert schneller erreicht, entsprechend der Geschwindigkeit des Restkohlenstoffabbaus auf der Flugasche.

Bei 350° bis 450°C wird die höchste Bildung für die Cl<sub>3</sub>-Benzothiophene gefunden, gefolgt von den Cl<sub>4</sub>-, Cl<sub>2</sub>-, Cl<sub>5</sub>-, und dem Cl<sub>6</sub>-Kongeneren. Die einzelnen Chlorierungsstufen dieser Verbindungsklasse scheinen auf den ersten Blick kaum Folgereaktionen zu unterliegen, da sie ähnlich wie die Chlorbenzole durch Verdampfung dem System entweichen können und somit den Folgereaktionen entzogen werden. Nach dem entwickelten kinetischen Modell (Abb. 49, S. 95) können die experimentellen Konzentrationsverläufe überwiegend durch Kombination von Bildungs- und Folgereaktionen beschrieben werden.

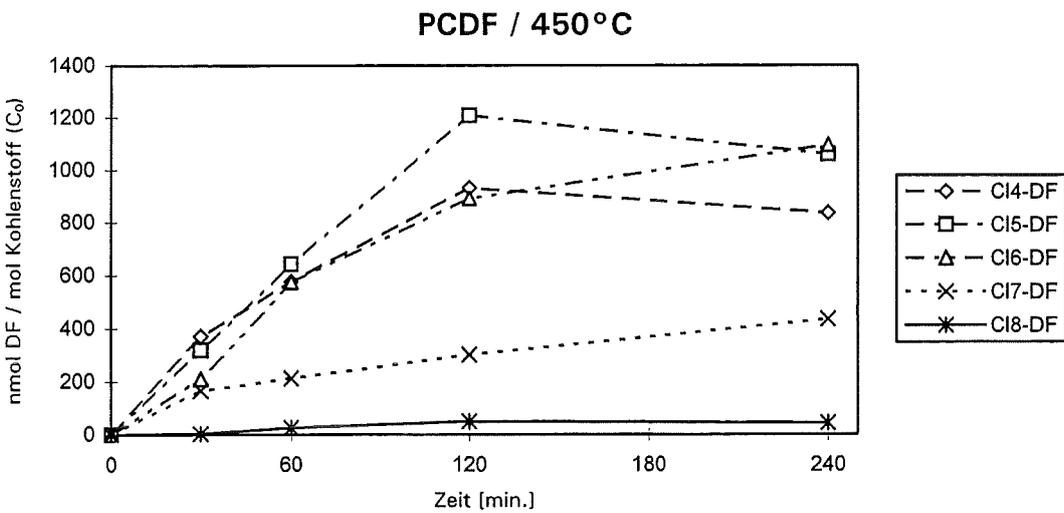
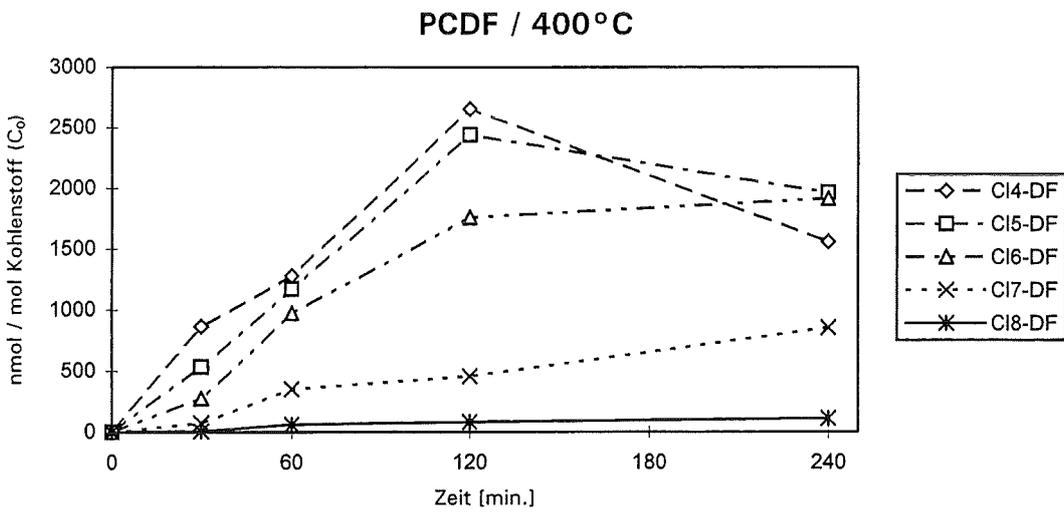
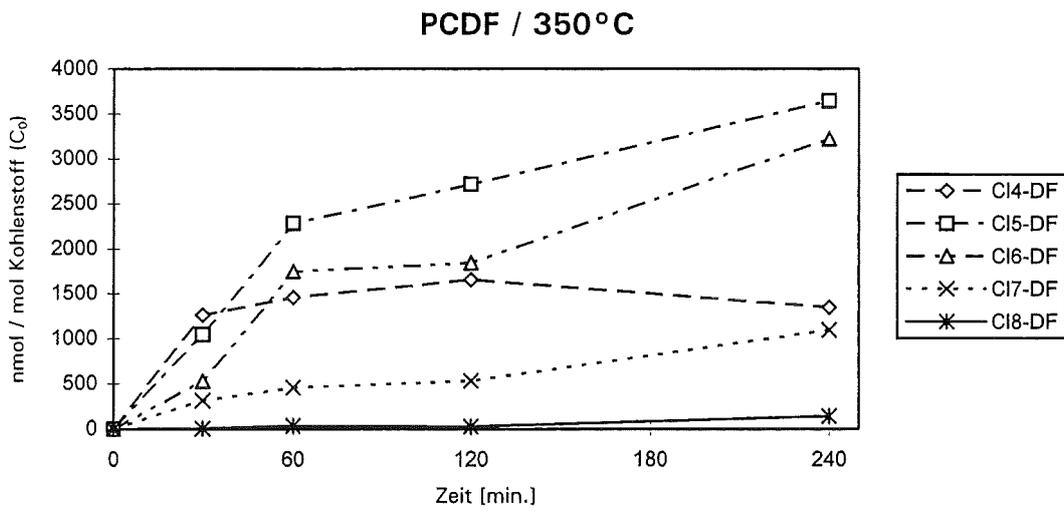


Abb. 26: Zeitabhängigkeit der Bildung polychlorierter Dibenzofurane (PCDF)

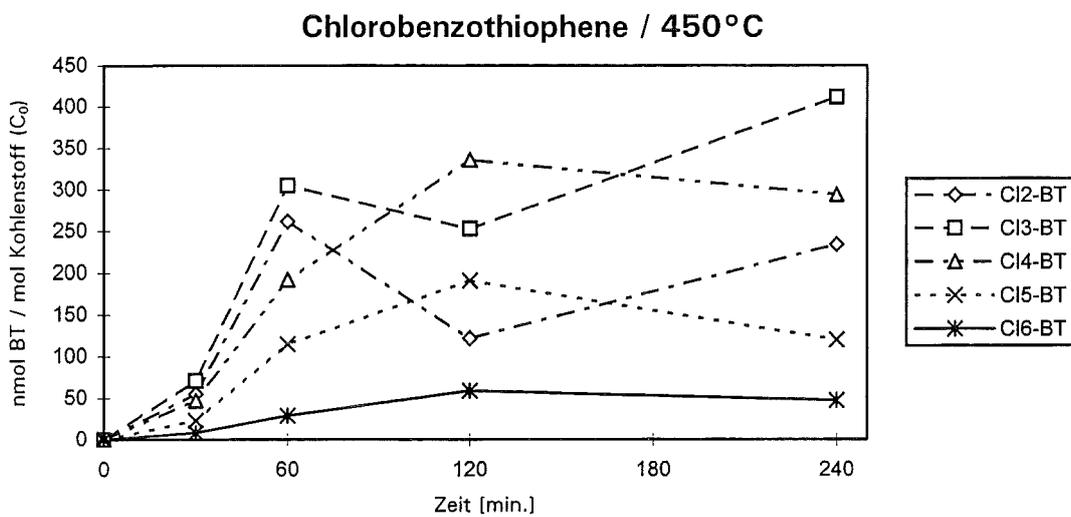
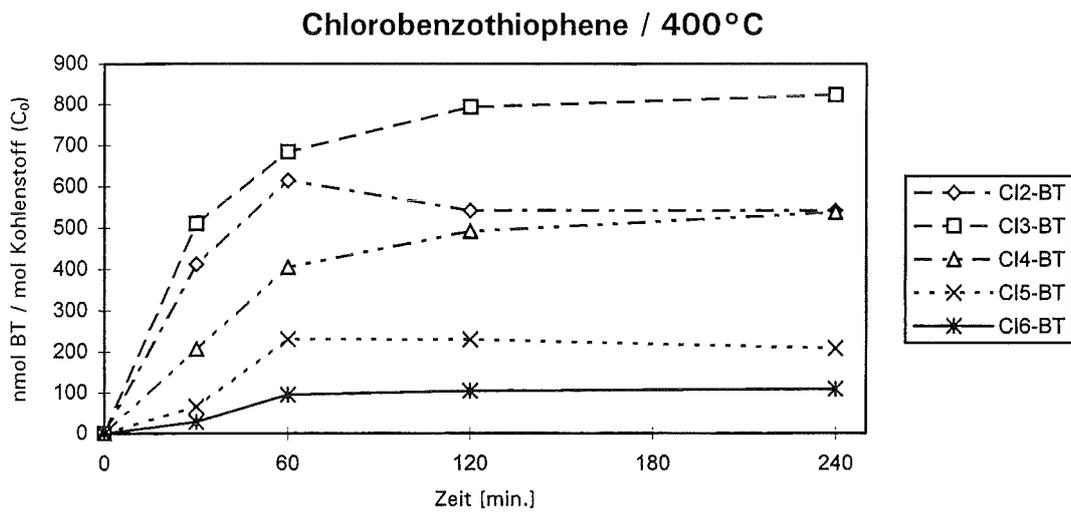
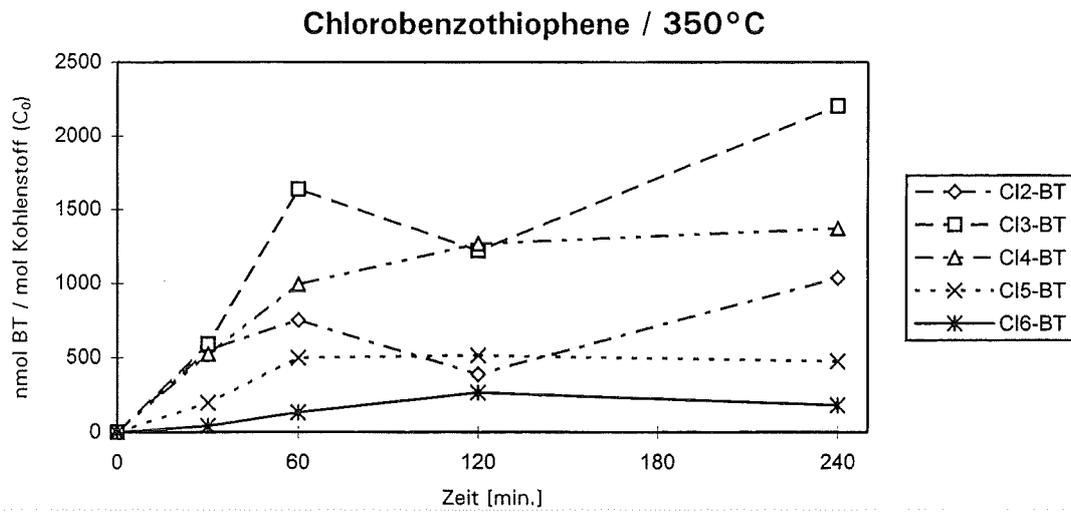


Abb. 27: Zeitabhängigkeit der Bildung polychlorierter Benzothiophene (PCBT)

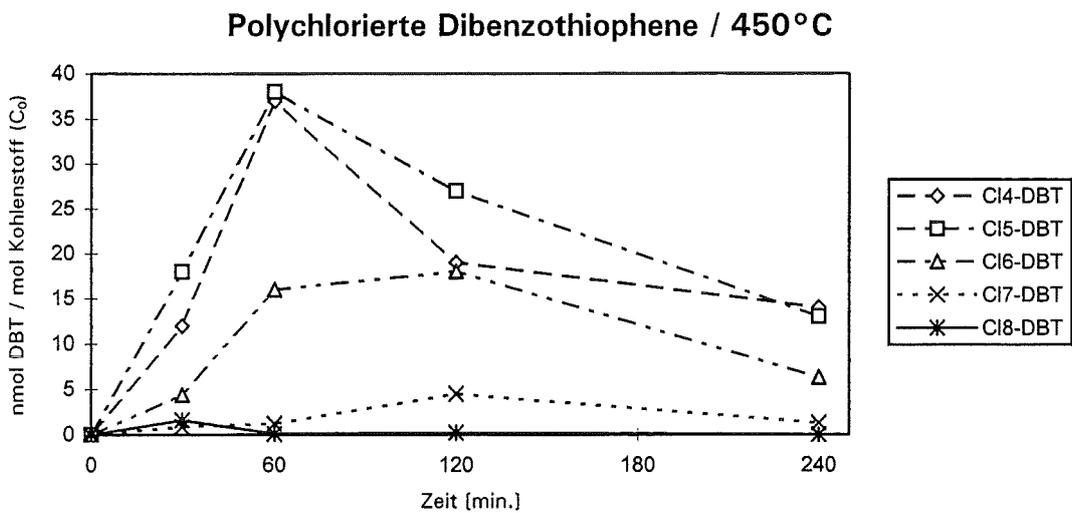
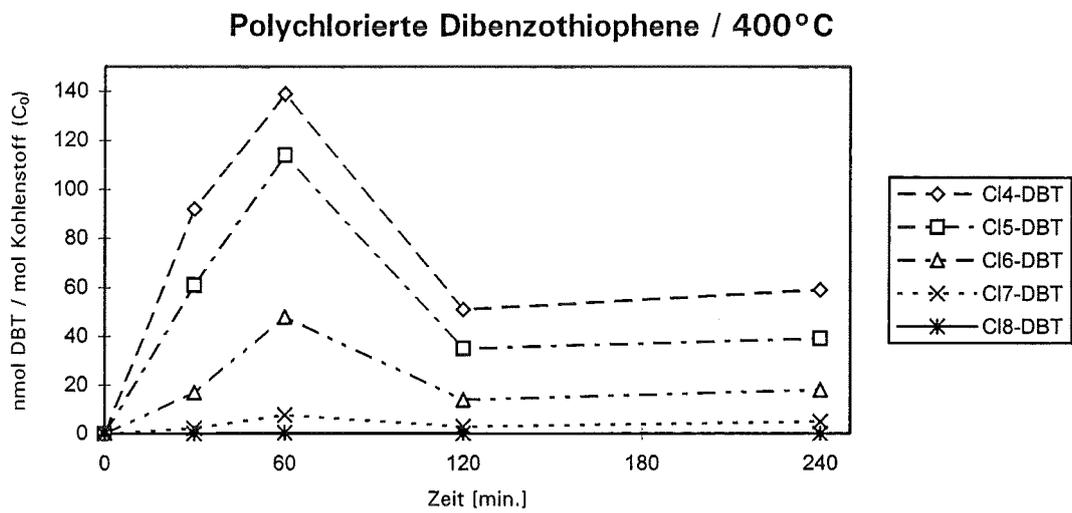
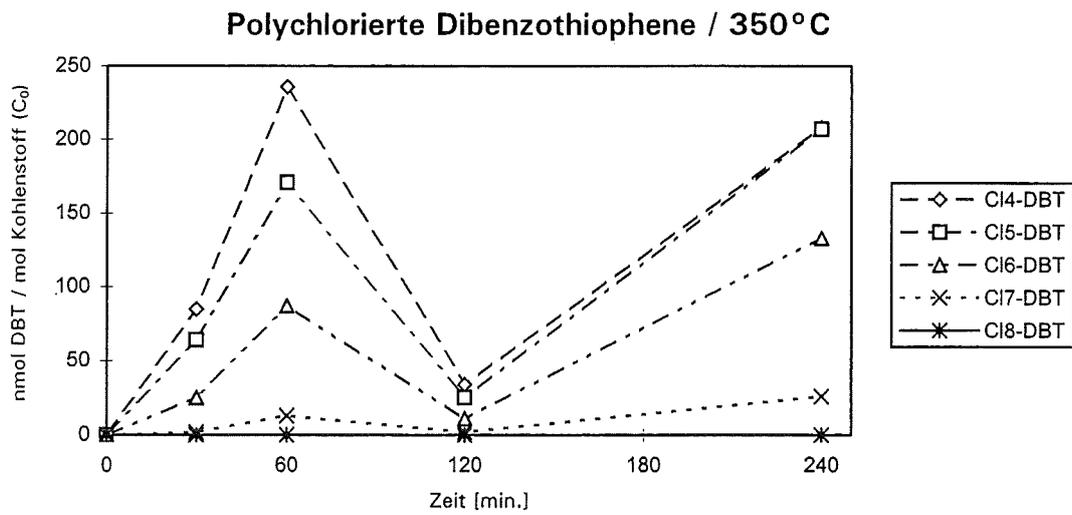


Abb. 28: Zeitabhängigkeit der Bildung polychlorierter Dibenzothiophene (PCDBT)

### 6.3.2.6 Polychlorierte Dibenzothiophene (PCDBT)

Der zeitabhängige Verlauf der Bildung polychlorierter Dibenzothiophene (PCDBT) ist in Abb. 28 (S. 55) dargestellt.

Bei 350°C dominiert die Bildung der Cl<sub>4</sub>-Dibenzothiophene, im Gegensatz zu den sauerstoffanalogen Dibenzofuranen, vor den Cl<sub>5</sub>-, Cl<sub>6</sub>-, Cl<sub>7</sub>- sowie dem Cl<sub>8</sub>-Kongeneren. Insgesamt werden nach 120 min. Reaktionsdauer nur relativ geringe Konzentrationen ermittelt. Offenbar traten hier bei der Quantifizierung der gesamten Verbindungsklasse nicht nachvollziehbare Verluste auf, da normalerweise die Konzentrationen viel höher sein müßten.

Bei 400° sowie 450°C sind sehr ausgeprägte Bildungsmaxima nach 60 min. Versuchsdauer zu beobachten. Demzufolge unterliegen diese polychlorierten Verbindungsklassen besonders bei 400°C in erhöhtem Maße Folgereaktionen, im Gegensatz zu den strukturähnlichen PCDF. Offenbar ist die Stabilität der PCDBT geringer als die der PCDF, da der Schwefel der PCDBT vermutlich anfälliger ist gegenüber einer Oxidation. Bei 400°C dominiert ebenfalls noch die Bildung der Cl<sub>4</sub>- vor den Cl<sub>5</sub>-Kongeneren, wohingegen es bei 450°C genau umgekehrt ist. Entsprechend der allgemeinen Tendenz folgen dann die Konzentrationen der Cl<sub>6</sub>-Dibenzothiophene an dritter Stelle vor den Cl<sub>7</sub>- und dem Cl<sub>8</sub>-Kongeneren.

### 6.3.2.7 Weitere chlorierte Schwefelverbindungen

Die Produktverteilung der weiteren chlorierten Schwefelverbindungen (Abb. 29, S. 57) ist von 350° bis 450°C total unterschiedlich. Während bei 350°C überwiegend die Cl<sub>4</sub>-Thienothiophene (Cl<sub>4</sub>-Th-T), gefolgt vom Cl<sub>4</sub>-Thiophen (Cl<sub>4</sub>-T), gebildet werden, kann deren Bildung bei 450°C vernachlässigt werden. Das Cl<sub>4</sub>-Thiophen unterliegt kaum Folgereaktionen, da es aufgrund seines niedrigen Siedepunktes dem System entweichen kann und somit vor Zersetzung geschützt wird. Gleichzeitig nehmen ab 400°C die Konzentrationen der Cl<sub>10</sub>-Bisbutadienylsulfide (Cl<sub>10</sub>-BBS), des Cl<sub>8</sub>-Dihydrobenzothiophens (Cl<sub>8</sub>-DiHBT) und des Cl<sub>8</sub>-Phenylthiophens (Cl<sub>8</sub>-PT) stark zu und erreichen bei 450°C ihre größten Werte. Parallel hierzu erreichen die Abbauraten dieser hochsiedenden Verbindungen bei 450°C, im Vergleich zu den Bildungsreaktionen, minimale Werte, was man an deren Geschwindigkeitskonstanten (Tabelle 31, S. 105) erkennen kann. Die Konzentrationen dieser Verbindungen sind bei 450°C schon nach 120 min. Versuchsdauer deutlich reduziert und nach 240 min. können nur noch Spuren

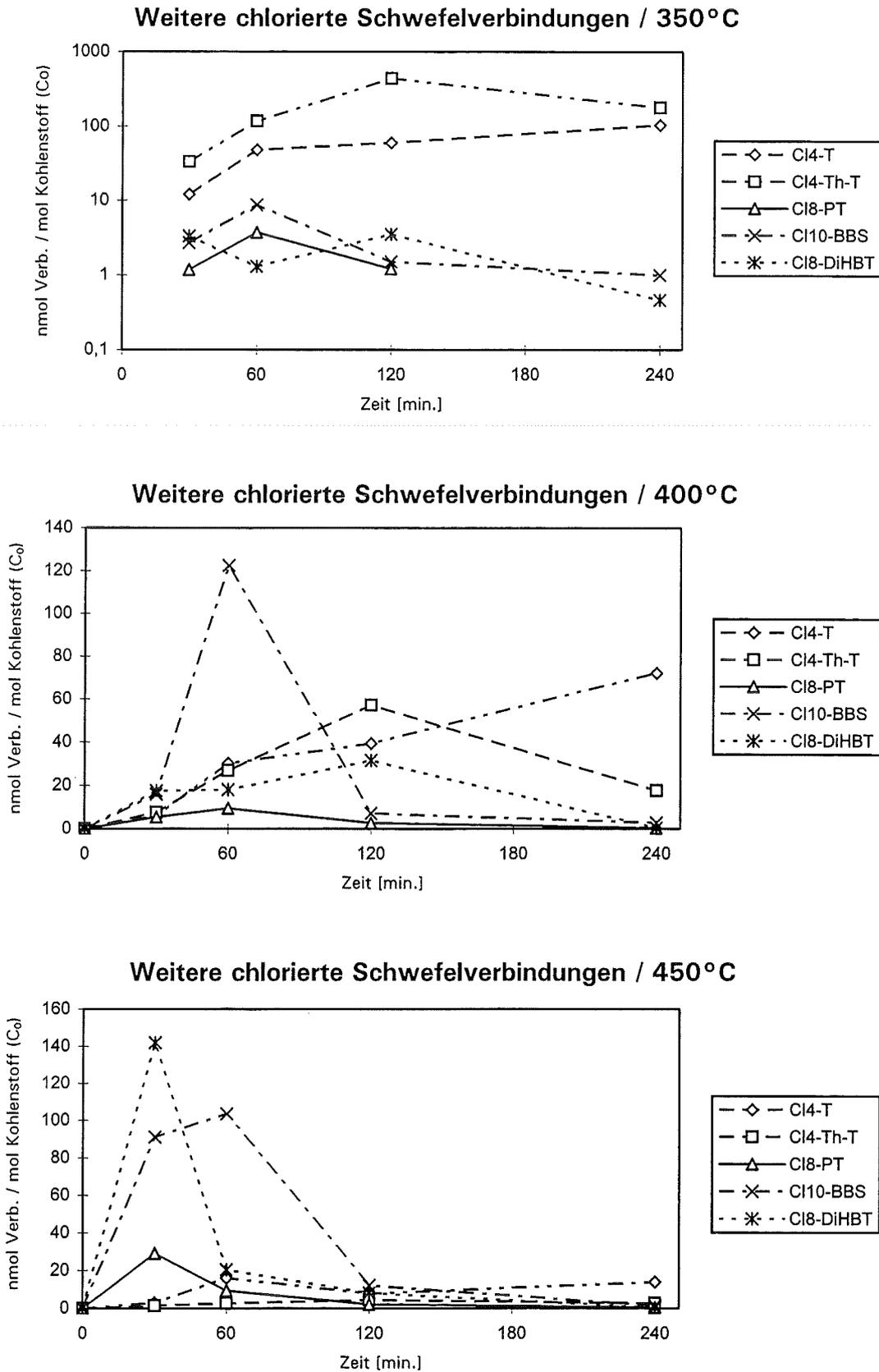


Abb. 29: Zeitabhängigkeit der Bildung weiterer chlorierter Schwefelverbindungen

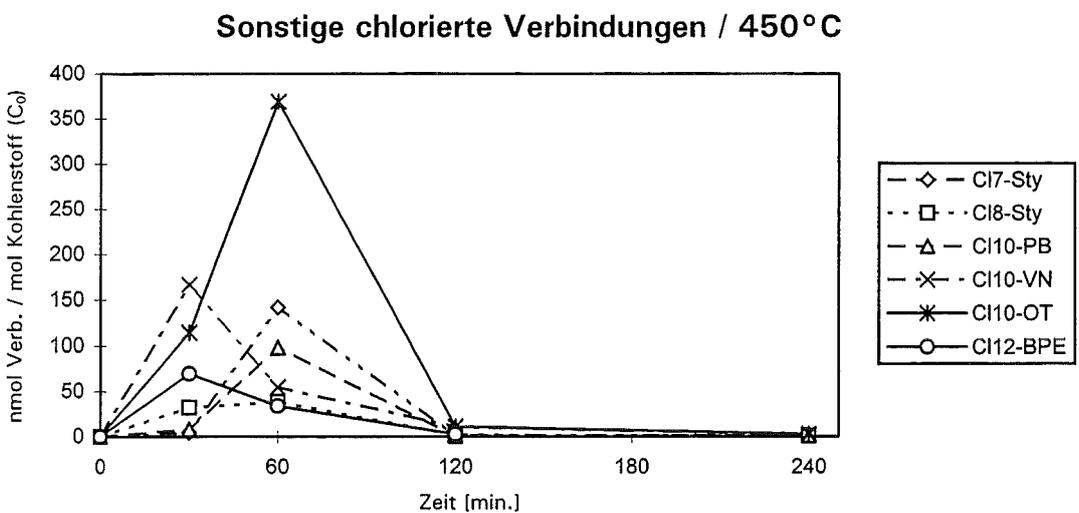
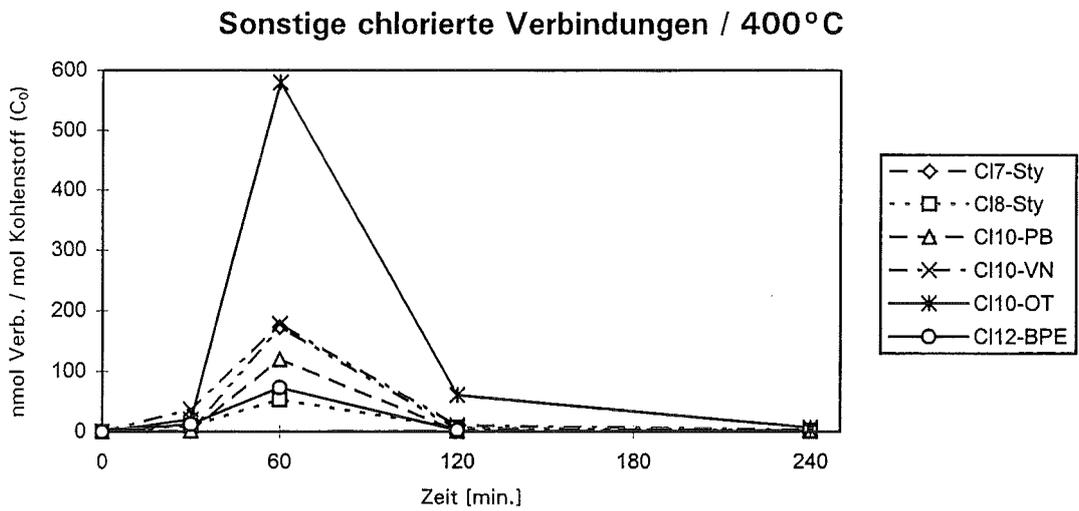
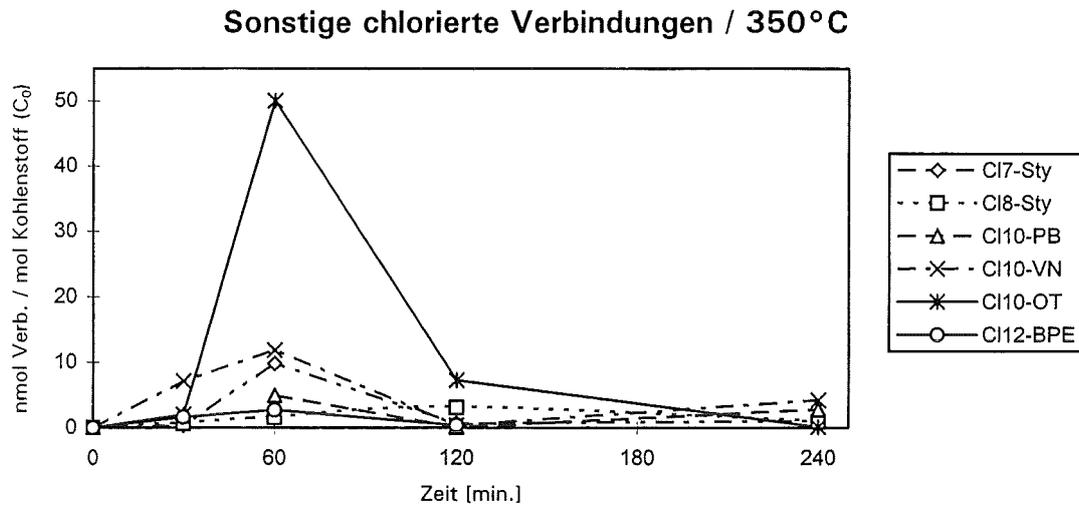


Abb. 30: Zeitabhängigkeit der Bildung sonstiger chlorierter Verbindungen

nachgewiesen werden. Da der gesamte Kohlenstoffabbau schneller abläuft, sind die Bildungsmaxima generell zu kürzeren Reaktionszeiten hin verschoben. Ganz allgemein wird vermutet, daß bei Temperaturerhöhung von 350° auf 450°C ein anderes Produktspektrum vorhanden ist, und durch Perchlorierung werden auch gebildete höhermolekulare Verbindungen mit aliphatischen Gruppen stabilisiert.

#### 6.3.2.8 Sonstige chlorierte Verbindungen

Die sonstigen quantifizierten chlorierten Verbindungen (Abb. 30, S. 58) sind hauptsächlich perchlorierte aromatische Moleküle mit ungesättigtem aliphatischem Rest. Diese erreichen im wesentlichen schon nach 60 min. ihr Bildungsmaximum. Danach gewinnen Folgereaktionen immer mehr an Bedeutung, die jedoch mit zunehmender Temperatur immer mehr abnehmen, verglichen mit den entsprechenden Bildungsreaktionen. Die höchsten Konzentrationen wurden hierbei für das Cl<sub>10</sub>-Oktatetraen (Cl<sub>10</sub>-OT), gefolgt von den Cl<sub>10</sub>-Vinyl-naphthalinen (Cl<sub>10</sub>-VN), gemessen, wobei sich deren Bildungsmaxima bei 400°C befinden. Für die Cl<sub>10</sub>-Vinyl-naphthaline (Cl<sub>10</sub>-VN) und die Cl<sub>12</sub>-Bisphenylethene (Cl<sub>12</sub>-BPE) werden bei einer Reaktionstemperatur von 450°C die maximal gebildeten Konzentrationen sogar schon nach 30 min. erreicht. Offenbar werden bei Temperaturerhöhung die Bildungsmaxima immer ausgeprägter und tendieren hin zu kürzeren Reaktionszeiten. Eine Korrelation mit dem bei Temperaturerhöhung immer schneller werdenden Kohlenstoffausbrand ist vorhanden.

#### 6.3.2.9 Verhältnis reine Aromaten / restliche Verbindungen

Der zeitabhängige Verlauf der Zusammensetzung verschiedener Produktspektren der De-Novo-Synthese sollte näher untersucht werden. Dazu wurde das Verhältnis der quantifizierten polychlorierten reinen aromatischen Verbindungen durch die Summe aus gemischt aromatisch-aliphatischen und aliphatischen Verbindungen berechnet. Der zeitabhängige Verlauf ist in Abb. 31 (S. 60) dargestellt.

Allgemein kann man feststellen, daß bei 350°C die Konzentration der reinen aromatischen Verbindungen am höchsten ist. In Abhängigkeit von der Reaktionszeit von 30 min. bis 240 min. nimmt das Verhältnis von rund 1200 bis auf 10000 zu. Bei 400°C werden schon deutlich mehr gemischt aromatisch-aliphatische sowie rein aliphatische Verbindungen gebildet, wobei deren Maximum bei einem Verhältnis von 49 : 1 schon nach 60 min. erreicht wird. Danach erfolgt eine kontinuierliche Abnahme, wobei nach 240 min. ein Verhältnis von 6104 : 1

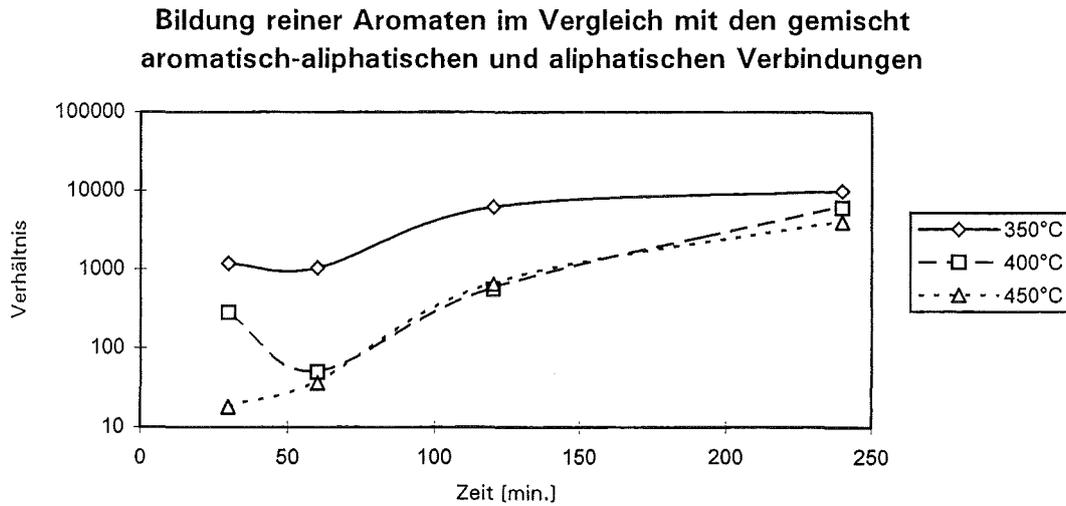


Abb. 31: Verhältnis der Bildung der reinen aromatischen Verbindungen durch die der gemischt aromatisch-aliphatischen sowie aliphatischen Verbindungen in Abhängigkeit von der Reaktionszeit

erreicht wird. Entsprechend wird bei 450°C ein ähnlicher Verlauf festgestellt. Jedoch findet man hier schon nach 30 min. Versuchsdauer bei einem Verhältnis von 18 : 1 eine maximale Bildung der Summe aus gemischt aromatisch-aliphatischen und der reinen aliphatischen Verbindungen, verglichen mit den reinen Aromaten. Im Verlauf der Reaktion bei 450°C steigt das Verhältnis nach 240 min. Versuchsdauer auf 3983 : 1 an.

### 6.3.2.10 Ergebnisse der Zeitabhängigkeit

Durch Temperaturerhöhung von 350° auf 450°C nimmt offenbar die Crackung auch relativ stabiler aromatischer C-C-Bindungen zu. Zusammenfassend kann man feststellen, daß hierbei der Anteil der reinen polychlorierten Aromaten an sämtlichen quantifizierten Verbindungen abnimmt. Gleichzeitig wird mit zunehmender Chlorierung der gebildeten Produkte eine immer stärkere Stabilisierung des Molekülgerüsts erreicht. Niedrigsiedende Verbindungen entziehen sich weiteren Folgereaktionen durch Verdampfung.

Insgesamt unterliegen die Chlorbenzole kaum Abbaureaktionen. Die verminderte Bildung polychlorierter Dioxine bei Temperaturerhöhung von 350° auf 450°C ist ausgeprägter als bei den polychlorierten Dibenzofuranen (PCDF). Weiterhin ähnelt die Bildung der polychlorierten Benzothiophene sehr stark den Chlorbenzolen. Die

den PCDF analogen polychlorierten Dibenzothiophene unterliegen besonders bei 400°C einem verstärkten Abbau. Die gebildeten meist perchlorierten Verbindungen mit ungesättigten aliphatischen Strukturen im Molekül weisen sehr deutliche Bildungsmaxima zwischen 30 und 60 min. Reaktionszeit auf.

### 6.3.3 Einfluß von Schwefel

Der Einfluß von Schwefel auf die Bildung einzelner polychlorierter Verbindungsklassen wurde nun detaillierter untersucht. Aufgrund dieser Erkenntnisse könnten weitere Rückschlüsse über die Zusammenhänge des katalytischen Kohlenstoffabbaus und der De-Novo-Synthese polychlorierter Verbindungen gefunden werden.

Die gemessenen Werte sämtlicher Verbindungsklassen in der Maßeinheit ng/g Flugasche (Tabellen 19-22), wurden zu einem besseren Vergleich der gebildeten Konzentrationen der einzelnen Chlorierungsstufen umgerechnet in molare Größen.

Insgesamt kann man feststellen, daß der zur Flugasche zudotierte Schwefel einen eindeutigen Einfluß auf die Zusammensetzung des Produktspektrums der neu gebildeten und quantifizierten polychlorierten Verbindungen hat. Während der Anteil der polychlorierten Benzole (PCIBz) mit zunehmendem Schwefelgehalt der Flugasche immer kleiner wird, gewinnen vor allem die polychlorierten Dibenzodioxine (PCDD) sowie Dibenzothiophene (PCDBT) immer mehr an Bedeutung.

**Tabelle 17:** Prozentuale Zusammensetzung der durch thermische Behandlung gebildeten und quantifizierten polychlorierten Verbindungen in Abhängigkeit vom Schwefelgehalt der Flugasche und unter Inertgas (Normierung der Konz. auf den organischen Kohlenstoff der Verbindungen)

Temp. [°C]	PCIBz	PCDD	PCDF	PCBT	PCDBT	Weitere Cl-S-Verb.	Sonstige Cl-Verb.
350 ; 1% S	83,9	2,9	9,4	3,4	0,10	0,34	0,01
„ ; 2% S	80,1	6,7	9,6	2,9	0,49	0,14	0,13
„ ; 3% S	63,2	12,1	15,5	5,9	1,54	0,89	0,84
400 ; 0% S	90,7	0,7	5,4	1,8	0,16	0,07	1,19
„ ; 1% S	76,9	4,1	15,5	3,0	0,22	0,15	0,13
„ ; 2% S	72,7	7,6	14,4	4,1	0,52	0,47	0,09
„ ; 3% S	65,1	9,5	15,5	6,4	1,89	1,34	0,24
„ ; 0% S; He	56,1	1,1	1,3	22,6	1,85	1,62	15,42
450 ; 1% S	80,3	2,2	14,3	2,7	0,29	0,08	0,10
„ ; 2% S	81,2	3,3	13,1	2,2	0,15	0,05	0,02
„ ; 3% S	77,8	4,5	13,3	3,7	0,61	0,12	0,01

Offenbar haben beide Verbindungsklassen ähnliche Bildungsmechanismen. Verglichen hierzu fällt die Zunahme bei den polychlorierten Dibenzofuranen (PCDF) sowie Benzothiophenen (PCBT) wesentlich geringer aus. Besonders bei 400°C nimmt auch der Anteil der weiteren chlorierten Schwefelverbindungen relativ stark zu. Bemerkenswert erscheint, daß unter Inertgasatmosphäre eine überproportional hohe Zunahme des Anteils der gebildeten polychlorierten Benzothiophene (PCBT) sowie der sonstigen chlorierten Verbindungen vorhanden ist. Bei einigen der letztgenannten Verbindungen handelt es sich um reaktive Zwischenprodukte, deren Bildung in Abschnitt 7.3 (S. 116) noch detaillierter betrachtet wird.

### 6.3.3.1 Kohlenstoffoxidation

Der Einfluß von Schwefel und Inertgas auf die Kohlenstoffoxidation zu Kohlendioxid sowie die De Novo Synthese organischer Verbindungen sollte untersucht werden. Dazu wurde bei 350°C, 400°C und 450°C die Flugasche thermisch behandelt, die vorher mit jeweils 0%, 1%, 2% und 3% elementarem Schwefel dotiert wurde. Die Reaktionszeit betrug jeweils 2 Stunden, bei einem Gasfluß von 50 ml/min., wobei der Wasseranteil von 30,8 mg/l konstant gehalten wurde. Zusätzlich wurde bei 400°C die Flugasche ohne zudotierten Schwefel im Heliumstrom behandelt. Vor jedem Versuch erfolgte 1 Stunde lang eine Temperierung der Probe bei 125°C. Danach wurde schnell erhitzt bis zur gewünschten Temperatur.

Die Oxidation von Restkohlenstoff der Flugasche zu Kohlendioxid erfolgt durch eine metallkatalysierte heterogene, diffusionskontrollierte Reaktion (S. 92). Die DTA-Messungen <sup>[33]</sup> haben gezeigt, daß diese exotherme Reaktion bei 295°C beginnt und daß bei 347°C eine maximale Umsetzungsgeschwindigkeit vorliegt. DTA-Messungen der Flugasche mit 3% zudotiertem Schwefel wurden durchgeführt. Man kann feststellen, daß die Peakform der DSC-Kurven nicht wesentlich beeinflusst wird, das Peakmaximum bleibt konstant bei 347°C.

Die Reaktionsgeschwindigkeit der schnelleren der beiden Oxidationsreaktionen zum Kohlendioxid wird offenbar nicht verändert. Deshalb wird angenommen, daß diese metallkatalysierte Oxidation zu Kohlendioxid durch 1 - 3% zudotierten Schwefel nicht beeinflusst wird.

Bei der Probe unter Inertgas war zu vermuten, daß kein Kohlenstoffabbau vorhanden ist. Entgegen dieser Erwartung jedoch sinkt der Restkohlenstoffgehalt nach

120 min. um 7,6% ab. Die Analyse der anderen Flugaschenproben nach der thermischen Behandlung ergab bei zunehmender Schwefeldotierung höhere Restkohlenstoffgehalte.

**Tabelle 18:** Gemessene Konzentrationen an Restkohlenstoff [%] von Flugasche in Abhängigkeit vom Schwefelgehalt sowie unter Inertgas (Helium) (Gasfluß 50 ml/min. ; 30,8 mg/l Wasser)

Versuchsbedingungen	300°C	350°C	400°C	450°C	500°C
0 % S ; Helium	-	-	3,96	-	-
0 % S ; Luft	-	-	0,59	-	-
1 % S ; Luft	2,49	1,41	0,70	0,30	0,21
2 % S ; Luft	-	1,47	0,72	0,39	-
3 % S ; Luft	-	1,49	0,91	0,41	-

### 6.3.3.2 PCDD und PCDF

Mit steigendem Schwefelgehalt der Flugasche werden insgesamt deutlich mehr polychlorierte Dibenzodioxine (PCDD) sowie Dibenzofurane (PCDF) gebildet. Die Meßergebnisse sind in Tabelle 19 (S. 64) wiedergegeben. Der Konzentrationsverlauf für die PCDD ist in der Abb. 32 (S. 65) und für die PCDF in Abb. 33 (S. 66) graphisch dargestellt.

Bei 350°C ist die Konzentrationszunahme der PCDD/PCDF am ausgeprägtesten. Während bei 350°C die Cl<sub>4</sub>-DD, Cl<sub>5</sub>-DD und Cl<sub>6</sub>-DD bei einem zudotierten Schwefelgehalt von 2% maximale Werte erreichen, sind es bei den PCDF die Cl<sub>4</sub>- und Cl<sub>5</sub>-Kongenerere. Die höherchlorierten Cl<sub>7</sub>- und Cl<sub>8</sub>-Kongenerere der PCDD und PCDF tendieren bei 3% Schwefelgehalt sogar zu noch höheren Werten. Die Bildung der Cl<sub>6</sub>-DF bei 350°C nimmt mit steigendem Schwefelgehalt der Flugasche leicht ab.

Bei 400°C ist die Zunahme der gebildeten PCDD/PCDF schon leicht abgeschwächt. Die Bildung der Cl<sub>5</sub>- bis Cl<sub>8</sub>-DD steigt jedoch mit zunehmendem Schwefelgehalt kontinuierlich an. Für die Cl<sub>4</sub>-Kongenerere hingegen erfolgt ab 1% zudotiertem Schwefel keine weitere Zunahme der Bildung, ebenso wie für die Cl<sub>6</sub>-DF. Im Gegensatz zu den PCDD wird die Bildung der Cl<sub>7</sub>- und des Cl<sub>8</sub>-DF bei unterschiedlichen Schwefelgehalten nicht beeinflusst, und die Konzentrationen der Cl<sub>4</sub>- sowie Cl<sub>5</sub>-DF nehmen ab 1% Schwefelgehalt sogar ab.

**Tabelle 19:** Meßwerte der polychlorierten Dibenzodioxine (PCDD) und Dibenzofurane (PCDF) bei Variation des Schwefelgehaltes der Flugasche (ng/g Flugasche, 2 h Reaktionszeit)

<b>350°C / PCDD</b>						
Versuchsparameter	Cl <sub>4</sub> -DD	Cl <sub>5</sub> -DD	Cl <sub>6</sub> -DD	Cl <sub>7</sub> -DD	Cl <sub>8</sub> -DD	PCDD
1 % S, Luft	246,8	774,4	962,6	570,2	192,9	2746,9
2 % S, Luft	562,9	2219,1	2975,5	2085,9	561,0	8404,4
3 % S, Luft	291,9	1500,0	2467,3	2148,3	987,1	7394,6
<b>400°C / PCDD</b>						
Versuchsparameter	Cl <sub>4</sub> -DD	Cl <sub>5</sub> -DD	Cl <sub>6</sub> -DD	Cl <sub>7</sub> -DD	Cl <sub>8</sub> -DD	PCDD
0 % S, Helium	0,7	nn	0,7	1,5	1,4	4,3
0 % S, Luft	74,1	162,2	188,3	147,0	66,1	637,7
1 % S, Luft	415,6	714,5	888,8	400,9	132,2	2552,0
2 % S, Luft	298,2	1021,5	1540,8	790,0	232,9	3883,4
3 % S, Luft	364,7	1082,5	1782,8	1269,5	605,0	5104,5
<b>450°C / PCDD</b>						
Versuchsparameter	Cl <sub>4</sub> -DD	Cl <sub>5</sub> -DD	Cl <sub>6</sub> -DD	Cl <sub>7</sub> -DD	Cl <sub>8</sub> -DD	PCDD
1 % S, Luft	113,6	233,4	201,0	92,1	35,1	675,2
2 % S, Luft	122,4	292,8	363,0	143,3	26,8	948,3
3 % S, Luft	90,8	322,1	410,5	295,3	98,0	1216,7
<b>350°C / PCDF</b>						
Versuchsparameter	Cl <sub>4</sub> -DF	Cl <sub>5</sub> -DF	Cl <sub>6</sub> -DF	Cl <sub>7</sub> -DF	Cl <sub>8</sub> -DF	PCDF
1 % S, Luft	1752,9	3204,3	2391,5	756,3	46,1	8151,1
2 % S, Luft	2549,0	4505,7	2172,1	1505,7	136,6	10869,1
3 % S, Luft	1592,0	3591,8	1527,1	1343,3	270,7	8324,9
<b>400°C / PCDF</b>						
Versuchsparameter	Cl <sub>4</sub> -DF	Cl <sub>5</sub> -DF	Cl <sub>6</sub> -DF	Cl <sub>7</sub> -DF	Cl <sub>8</sub> -DF	PCDF
0 % S, Helium	nn	1,3	1,3	1,9	nn	4,5
0 % S, Luft	1258,2	1372,9	792,4	966,7	159,4	4549,6
1 % S, Luft	2815,4	2878,7	2286,4	647,4	127,5	8755,4
2 % S, Luft	1288,7	2276,5	2201,5	865,4	110,3	6742,4
3 % S, Luft	1769,4	2194,5	2275,5	1013,1	238,8	7491,3
<b>450°C / PCDF</b>						
Versuchsparameter	Cl <sub>4</sub> -DF	Cl <sub>5</sub> -DF	Cl <sub>6</sub> -DF	Cl <sub>7</sub> -DF	Cl <sub>8</sub> -DF	PCDF
1 % S, Luft	989,7	1424,8	1158,9	427,7	77,0	4078,1
2 % S, Luft	830,4	1141,1	1163,2	394,7	37,3	3566,7
3 % S, Luft	708,4	1171,5	809,4	520,2	90,6	3300,1

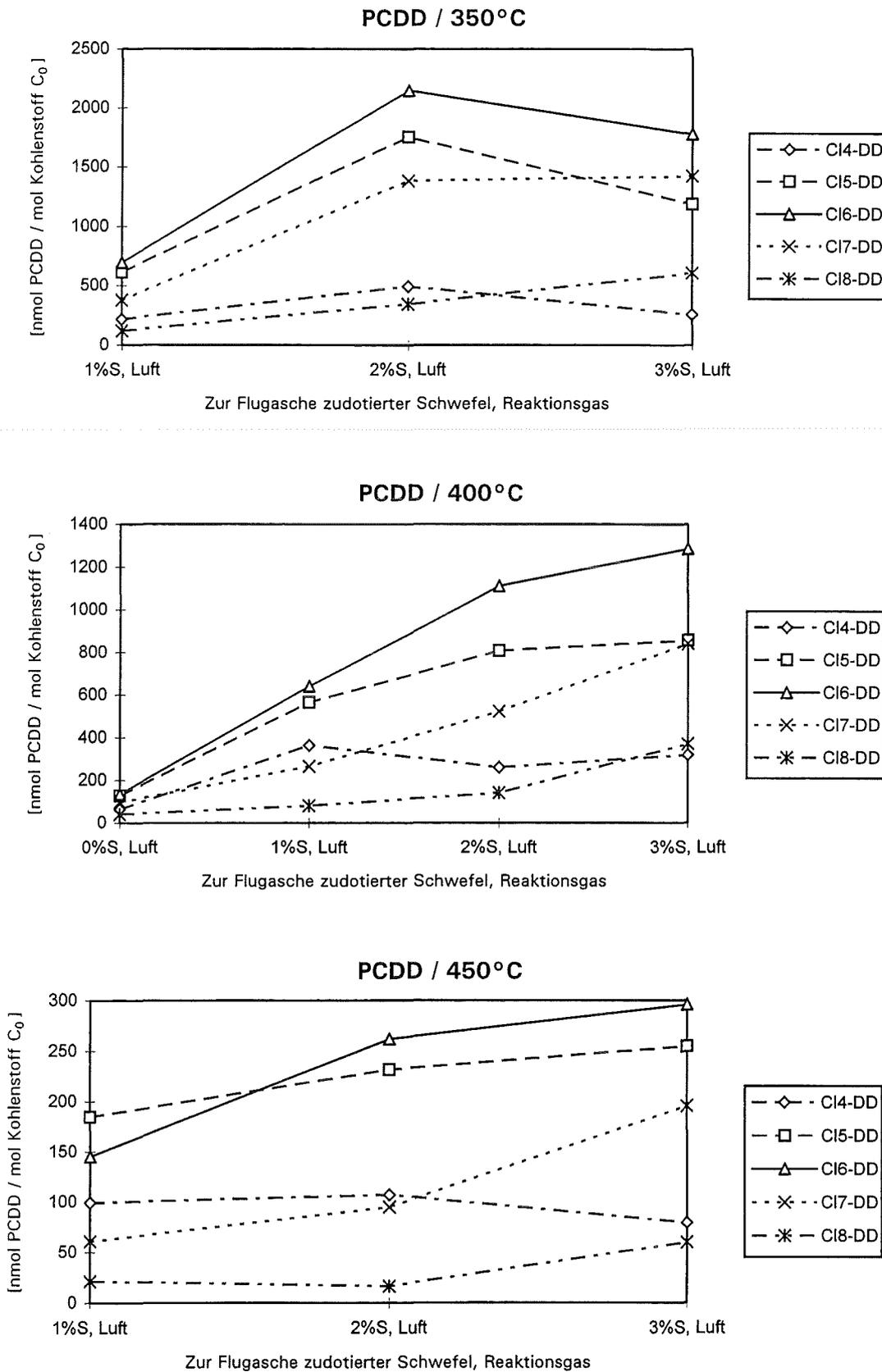


Abb. 32: Bildung polychlorierter Dibenzodioxine (PCDD) in Abhängigkeit vom Schwefelgehalt der Flugasche bei 350°C, 400°C und 450°C ( 2 h)

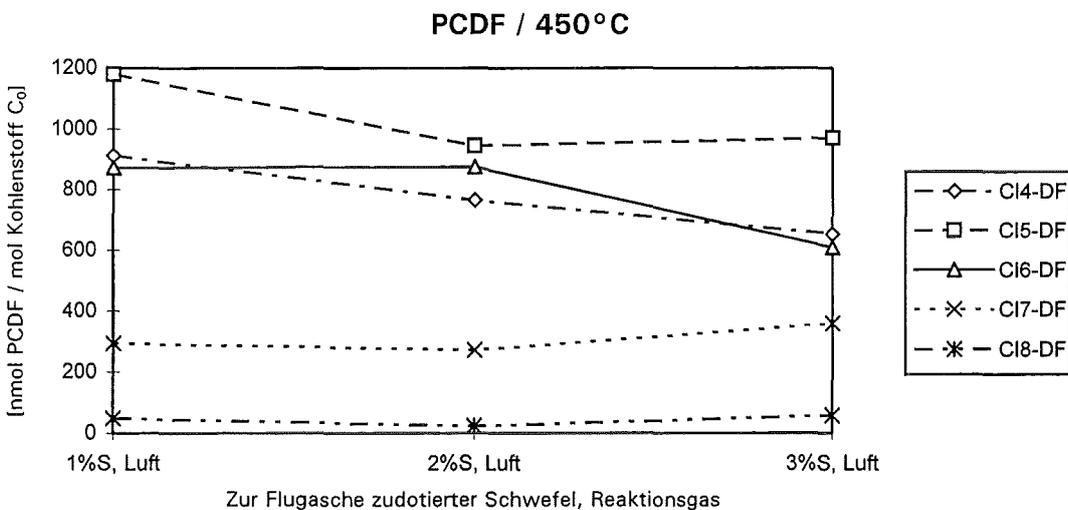
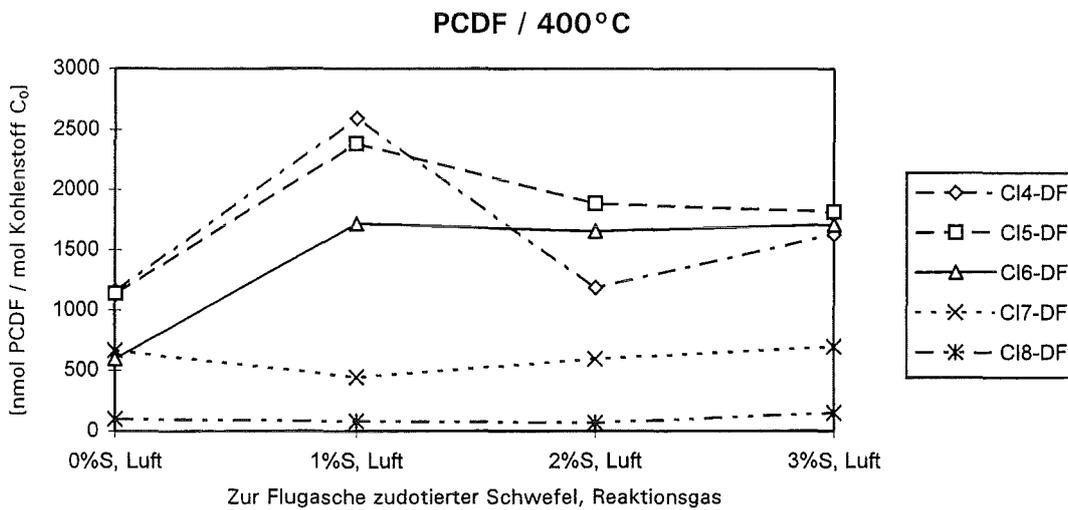
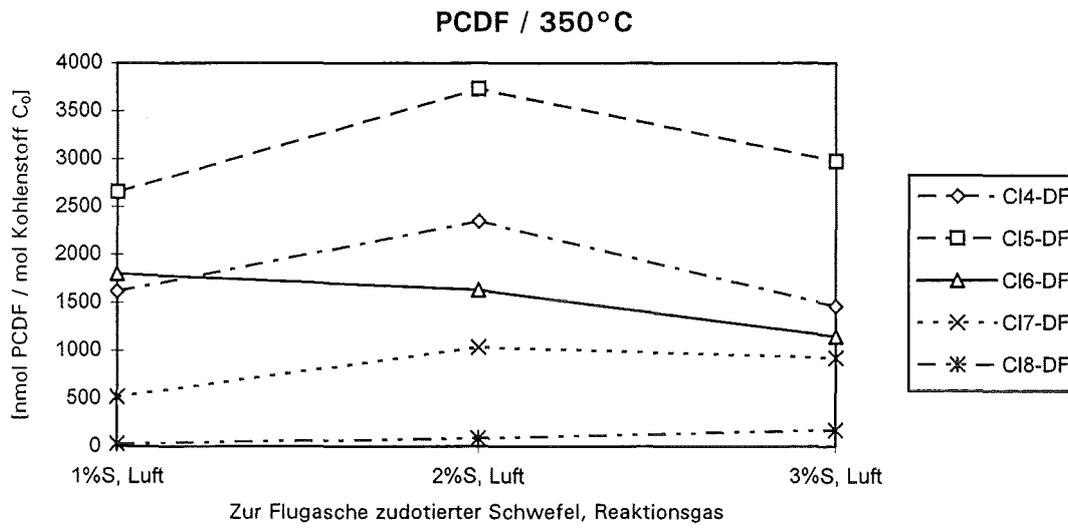


Abb. 33: Bildung polychlorierter Dibenzofurane (PCDF) in Abhängigkeit vom Schwefelgehalt der Flugasche bei 350°C, 400°C und 450°C ( 2 h)

Bei weiterer Temperaturerhöhung auf 450°C schließlich treten die Effekte nicht mehr so deutlich auf. Innerhalb der Fehlergrenzen wird eine nahezu konstante Bildung der Cl<sub>4</sub>-DD mit zunehmendem Schwefelgehalt beobachtet, und mit steigendem Chlorierungsgrad der PCDD beginnt allmählich eine immer stärkere Bildungszunahme. Demgegenüber werden bei den PCDF für die Cl<sub>4</sub>- bis Cl<sub>6</sub>-Kongeneren eher geringere Konzentrationen bei höheren Schwefelgehalten festgestellt, wohingegen die Cl<sub>7</sub>-DF und das Cl<sub>8</sub>-DF wiederum unbeeinflusst bleiben.

### 6.3.3.3 Chlorbenzole

Insgesamt nimmt mit steigendem Schwefelgehalt der Flugasche die Bildung der Chlorbenzole immer mehr ab. Die niedrigchlorierten Kongeneren dieser Substanzklasse werden hierbei wesentlich stärker beeinflusst als die höherchlorierten. Gleichzeitig wird dieser Effekt mit zunehmender Temperatur von 350° bis 450°C immer mehr abgeschwächt.

Bei 350°C (Abb. 34, S. 68) ist bei einem zudotierten Schwefelgehalt von 2% ein allgemeines Bildungsmaximum vorhanden. Danach erfolgt vor allem eine ausgeprägte Reduktion der Cl<sub>2</sub>- sowie der Cl<sub>3</sub>-Benzole, während die Bildung der Cl<sub>4</sub>-Kongeneren schon deutlich weniger beeinflusst wird. Bei den noch höheren Chlorierungsstufen ist innerhalb der Fehlergrenzen praktisch kein Einfluß mehr vorhanden.

Bei 400°C (Abb. 34, S. 68) wurden auch Versuche mit Flugasche ohne zudotierten Schwefel durchgeführt. Unter Inertgas erfolgt hierbei nur eine minimale Bildung an Chlorbenzolen, wohingegen unter synthetischer Luft maximale Werte gefunden werden. Mit steigendem Schwefelgehalt erfolgt dann entsprechend dem allgemeinen Trend eine kontinuierliche Abnahme, bis vermutlich relativ konstante Werte erreicht werden.

Die Konzentrationen der gebildeten Chlorbenzole bei 450°C sind im Vergleich zu 400°C auf rund die Hälfte reduziert. Nur noch für die Bildung der Cl<sub>2</sub>-Kongeneren kann eine Einflußnahme des Schwefelgehaltes gefunden werden.

### 6.3.3.4 PCBT

Bei 350°C (Abb. 35, S. 70) wurde mit steigendem Schwefelgehalt der Flugasche kaum eine Veränderung der Konzentrationen der gebildeten polychlorierten

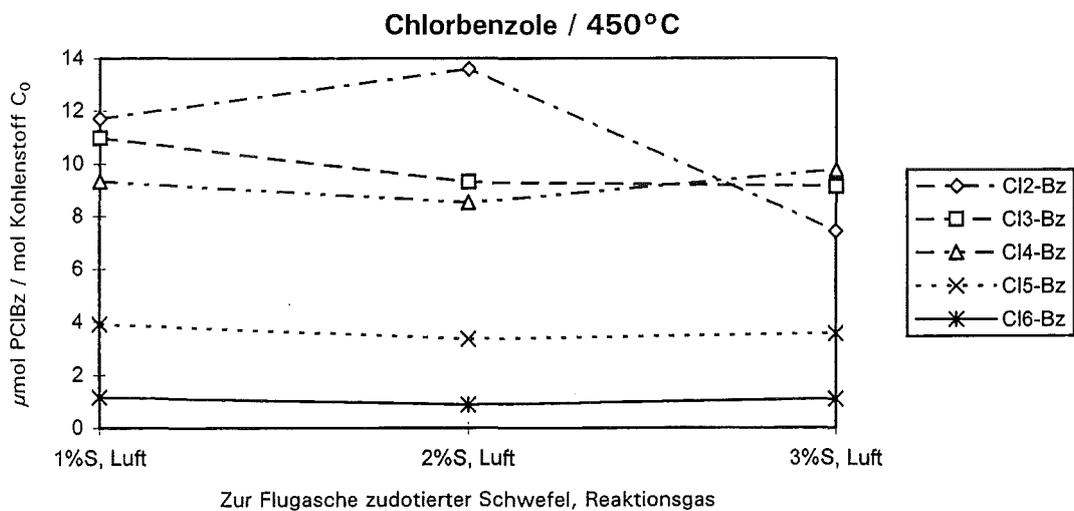
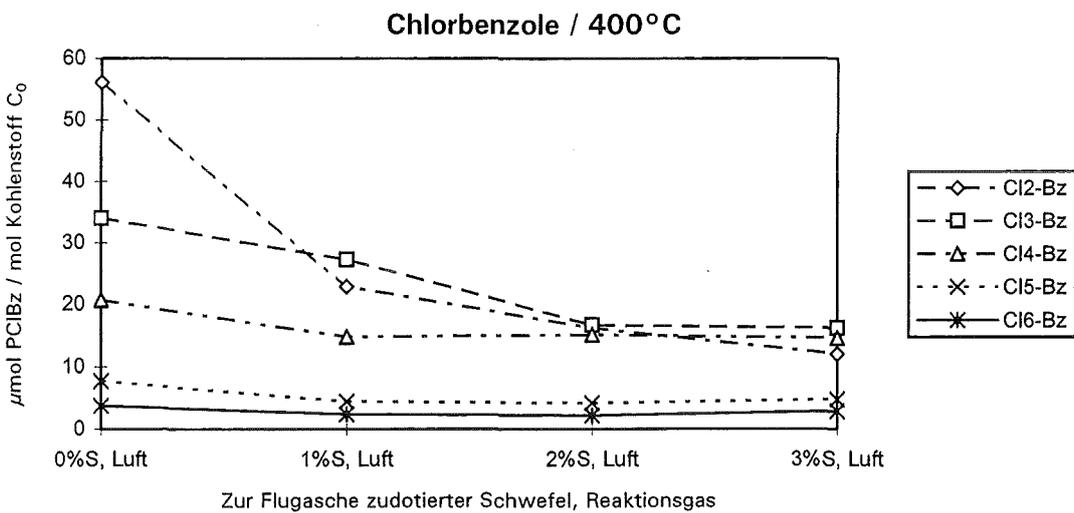
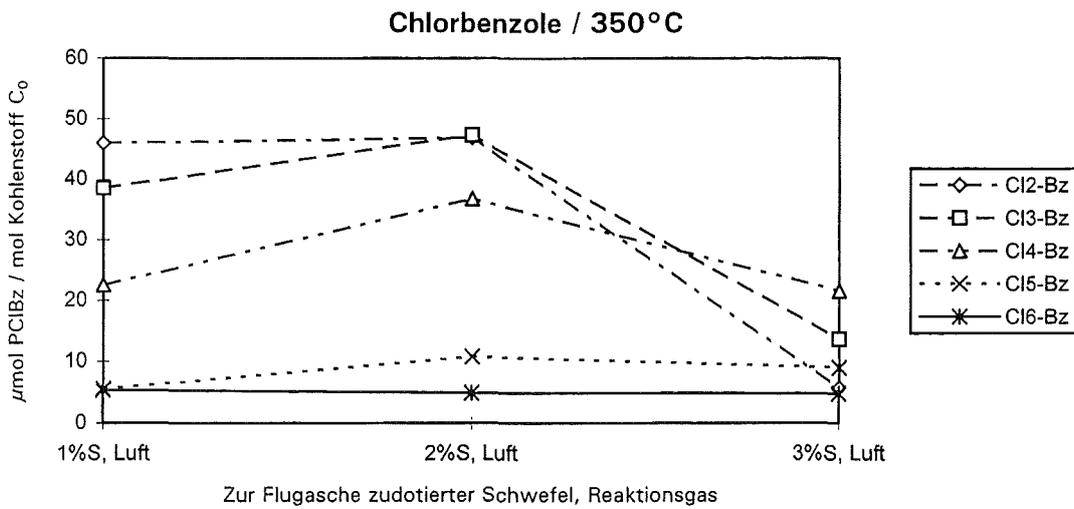


Abb. 34: Bildung der polychlorierten Benzole (PCIBz) in Abhängigkeit vom Schwefelgehalt der Flugasche bei 350°C, 400°C und 450°C (2 h)

Tabelle 20: Meßwerte der polychlorierten Benzole (PCIBz) bei Variation des Schwefelgehaltes der Flugasche (ng/g Flugasche, 2 h Reaktionszeit)

350°C / PCIBz						
Versuchsparameter	Cl <sub>2</sub> -Bz	Cl <sub>3</sub> -Bz	Cl <sub>4</sub> -Bz	Cl <sub>5</sub> -Bz	Cl <sub>6</sub> -Bz	PCBz
1 % S, Luft	24001	24793	17221	4940	5441	76396
2 % S, Luft	24448	30479	28166	9588	4971	97652
3 % S, Luft	2964	8788	16532	7999	4835	41118
400°C / PCIBz						
Versuchsparameter	Cl <sub>2</sub> -Bz	Cl <sub>3</sub> -Bz	Cl <sub>4</sub> -Bz	Cl <sub>5</sub> -Bz	Cl <sub>6</sub> -Bz	PCBz
0 % S, Helium	77	47	23	26	12	185
0 % S, Luft	29271	21864	15854	6854	3796	77639
1 % S, Luft	11925	17550	11349	3923	2442	47189
2 % S, Luft	8456	10717	11568	3695	2230	36666
3 % S, Luft	6289	10429	11183	4198	2889	34988
450°C / PCIBz						
Versuchsparameter	Cl <sub>2</sub> -Bz	Cl <sub>3</sub> -Bz	Cl <sub>4</sub> -Bz	Cl <sub>5</sub> -Bz	Cl <sub>6</sub> -Bz	PCBz
1 % S, Luft	6104	7056	7135	3483	1172	24950
2 % S, Luft	7087	5989	6523	2970	886	23455
3 % S, Luft	3873	5881	7474	3162	1115	21505

Benzothiophene (PCBT) gefunden. Das Cl<sub>6</sub>-Benzothiophen tendiert bei 3% Schwefelgehalt der Flugasche zu verstärkter Bildung, und für die Cl<sub>2</sub>-Benzothiophene ist bei 2% ein leichtes Maximum vorhanden.

Im Gegensatz hierzu erfolgt bei 400°C, außer für die Cl<sub>2</sub>-Kongeneren, eine ausgeprägte Erhöhung der Bildung aller Chlorierungsstufen. Bei Erhöhung des Schwefelgehaltes der Flugasche auf 3% steigt insgesamt die Summe der quantifizierten PCBT auf nahezu das Doppelte. Die größte Steigerung auf das 5,1-fache wurde für das Cl<sub>6</sub>-Benzothiophen ermittelt. Danach folgen die Cl<sub>4</sub>-Kongeneren mit einer Steigerung auf das 2,8-fache, die Cl<sub>3</sub>-Kongeneren auf das 2-fache und die Cl<sub>5</sub>-Kongeneren auf das 1,4-fache. Für die Cl<sub>2</sub>-Kongeneren ist schon bei 1% ein Maximum vorhanden, und bei 3% liegen dieselben Werte wie bei 0% vor.

Unter Inertgas wurden ebenfalls geringe Mengen an PCBT gebildet. Die Konzentrationen liegen deutlich über den Blindwerten, wobei die Cl<sub>4</sub>- sowie Cl<sub>3</sub>-Kongeneren dominieren.

Entsprechend der allgemeinen Tendenz steigt bei 450°C die Summe der PCBT bei Erhöhung des Schwefelgehaltes der Flugasche von 1% auf 3% nur um etwa

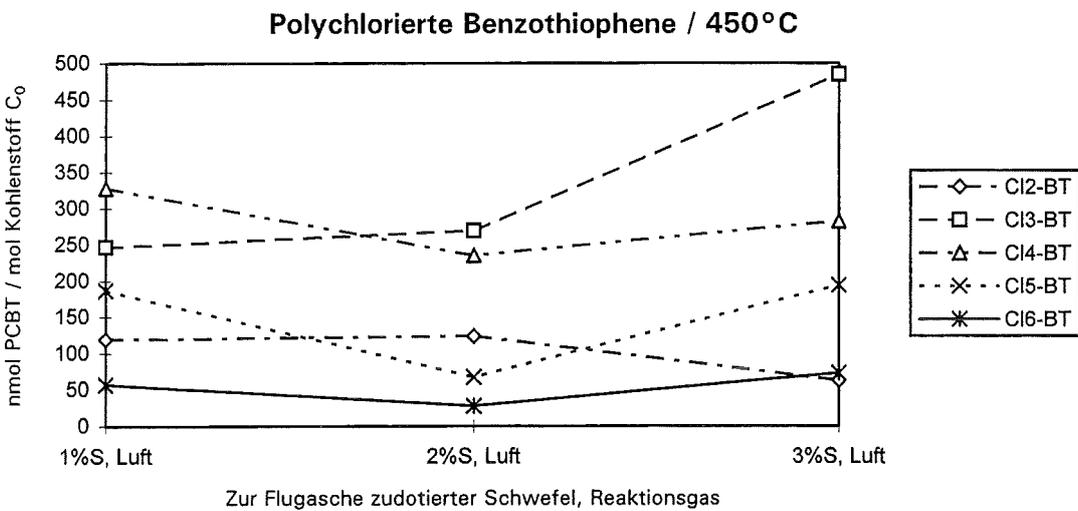
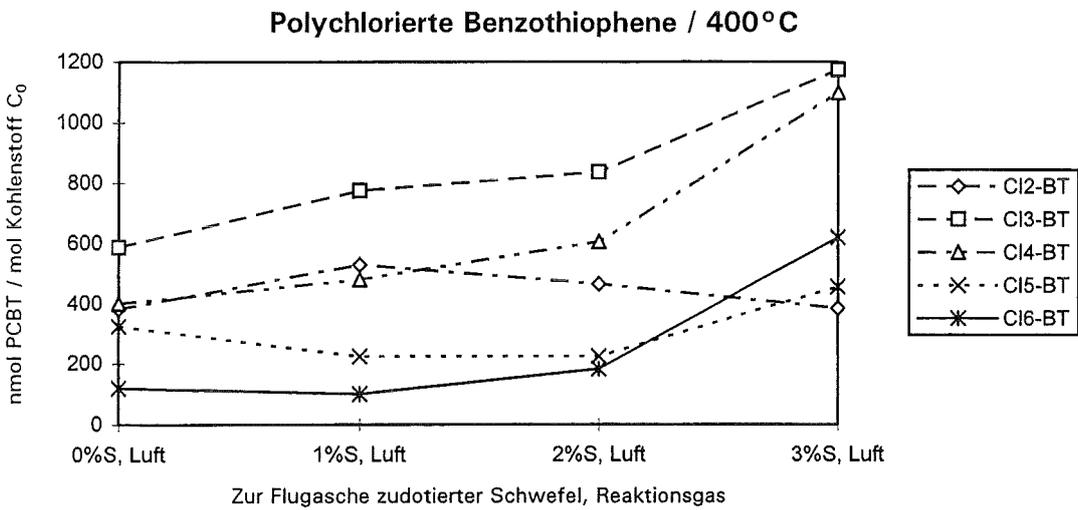
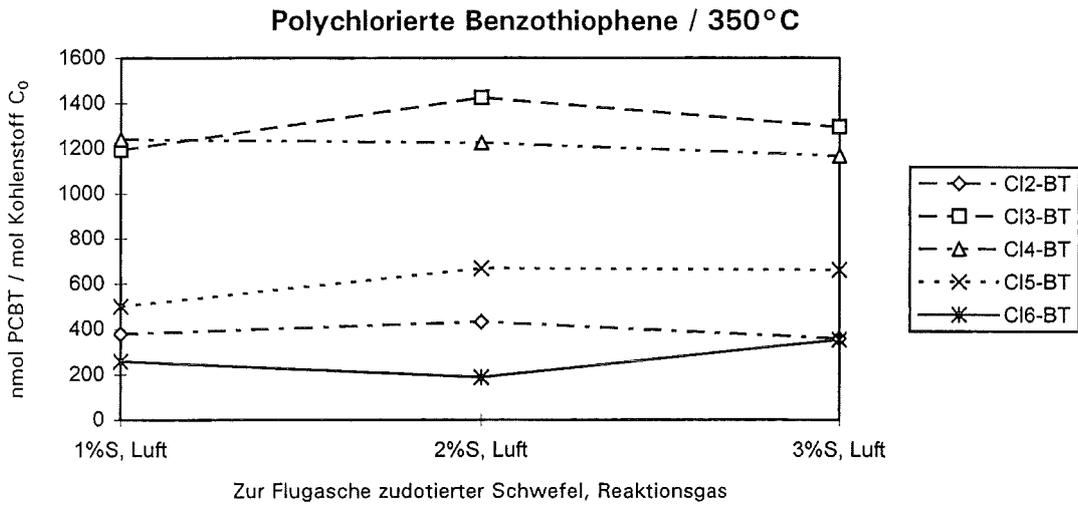


Abb. 35: Bildung polychlorierter Benzothiophene (PCBT) in Abhängigkeit vom Schwefelgehalt der Flugasche bei 350°C, 400°C und 450°C (2 h)

17% an. Offenbar können sich die Vorläuferverbindungen zunehmend einer Reaktion mit Schwefel durch Verdampfung oder Folgereaktionen entziehen. Die deutlichste Zunahme auf das Doppelte wurde für die Cl<sub>3</sub>-Kongenerere gefunden. Demgegenüber erfolgt für die Cl<sub>2</sub>-Kongenerere eine Abnahme auf fast die Hälfte. Bei allen anderen Chlorierungsstufen ist keine eindeutige Tendenz vorhanden.

#### 6.3.3.5 PCDBT

Im Gegensatz zu den polychlorierten Benzothiophenen (PCBT) erfolgt für die polychlorierten Dibenzothiophene (PCDBT), die Schwefelanaloga der Dibenzofurane, eine sehr starke Zunahme der Bildung bei Erhöhung des Schwefelgehaltes der Flugasche (Abb. 36, S. 73).

Insgesamt ist diese Steigerung für die Summe aller PCDBT bei 350°C am stärksten, bei 450°C am wenigsten ausgeprägt. Für sämtliche quantitativ analysierten Chlorierungsstufen werden bei 350°, 400° und 450°C mit steigendem Schwefelgehalt der Flugasche höhere Konzentrationen gemessen. Unter Inertgasatmosphäre bei 400°C werden ebenfalls bei sehr niedrigen Umsätzen vorwiegend Cl<sub>4</sub>- und Cl<sub>5</sub>-Kongenerere gebildet.

Mit steigendem Schwefelgehalt der Flugasche erfolgt bei zunehmendem Chlorierungsgrad der Dibenzothiophene eine immer stärkere Bildungszunahme. Bei 350° und 400°C ist diese Tendenz am ausgeprägtesten. Demgegenüber kann bei 450°C innerhalb der Fehlergrenzen kaum eine Veränderung bei den gebildeten Konzentrationen der schwerflüchtigen Cl<sub>7</sub>-Kongenerere und der Cl<sub>8</sub>-Verbindung gefunden werden.

#### 6.3.3.6 Weitere chlorierte Schwefelverbindungen

Der Einfluß des steigenden Schwefelgehaltes der Flugasche auf die Bildung weiterer chlorierter Schwefelverbindungen ist in Abb. 37 (S. 76) dargestellt.

Bei 350°C wird die Bildung des Cl<sub>4</sub>-Thiophens (Cl<sub>4</sub>-T) und der Cl<sub>4</sub>-Thienothiophene (Cl<sub>4</sub>-Th-T) als dominierende Verbindungsklassen nur wenig beeinflusst. Eine Erhöhung des zudosierten Schwefelgehaltes von 1% auf 3% bewirkt eine Steigerung der Bildung des Cl<sub>8</sub>-Dihydrobenzothiophens (Cl<sub>8</sub>-DiHBT) auf das 5-fache, des Cl<sub>8</sub>-Phenylthiophens (Cl<sub>8</sub>-PT) auf fast das 10-fache, und für die Cl<sub>10</sub>-Bisbutadienylsulfide (Cl<sub>10</sub>-BBS) erfolgt sogar eine exponentielle Zunahme um rund zwei Größenordnungen.

**Tabelle 21:** Meßwerte der polychlorierten Benzothiophene (PCBT) und Dibenzothiophene (PCDBT) bei Variation des Schwefelgehaltes der Flugasche (ng/g Flugasche, 2 h Reaktionszeit)

<b>350°C / PCBT</b>						
Versuchsparameter	Cl <sub>2</sub> -BT	Cl <sub>3</sub> -BT	Cl <sub>4</sub> -BT	Cl <sub>5</sub> -BT	Cl <sub>6</sub> -BT	PCBT
1 % S, Luft	273,0	1004,5	1194,9	543,5	311,9	3327,8
2 % S, Luft	311,1	1200,6	1181,3	726,3	227,2	3646,5
3 % S, Luft	259,0	1090,8	1126,6	718,8	427,2	3622,4
<b>400°C / PCBT</b>						
Versuchsparameter	Cl <sub>2</sub> -BT	Cl <sub>3</sub> -BT	Cl <sub>4</sub> -BT	Cl <sub>5</sub> -BT	Cl <sub>6</sub> -BT	PCBT
0 % S, Helium	3,6	11,2	23,6	4,8	4,1	47,3
0 % S, Luft	275,4	495,2	386,0	353,7	146,1	1656,4
1 % S, Luft	381,5	653,5	464,0	243,9	122,6	1865,5
2 % S, Luft	335,5	704,2	585,0	244,0	221,6	2090,3
3 % S, Luft	277,2	989,6	1060,1	495,2	749,9	3572,0
<b>450°C / PCBT</b>						
Versuchsparameter	Cl <sub>2</sub> -BT	Cl <sub>3</sub> -BT	Cl <sub>4</sub> -BT	Cl <sub>5</sub> -BT	Cl <sub>6</sub> -BT	PCBT
1 % S, Luft	86,0	208,1	316,5	203,2	69,4	883,2
2 % S, Luft	89,4	226,9	226,9	73,2	34,0	650,4
3 % S, Luft	45,1	408,5	272,5	211,0	88,1	1025,2
<b>350°C / PCDBT</b>						
Versuchsparameter	Cl <sub>4</sub> -DBT	Cl <sub>5</sub> -DBT	Cl <sub>6</sub> -DBT	Cl <sub>7</sub> -DBT	Cl <sub>8</sub> -DBT	PCDBT
1 % S, Luft	38,4	30,5	14,2	3,0	0,04	86,1
2 % S, Luft	166,9	218,8	157,0	22,1	0,32	565,1
3 % S, Luft	217,0	278,5	281,3	77,9	6,01	860,7
<b>400°C / PCDBT</b>						
Versuchsparameter	Cl <sub>4</sub> -DBT	Cl <sub>5</sub> -DBT	Cl <sub>6</sub> -DBT	Cl <sub>7</sub> -DBT	Cl <sub>8</sub> -DBT	PCDBT
0 % S, Helium	2,7	2,5	0,6	0,2	nn	6,0
0 % S, Luft	61,0	50,5	11,8	9,5	0,18	133,0
1 % S, Luft	57,3	43,4	18,8	4,3	0,19	124,0
2 % S, Luft	101,4	79,3	48,6	10,9	0,11	240,3
3 % S, Luft	233,0	292,0	314,5	100,9	8,20	948,6
<b>450°C / PCDBT</b>						
Versuchsparameter	Cl <sub>4</sub> -DBT	Cl <sub>5</sub> -DBT	Cl <sub>6</sub> -DBT	Cl <sub>7</sub> -DBT	Cl <sub>8</sub> -DBT	PCDBT
1 % S, Luft	20,7	33,8	24,3	6,7	0,36	85,9
2 % S, Luft	17,2	15,5	6,7	1,0	0,16	40,6
3 % S, Luft	45,4	57,7	42,7	7,4	0,26	153,5

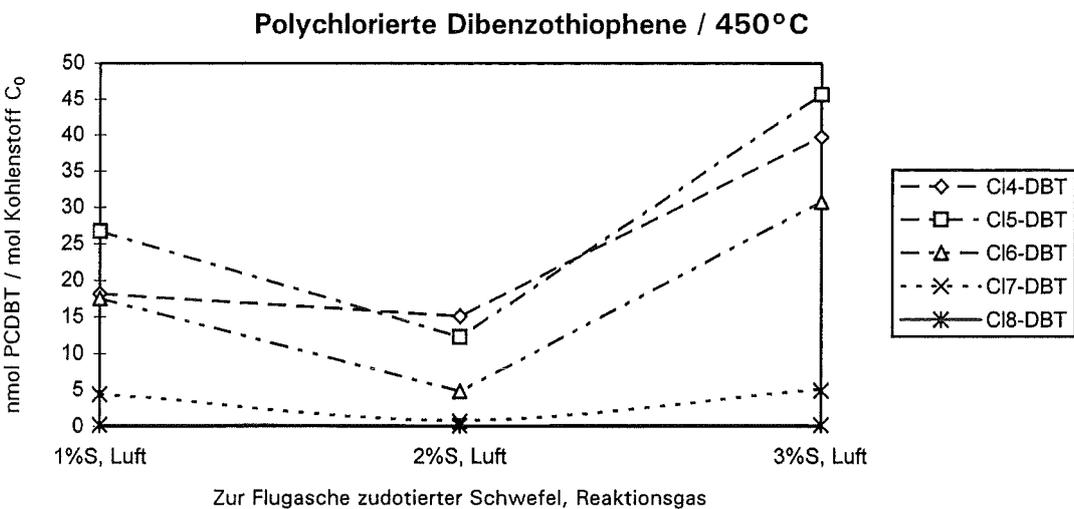
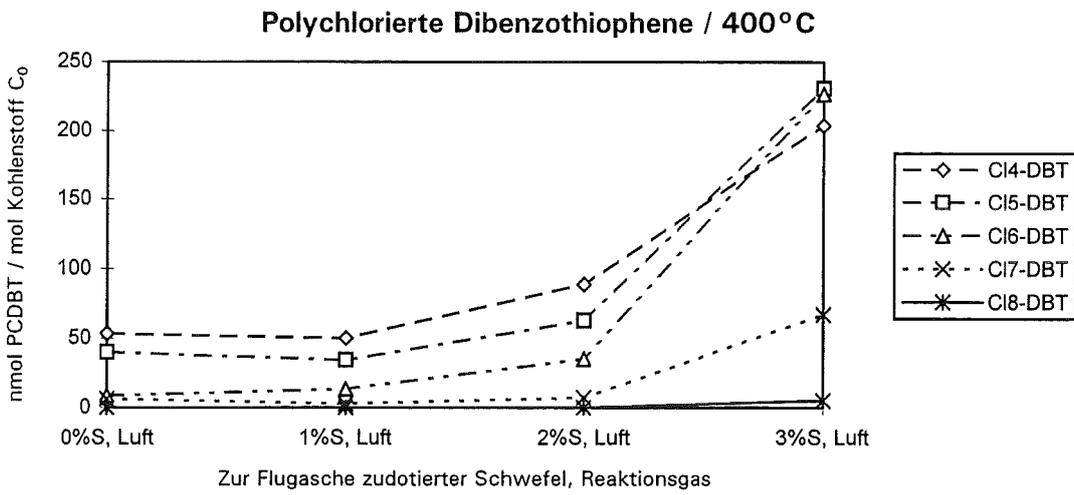
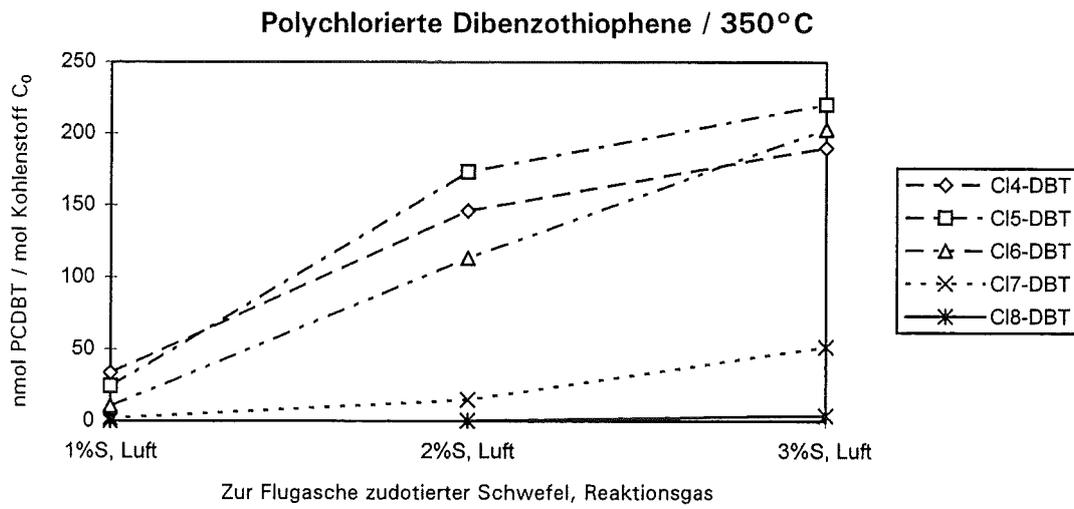


Abb. 36: Bildung polychlorierter Dibenzothiophene (PCDBT) in Abhängigkeit vom Schwefelgehalt der Flugasche bei 350°C, 400°C und 450°C (2 h)

Bei 400°C (Abb. 37, S. 76) kann man erkennen, daß für die Cl<sub>4</sub>-Thienothiophene (Cl<sub>4</sub>-Th-T) eine exponentielle Bildungszunahme vorhanden ist. Demgegenüber erfolgt für das Cl<sub>4</sub>-Thiophen (Cl<sub>4</sub>-T) erst bei 3% Schwefelgehalt ein leichter Trend zu höheren Konzentrationen, und die Bildung der Cl<sub>10</sub>-Bisbutadienylsulfide (Cl<sub>10</sub>-BBS) steigt auf das 10-fache. Für das Cl<sub>8</sub>-Phenylthiophen (Cl<sub>8</sub>-PT) wird ein leichter kontinuierlicher Anstieg festgestellt, und das Cl<sub>8</sub>-Dihydrobenzothiophen (Cl<sub>8</sub>-DiHBT) hat sein Bildungsmaximum bei einem zudotierten Schwefelgehalt von 1%.

Bei 450°C (Abb. 37, S. 76) werden mit zunehmendem Schwefelgehalt der Flugasche deutlich höhere Konzentrationen der Cl<sub>4</sub>-Thienothiophene (Cl<sub>4</sub>-Th-T) gebildet. Während für das Cl<sub>4</sub>-Thiophen (Cl<sub>4</sub>-T) noch eine leichte Zunahme vorhanden ist, kann für die Cl<sub>10</sub>-Bisbutadienylsulfide (Cl<sub>10</sub>-BBS), das Cl<sub>8</sub>-Phenylthiophen (Cl<sub>8</sub>-PT) und das Cl<sub>8</sub>-Dihydrobenzothiophen (Cl<sub>8</sub>-DiHBT) nur eine abnehmende Bildung festgestellt werden.

#### 6.3.3.7 Sonstige chlorierte Verbindungen

Hierbei wurden vor allem verschiedene perchlorierte aromatische Verbindungsklassen mit ungesättigtem aliphatischem Rest betrachtet. Der Einfluß von Schwefel auf deren Bildungsverhalten ist bei unterschiedlichen Temperaturen ganz verschieden und ist in Abb. 38 (S. 77) graphisch dargestellt. Die Meßwerte können der Tabelle 22 (S. 75) entnommen werden. Bei den Verbindungen handelt es sich im einzelnen um ein Cl<sub>7</sub>- und das Cl<sub>8</sub>-Styrol (Cl<sub>7</sub>-Sty, Cl<sub>8</sub>-Sty), das Cl<sub>10</sub>-Phenylbutadien (Cl<sub>10</sub>-PB), die Cl<sub>10</sub>-Vinyl-naphthaline (Cl<sub>10</sub>-VN), die Cl<sub>12</sub>-Bisphenylethene (Cl<sub>12</sub>-BPE) und als einziger Aliphats wird das Cl<sub>10</sub>-Oktatetraen (Cl<sub>10</sub>-OT) vermutet.

Bei 350°C erfolgt für alle quantitativ analysierten sonstigen chlorierten Verbindungen mit zunehmendem Schwefelgehalt der Flugasche von 1% bis 3% ein sehr starker Konzentrationsanstieg. Besonders das Cl<sub>10</sub>-Oktatetraen (Cl<sub>10</sub>-OT) wird vermehrt gebildet, gefolgt vom Cl<sub>7</sub>-Styrol (Cl<sub>7</sub>-Sty), den Cl<sub>10</sub>-Vinyl-naphthalinen (Cl<sub>10</sub>-VN), dem Cl<sub>10</sub>-Phenylbutadien (Cl<sub>10</sub>-PB), den Cl<sub>12</sub>-Bisphenylethenen (Cl<sub>12</sub>-BPE) und dem Cl<sub>8</sub>-Styrol (Cl<sub>8</sub>-Sty).

Entgegen dem allgemeinen Trend bei 350°C befinden sich nach thermischer Behandlung von Flugasche unterschiedlichen Schwefelgehaltes bei 400°C die

Tabelle 22: Meßwerte der weiteren chlorierten Schwefelverbindungen sowie der sonstigen chlorierten Verbindungen bei Variation des Schwefelgehaltes der Flugasche (ng/g Flugasche, 2 h Reaktionszeit)

<b>350°C / weitere chlorierte Schwefelverbindungen</b>							
Versuchsparameter	Cl <sub>4</sub> -T	Cl <sub>4</sub> -Th-T	Cl <sub>8</sub> -PT	Cl <sub>10</sub> -BBS	Cl <sub>8</sub> -DiHBT	Summe	
1 % S, Luft	46,3	421,6	1,8	2,5	5,0	477,2	
2 % S, Luft	38,9	190,5	5,9	20,4	2,1	257,8	
3 % S, Luft	50,8	441,4	16,7	304,0	25,0	837,9	
<b>400°C / weitere chlorierte Schwefelverbindungen</b>							
Versuchsparameter	Cl <sub>4</sub> -T	Cl <sub>4</sub> -Th-T	Cl <sub>8</sub> -PT	Cl <sub>10</sub> -BBS	Cl <sub>8</sub> -DiHBT	Summe	
0 % S, Helium	0,4	0,2	0,3	7,1	2,3	10,3	
0 % S, Luft	65,0	4,5	3,8	28,1	2,9	104,3	
1 % S, Luft	30,3	55,1	4,1	12,0	45,0	146,5	
2 % S, Luft	42,9	283,9	5,2	24,9	3,6	360,5	
3 % S, Luft	82,1	730,7	12,5	247,0	21,1	1093,4	
<b>450°C / weitere chlorierte Schwefelverbindungen</b>							
Versuchsparameter	Cl <sub>4</sub> -T	Cl <sub>4</sub> -Th-T	Cl <sub>8</sub> -PT	Cl <sub>10</sub> -BBS	Cl <sub>8</sub> -DiHBT	Summe	
1 % S, Luft	6,0	4,2	3,1	20,1	11,6	45,0	
2 % S, Luft	6,9	6,1	0,7	8,4	1,8	23,9	
3 % S, Luft	11,1	31,5	1,2	7,1	0,9	51,8	
<b>350°C / Sonstige chlorierte Verbindungen</b>							
Versuchsparameter	Cl <sub>7</sub> -Sty	Cl <sub>8</sub> -Sty	Cl <sub>10</sub> -PB	Cl <sub>10</sub> -VN	Cl <sub>10</sub> -OT	Cl <sub>12</sub> -BPE	Summe
1 % S, Luft	0,9	4,0	0,2	0,7	11,3	0,8	17,9
2 % S, Luft	64,1	16,8	41,1	32,1	49,4	37,1	240,6
3 % S, Luft	151,0	37,7	103,2	142,3	221,8	68,4	724,4
<b>400°C / Sonstige chlorierte Verbindungen</b>							
Versuchsparameter	Cl <sub>7</sub> -Sty	Cl <sub>8</sub> -Sty	Cl <sub>10</sub> -PB	Cl <sub>10</sub> -VN	Cl <sub>10</sub> -OT	Cl <sub>12</sub> -BPE	Summe
0 % S, Helium	3,3	4,5	5,1	9,4	61,0	5,4	88,7
0 % S, Luft	555,4	95,5	152,8	248,0	359,5	156,3	1567,5
1 % S, Luft	5,6	8,4	1,8	17,1	94,0	4,0	130,9
2 % S, Luft	3,4	7,0	5,3	18,2	39,6	1,1	74,6
3 % S, Luft	18,7	9,0	15,6	36,8	82,3	26,3	188,7
<b>450°C / Sonstige chlorierte Verbindungen</b>							
Versuchsparameter	Cl <sub>7</sub> -Sty	Cl <sub>8</sub> -Sty	Cl <sub>10</sub> -PB	Cl <sub>10</sub> -VN	Cl <sub>10</sub> -OT	Cl <sub>12</sub> -BPE	Summe
1 % S, Luft	1,7	2,1	1,1	18,3	17,2	4,9	45,3
2 % S, Luft	1,2	1,1	1,3	1,8	5,7	nn	11,1
3 % S, Luft	1,2	nn	0,3	0,2	0,9	nn	2,6

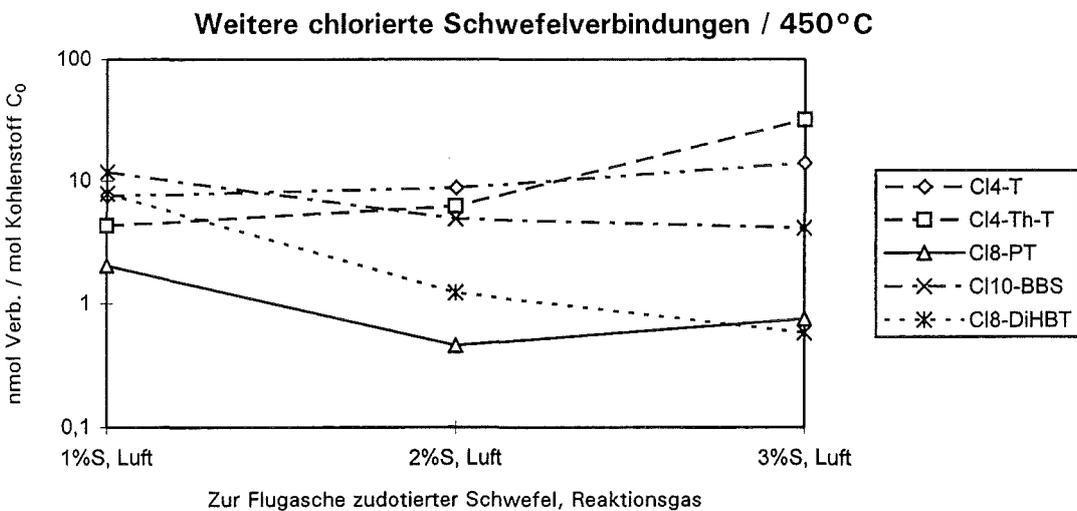
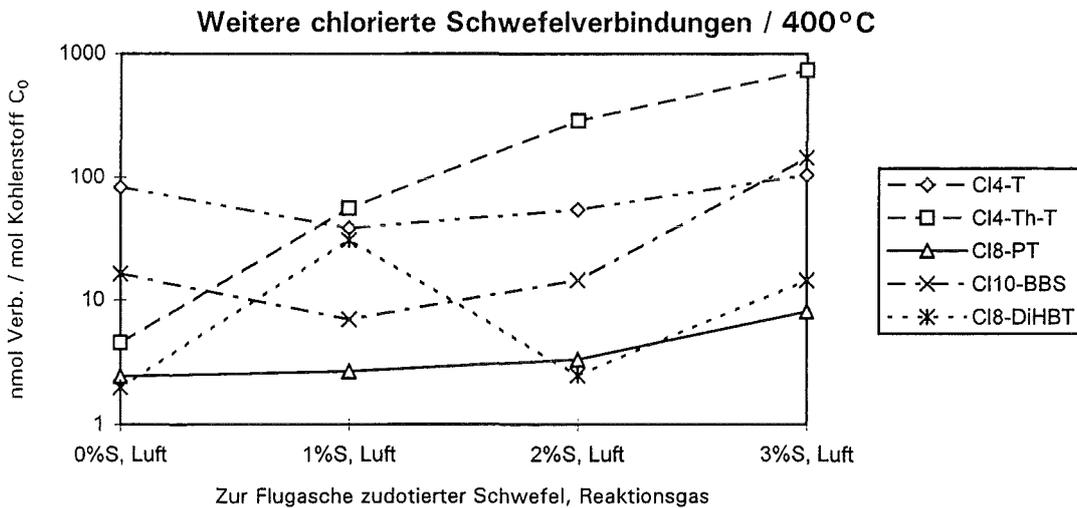
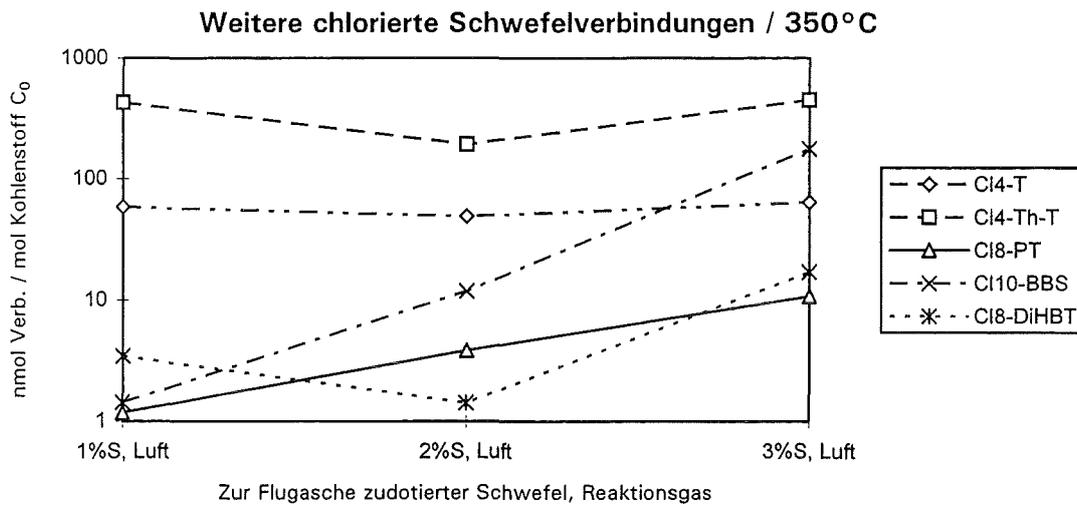


Abb. 37: Bildung weiterer chlorierter Schwefelverbindungen in Abhängigkeit vom Schwefelgehalt der Flugasche bei 350°C, 400°C und 450°C (2 h)

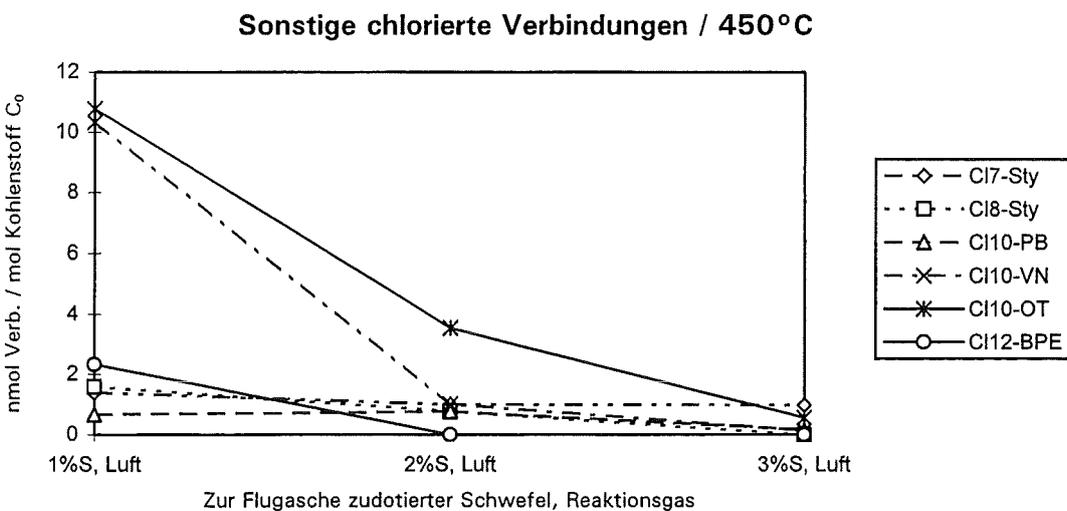
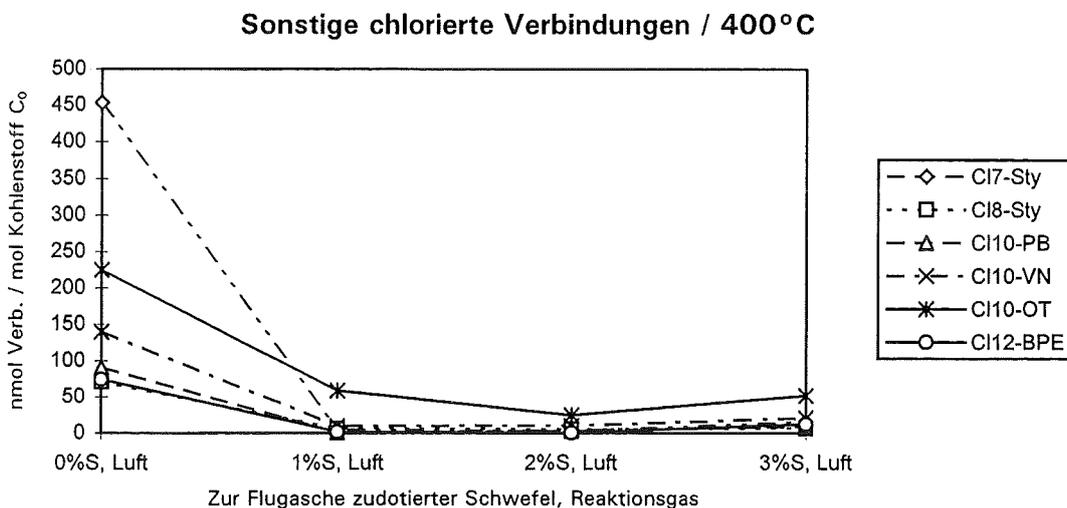
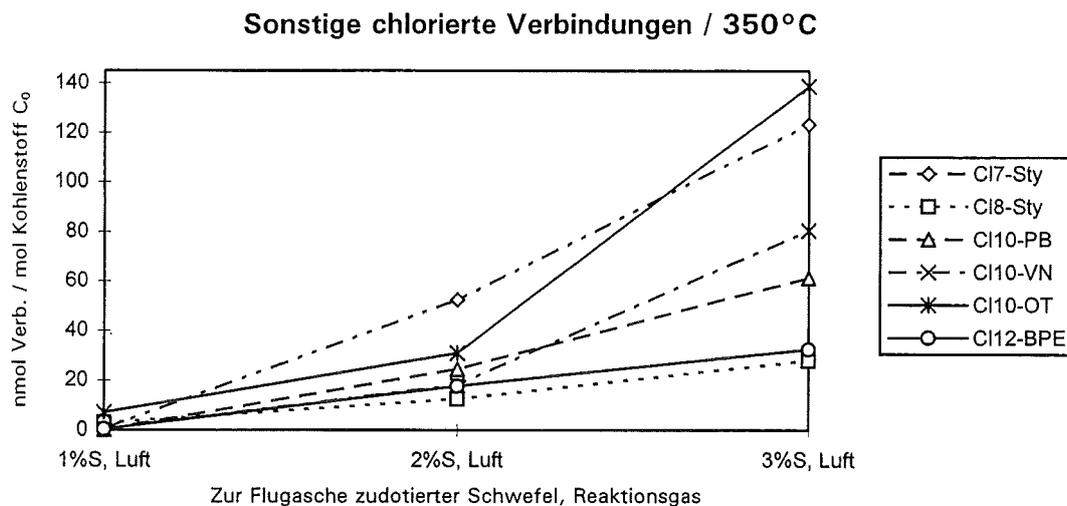


Abb. 38: Bildung sonstiger chlorierter Verbindungen in Abhängigkeit vom Schwefelgehalt der Flugasche bei 350°C, 400°C und 450°C (2 h)

Bildungsmaxima für sämtliche quantitativ analysierten sonstigen chlorierten Verbindungen (Abb. 38, S. 77) bei Verwendung der Flugasche ohne zudosierten Schwefel. Außerdem sind hierbei die Konzentrationen der Bildungsmaxima höher als die Werte bei 350°C, und die Bildung des Cl<sub>7</sub>-Styrols (Cl<sub>7</sub>-Sty) überwiegt deutlich vor dem Cl<sub>10</sub>-Oktatetraen (Cl<sub>10</sub>-OT), den Cl<sub>10</sub>-Vinylnaphthalinen (Cl<sub>10</sub>-VN) und dem Cl<sub>10</sub>-Phenylbutadien (Cl<sub>10</sub>-PB). Sogar bei thermischer Behandlung unter Inertgas werden sämtliche Verbindungen in ähnlich hoher Konzentration gebildet wie bei einem Schwefelgehalt von 2% unter synthetischer Luft. Hierbei fällt besonders das Cl<sub>10</sub>-Oktatetraen (Cl<sub>10</sub>-OT) auf, das in deutlich höheren Konzentrationen gebildet wird als bei thermischer Behandlung der mit 1% Schwefel dotierten Flugasche unter synthetischer Luft bei 350° sowie 450°C.

Bei 450°C sind die Bildungsraten insgesamt niedriger als bei 400°C oder 350°C. Der größte Einfluß erfolgt hier auf die Bildung des Cl<sub>10</sub>-Oktatetraens (Cl<sub>10</sub>-OT) sowie der Cl<sub>10</sub>-Vinylnaphthaline (Cl<sub>10</sub>-VN), die mit zunehmendem Schwefelgehalt der Flugasche immer weniger gebildet werden. Demgegenüber werden die Cl<sub>7</sub>- und Cl<sub>8</sub>-Styrole sowie das Cl<sub>10</sub>-Phenylbutadien (Cl<sub>10</sub>-PB) bei Konzentrationen nahe der Nachweisgrenze nur wenig beeinflusst.

### 6.3.3.8 Verhältnis PCDD/PCDF

Das Verhältnis der gebildeten polychlorierten Dibenzodioxine (PCDD) zu den polychlorierten Dibenzofuranen (PCDF) ist in Abb. 39 dargestellt. Im Vergleich

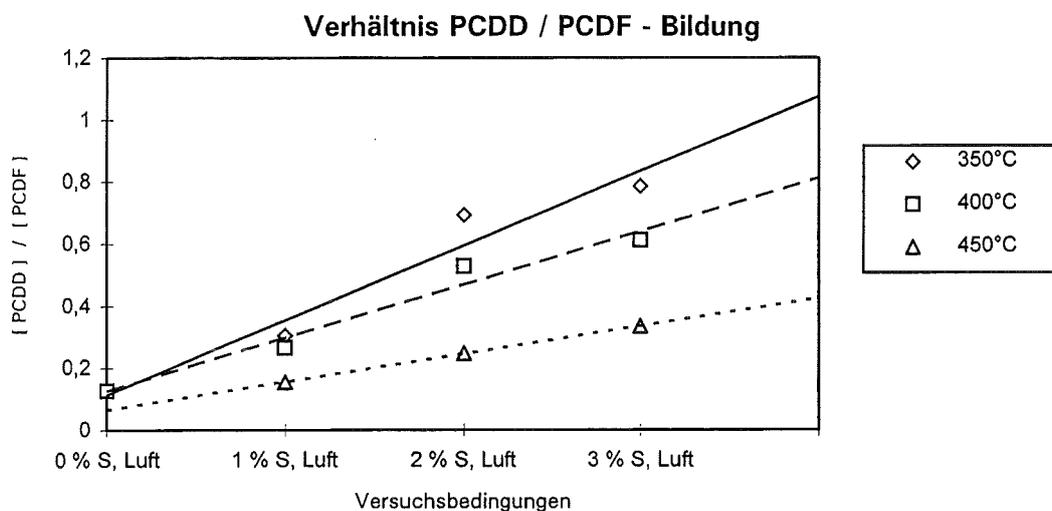


Abb. 39: Molares Verhältnis PCDD/PCDF in Abhängigkeit vom Schwefelgehalt der Flugasche bei 350°C, 400°C und 450°C (2 h)

mit den PCDF werden mit zunehmendem Schwefelgehalt der Flugasche immer mehr PCDD gebildet. Der Effekt ist bei 350°C am deutlichsten ausgeprägt und nimmt bei Temperaturerhöhung auf 400° bis 450°C immer mehr ab. Das Verhältnis ist unter Inertgas am höchsten bei insgesamt sehr niedrigen Konzentrationen nahe der Nachweisgrenze.

### 6.3.3.9 Verhältnis PCIBz / $\Sigma$ restliche polychlorierte Verbindungen

Hierzu wurden die gemessenen Werte aller quantitativ analysierten polychlorierten Spurenstoffe umgerechnet in molare Konzentrationen des enthaltenen Kohlenstoffs.

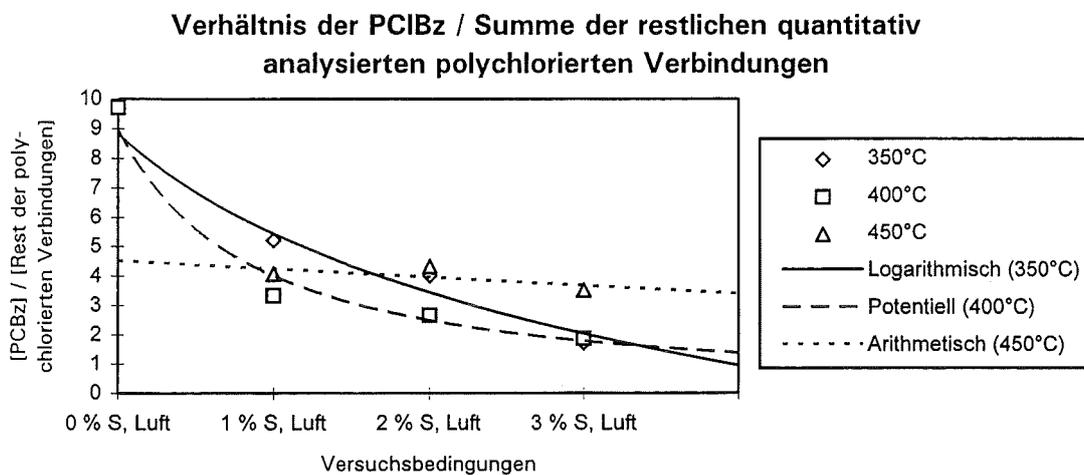


Abb. 40: Bildung polychlorierter Benzole (PCIBz) im Verhältnis zu den restlichen quantitativ gemessenen polychlorierten Verbindungen in Abhängigkeit vom Schwefelgehalt der Flugasche bei 350°C, 400°C und 450°C

Die Bildung polychlorierter Benzole (PCIBz) im Verhältnis zu den restlichen quantifizierten polychlorierten Verbindungen nimmt mit steigendem Schwefelgehalt sowie unter Inertgas ab. Die Verhältnisse sind in Abb. 40 (S. 79) graphisch dargestellt. Die Kurvenverläufe ergeben sich durch lineare sowie potentielle Regression. Offenbar verläuft bei zunehmendem Schwefelgehalt der Flugasche der Abbau des partikulären Kohlenstoffs der Flugasche (S. 120) zu polychlorierten Verbindungen unter schonenderen Bedingungen. Die Geschwindigkeitskonstante  $k_{7q}$  (S. 120) nimmt mit zunehmendem Schwefelgehalt immer mehr ab. Der Abbau der makromolekularen Struktur zu kleineren chlorierten Molekülen wird gebremst, gleichzeitig werden höhermolekulare Produkte verstärkt chloriert.

### 6.3.3.10 Verhältnis reine Aromaten / restliche Verbindungen

Der Einfluß von Schwefel auf die De-Novo-Synthese polychlorierter organischer Verbindungen wurde detaillierter untersucht. Hierzu wurden die Werte der quantifizierten polychlorierten Spurenstoffe umgerechnet in molare Konzentrationen des enthaltenen Kohlenstoffs. Nun wurde das Verhältnis aus den polychlorierten reinen aromatischen Verbindungen und allen anderen quantifizierten polychlorierten Verbindungen ermittelt. In der nun folgenden Abb. 41 sind die Ergebnisse graphisch dargestellt. Man kann sofort erkennen, daß zur Flugasche zudotierter

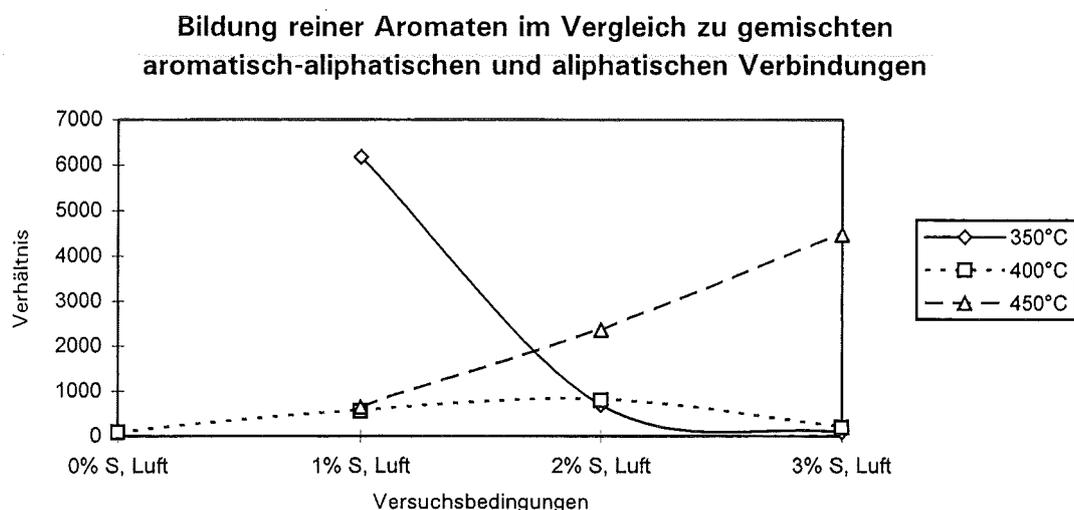


Abb. 41: Verhältnis der Summe der reinen aromatischen Verbindungen durch die Summe aus gemischt aromatisch-aliphatischen sowie aliphatischen Verbindungen in Abhängigkeit vom Schwefelgehalt der Flugasche

Schwefel einen entscheidenden Einfluß auf das Produktspektrum der De-Novo-Synthese polychlorierter Verbindungen haben muß.

Bei 350°C nimmt mit zunehmendem Schwefelgehalt der Flugasche der Anteil der aromatischen Verbindungen mit aliphatischem Rest plus der reinen aliphatischen Verbindungen von einem Verhältnis 1 : 6181 bis auf 1 : 87 sehr stark zu.

Im Gegensatz hierzu wird bei 450°C ein genau entgegengesetzter Sachverhalt festgestellt, und das Verhältnis sinkt von 1 : 642 bis auf 1 : 4482 ab.

Der Verlauf bei 400°C entspricht einer Überlagerung der Effekte bei 350° und 450°C. Zunächst erfolgt hier, in Analogie zu 450°C, bis zu einem zudotierten Schwefelgehalt der Flugasche von 2% eine Erhöhung des Anteils der reinen

Aromaten. Jedoch steigt das Verhältnis von 4 : 1 unter Inertgas nur bis auf 799 : 1 an. Danach ist ein Absinken bis auf 195 : 1 bei einem zudotierten Schwefelgehalt von 3% zu beobachten, was der allgemeinen Tendenz bei 350°C ähnlich ist.

### 6.3.3.11 Summenparameter quantifizierter polychlorierter Verbindungen

Die folgenden Untersuchungen wurden unter der Fragestellung durchgeführt, ob durch Zugabe von 1-3% elementarem Schwefel die Bildung der Gesamtheit der polychlorierten Verbindungen beeinflusst wird. Eine Reaktion polychlorierter radikalischer Crackprodukte mit dem elementarem Schwefel wurde vermutet. In diesem Zusammenhang wurde der Einfluß auf die Summenparameter des organisch gebundenen Kohlenstoffs, Chlors sowie Schwefels aller quantifizierten polychlorierten Verbindungen näher untersucht. Weiterhin war von Interesse, ob auch unter Inertgas eine Mobilisierung von polychlorierten organischen Molekülen aus der makromolekularen Kohlestruktur möglich ist.

#### 6.3.3.11.1 Organisch gebundener Kohlenstoff ( $C_{Cl-V_q}$ )

Dazu wurden die Konzentrationen aller quantitativ gemessenen polychlorierten Verbindungen umgerechnet, auf  $\mu\text{mol}$  organisch gebundenen Kohlenstoff pro mol Restkohlenstoff ( $C_0$ ) der Flugasche. In Abb. 42 (S. 81) sind die gemessenen

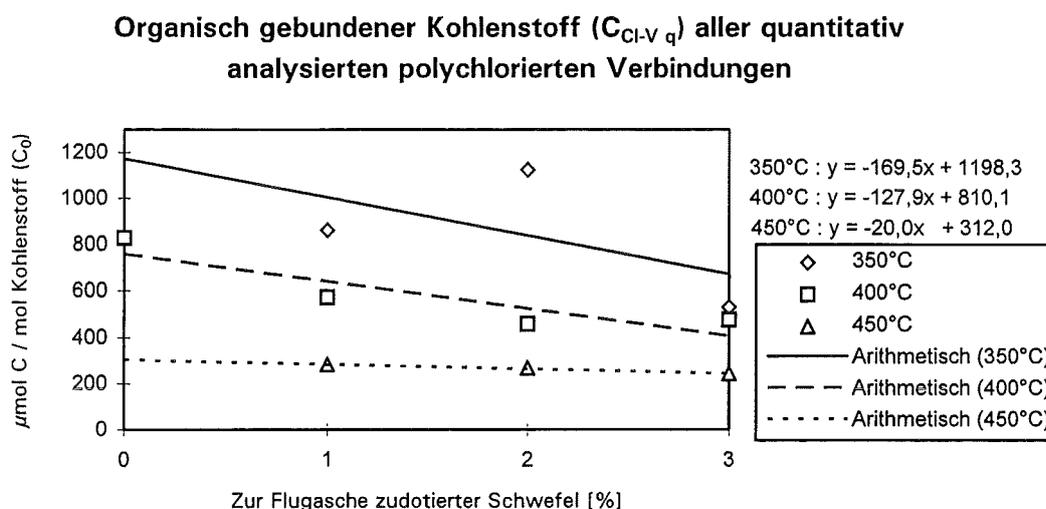


Abb. 42: Organisch gebundener Kohlenstoff ( $C_{Cl-V_q}$ ) aller quantitativ gemessenen polychlorierten Verbindungen in Abhängigkeit vom Schwefelgehalt der Flugasche (2 h Reaktionszeit)

Konzentrationen nach 120 min. Versuchsdauer dargestellt. Durch lineare Regression konnten die Geradengleichungen erhalten werden. Man kann erkennen, daß mit zunehmendem Schwefelgehalt der Flugasche immer weniger der quantifizierten polychlorierten Verbindungen gebildet werden. Der Grad dieser Reduktion, ist bei 350°C am höchsten und bei 450°C kaum noch vorhanden. Bei 350°C ist die schlechteste Übereinstimmung der Meßwerte mit der Regressionsgeraden zu finden. Entweder ist hier keine lineare Abnahme vorhanden oder der Meßfehler ist relativ hoch, was aufgrund der verwendeten Analysentechnik nicht unwahrscheinlich ist.

### 6.3.3.11.2 Organisch gebundenes Chlor ( $Cl_{Cl-V q}$ )

Der Einfluß von Schwefel sowie Inertgas auf die Bildung des organisch gebundenen Chlors der quantitativ analysierten polychlorierten Verbindungen wurde untersucht. Hierzu mußten die Konzentrationen aller quantitativ gemessenen polychlorierten Verbindungen umgerechnet werden auf  $\mu\text{mol}$  Chlor pro mol Kohlenstoff ( $C_0$ ). Die Ergebnisse sind in Abb. 43 dargestellt. Die Geradengleichungen ergaben sich durch lineare Regression der Meßwerte. Analog dem organisch gebundenen Kohlenstoff ( $C_{Cl-V q}$ ), S. 81, wird bei zunehmendem Schwefelgehalt weniger an organisch gebundenem Chlor ( $Cl_{Cl-V q}$ ) der quantitativ analysierten polychlorierten Verbindungen gebildet.

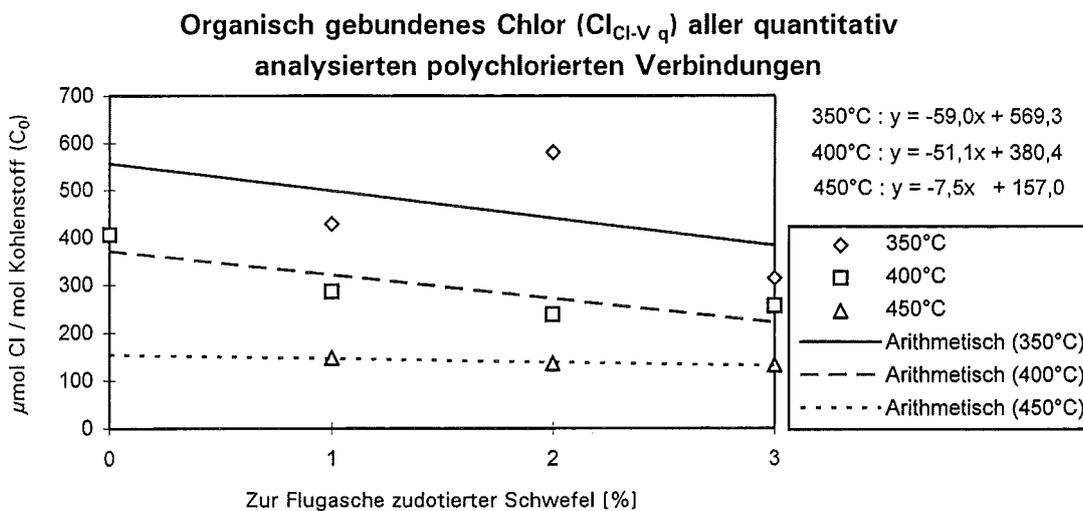


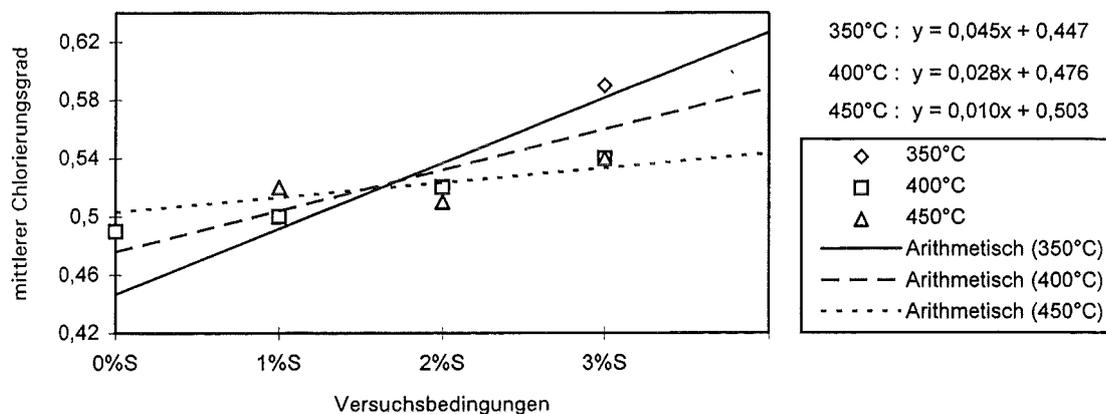
Abb. 43: Organisch gebundenes Chlor ( $Cl_{Cl-V q}$ ) aller quantitativ gemessenen polychlorierten Verbindungen in Abhängigkeit vom Schwefelgehalt der Flugasche (2 h Reaktionszeit)

**Tabelle 23:** Mittlerer Chlorierungsgrad der quantitativ gemessenen polychlorierten Verbindungen ( $Cl_{Cl-V,q}$ ) / ( $C_{Cl-V,q}$ ) bei verschiedenen Versuchsbedingungen

Versuchsbedingungen	350°C	400°C	450°C
0% Schwefel, Luft	-	0,49	-
1% Schwefel, Luft	0,50	0,50	0,52
2% Schwefel, Luft	0,52	0,52	0,51
3% Schwefel, Luft	0,59	0,54	0,54
0% Schwefel, Helium	-	0,61	-

Durch Bildung des Quotienten  $(Cl_{Cl-V,q}) / (C_{Cl-V,q})$  erhält man den mittleren Chlorierungsgrad, der in Abb. 44 (S. 83) dargestellt ist. Durch eine lineare Regression der Meßwerte ergaben sich die Geradengleichungen. Mit steigendem Schwefelgehalt der Flugasche sowie unter Inertgas werden immer weniger der quantifizierten polychlorierten Verbindungen gebildet. Gleichzeitig steigt der Chlorierungsgrad dieser Verbindungen an.

**Mittlerer Chlorierungsgrad der quantitativ analysierten polychlorierten Verbindungen in Abhängigkeit vom Schwefelgehalt**



**Abb. 44:** Mittlerer Chlorierungsgrad der quantitativ gemessenen polychlorierten Verbindungen in Abhängigkeit vom Schwefelgehalt der Flugasche nach 2 Stunden Versuchsdauer

Man kann erkennen, daß diese Steigerung des Chlorierungsgrades unter den verschiedenen Versuchsbedingungen bei 350° am stärksten ausgeprägt ist. Bei Flugasche ohne oder mit 1% zudosiertem Schwefel steigt der Chlorierungsgrad von 350°C bis 450°C an. Durch zunehmende Reaktionen niedrigchlorierter Produkte zu nicht quantifizierten niedermolekularen oder polymeren Folgeprodukten

steigt der mittlere Chlorierungsgrad der verbleibenden Verbindungen an. Ab 3% Schwefelgehalt oder unter Inertgas ist es genau umgekehrt, denn bei Temperaturerhöhung von 350°C bis 450°C sinkt der mittlere Chlorierungsgrad ab.

Folgende Erklärungen können für dieses Verhalten diskutiert werden:

- Zunächst wird der Abbau der Modifikation b der makromolekularen Kohlestruktur (S. 89) durch Zugabe von Schwefel oder unter Inertgas verlangsamt (S. 138). Die Lebensdauer der obersten Schicht des Makromoleküls wird größer.
- Damit verbunden ist eine stärkere mittlere Chlorierung der Oberfläche dieser Kohlestruktur, womit dann beim folgenden Abbau Produkte mit höherem Chlorierungsgrad gebildet werden. Die Konzentration dieser Abbauprodukte ist bei 350°C am höchsten, da auch das Chlorierungspotential der Flugasche bei 350°C (S. 127/128) maximal ist.

### 6.3.3.11.3 Organisch gebundener Schwefel ( $S_{Cl-V q}$ )

Die Konzentration an organisch gebundenem Schwefel aller quantitativ gemessenen polychlorierten Verbindungen ( $S_{Cl-V q}$ ) steigt wie erwartet mit zunehmendem Schwefelanteil der Flugasche an. Die lineare Regression der Meßwerte ist in der folgenden Abb. 45 dargestellt.

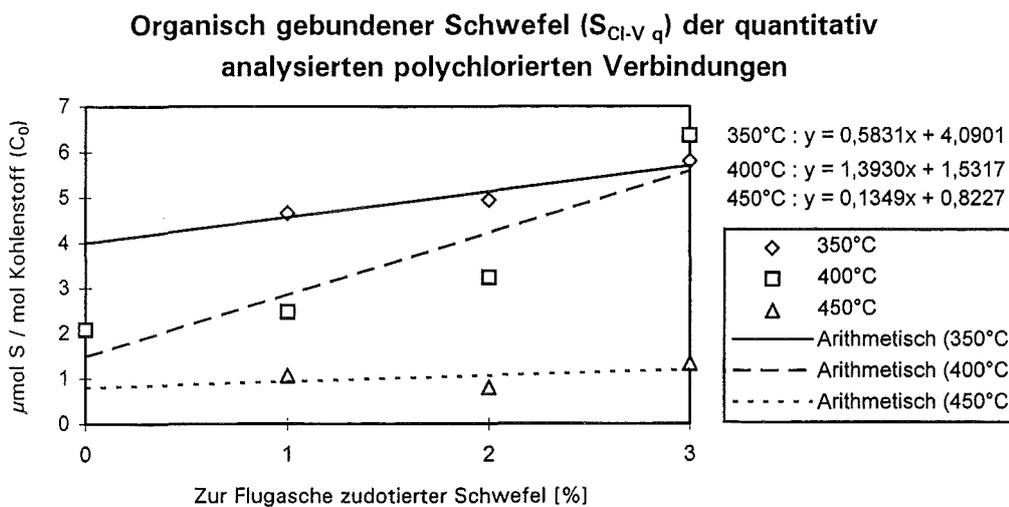


Abb. 45: Konzentrationen des organisch gebundenen Schwefels ( $S_{Cl-V q}$ ) aller quantitativ gemessenen polychlorierten Verbindungen in Abhängigkeit vom Schwefelgehalt der Flugasche (2 h Reaktionszeit)

Die Zunahme der Bildung organisch gebundenen Schwefels ist bei 400°C am stärksten. Offensichtlich ist hier die Konzentration höhermolekularer chlorierter Einheiten am größten, die zu kleineren radikalischen Bruchstücken gecrackt werden. Diese reagieren dann mit dem Schwefel zu relativ stabilen Produkten, welche entweichen. Ein weiteres Indiz für diese Vermutung wäre das Maximum der Geschwindigkeitskonstanten  $k_5$  bei 400°C (S. 98). Das Ausmaß der Folgereaktionen wie C-C-Bindungsspaltungen oder Umlagerungen von Verbindungen des Typs  $C_{Cl-V_2}$  zu denen des Typs  $C_{Cl-V_1}$  ist bei 400°C am größten. Bei 450°C ist die Abbaurrate zu nicht quantifizierten Folgeprodukten am kleinsten, was man an der Geschwindigkeitskonstanten  $k_6$  (S. 98) erkennen kann.

#### 6.3.3.12 Ergebnisse der Schwefelabhängigkeit

Die durch Flugasche katalysierte heterogene, vermutlich diffusionskontrollierte Abbaureaktion der Modifikation a des partikulären Restkohlenstoffs der Flugasche (S. 90) zu Kohlendioxid wird durch Zudosieren von bis zu 3% Schwefel nicht beeinflusst.

Nach der thermischen Behandlung der Flugasche ergaben sich jedoch bei zunehmender Schwefeldotierung höhere Restkohlenstoffgehalte. Infolgedessen muß die zweite Reaktion zu Kohlendioxid mit der Geschwindigkeitskonstanten  $k_2$  (Abb. 46, S. 89) weiter verlangsamt werden. Unter dieser Annahme ergeben sich für  $k_2$  mit zunehmendem Schwefelgehalt der Flugasche kleinere Werte (S. 139).

Als weiteres Ergebnis nimmt mit zunehmendem Schwefelgehalt der Flugasche die Konzentration des organisch gebundenen Kohlenstoffs und Chlors aller quantifizierten polychlorierten Verbindungen (Abb. 42 + 43, S. 81 + 82), und somit die Geschwindigkeitskonstante  $k_{7q}$  (S. 122/141) ab, wobei der Effekt bei 350°C am stärksten, bei 450°C kaum noch zu beobachten ist.

Parallel hierzu nimmt der mittlere Chlorierungsgrad aller quantifizierten polychlorierten Verbindungen mit zunehmendem Schwefelgehalt der Flugasche zu, wobei die Zunahme bei 350°C am stärksten, bei 450°C am wenigsten ausgeprägt ist (Abb. 44, S. 83).

Auch nimmt, wie erwartet, die Konzentration des organisch gebundenen Schwefels zu, wobei die größte Steigerung bei 400°C vorhanden ist (Abb. 45, S. 84).

---

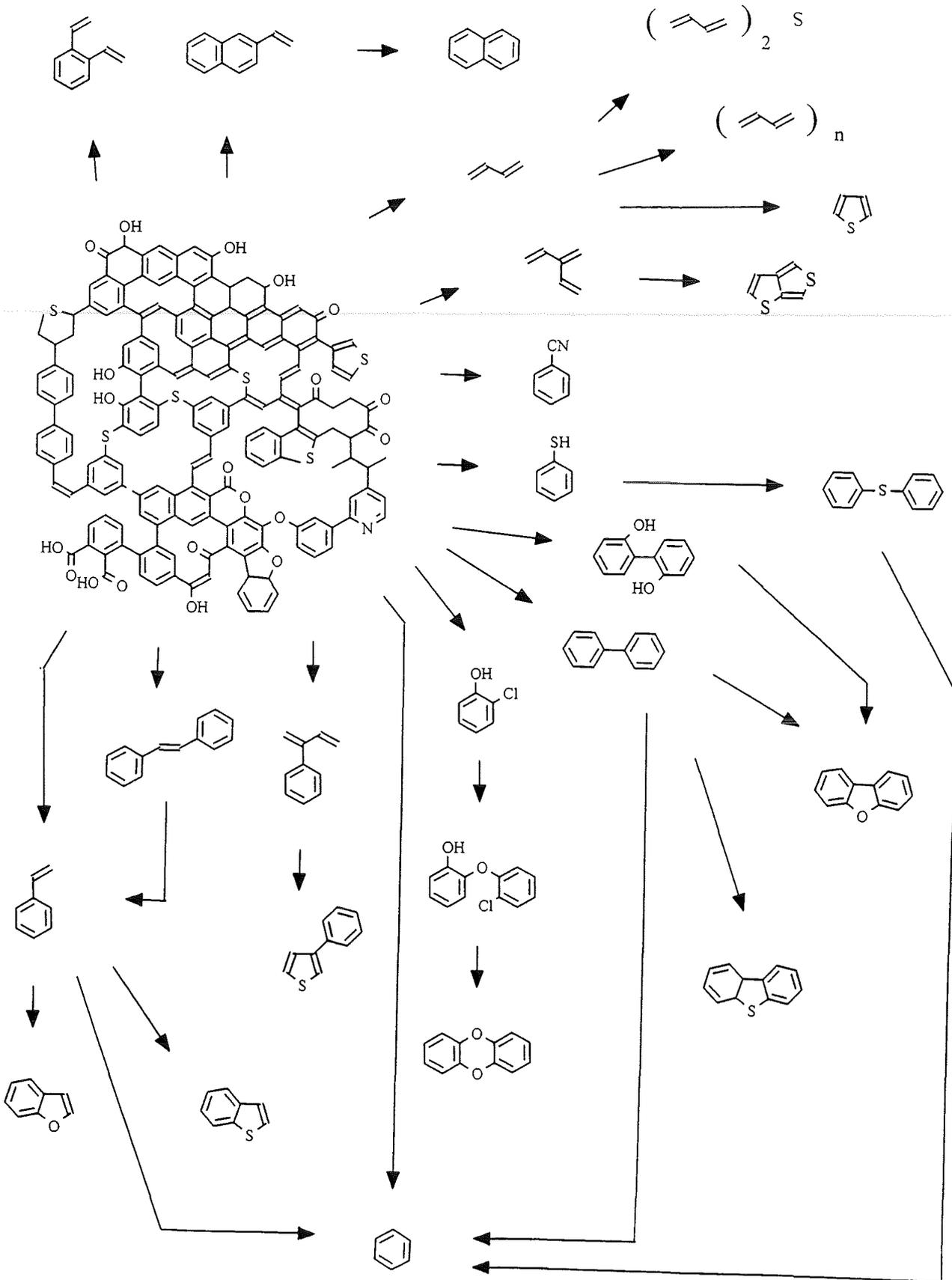
Bei den einzelnen Verbindungsklassen nehmen die polychlorierten Benzole (PCIBz) eine Sonderstellung ein. Mit zunehmendem Schwefelgehalt der Flugasche wird die Summe aller PCIBz kleiner (Abb 34, S. 68). Anhand der Tabelle 17 (S. 61) und der Abb. 40 (S. 79) kann man auch erkennen, daß der prozentuale Anteil der polychlorierten Benzole (PCIBz) an sämtlichen quantifizierten polychlorierten Verbindungen mit zunehmendem Schwefelgehalt der Flugasche ebenfalls abnimmt.

Entgegen der allgemeinen Erwartung wird jedoch für die Summe der polychlorierten Dibenzodioxine (PCDD) ein relativ starker Anstieg beobachtet. Demgegenüber ist für die Summe aller polychlorierten Dibenzofurane (PCDF) kein eindeutiger Trend festzustellen. Bildet man den Quotienten PCDD/PCDF (Abb. 39, S. 78), so kann man feststellen, daß mit zunehmendem Schwefelgehalt der Flugasche die PCDD bevorzugter gebildet werden als die PCDF.

Wie vorausgesagt, werden bei zunehmendem Schwefelgehalt der Flugasche zwischen 350° und 450°C auch verstärkt die polychlorierten Benzo- sowie Dibenzothiophene (PCBT, PCDBT) gebildet. Über den Einfluß auf die Bildung der weiteren chlorierten Schwefelverbindungen sowie sonstiger chlorierter Verbindungen kann zwischen 350° und 450°C keine allgemeingültige Aussage getroffen werden. Dazu sind die Strukturen und Bildungswege dieser Produkte zu unterschiedlich, und eine differenzierte Beschreibung der Effekte erfolgte auf den Seiten 71 und 74.

Allgemein nimmt jedoch bei 350°C der Anteil der meist total chlorierten gemischt aliphatisch-aromatischen Verbindungen an sämtlichen quantitativ analysierten polychlorierten Verbindungen bei höheren Schwefelgehalten der Flugasche zu. Demgegenüber wird bei 450°C eine deutliche Abnahme beobachtet, und bei 400°C liegt ein Übergangszustand beider Effekte vor.

6.3.4 Diskussion der Bildungswege



Unter der De-Novo-Synthese versteht man die Neubildung polychlorierter organischer Verbindungen als Nebenprodukte des metallkatalysierten Abbaus von partikulärem Restkohlenstoff auf Flugasche nach einer erneuten thermischen Behandlung. In der makromolekularen Struktur dieser Kohle sind wesentliche aromatische Strukturen vorgebildet. Ab 300°-350°C beginnt nun durch eine heterogen katalysierte Gas-Feststoffreaktion eine oxidative Crackung der Kohle, und in Spuren werden eine Vielzahl bevorzugt aromatischer Bruchstücke freigesetzt, wobei durch Chlorierung eine erhebliche Stabilisierung erreicht wird.

Insgesamt besitzt die Flugasche unter Sauerstoffatmosphäre bei 350° bis 400°C ein erhebliches Chlorierungspotential, da beispielsweise vom Dibenzothiophen alle Chlorierungsstufen gebildet werden. Das Chlor stammt hierbei aus anorganischen Chloriden, wobei vermutet wird, daß Kupferchlorid<sup>[36]</sup> als Chlorüberträger fungiert. Von allen quantifizierten Spurenstoffen sind die polychlorierten Benzole die mit Abstand am meisten gebildete Verbindungsklasse. Aufgrund der bisherigen Ergebnisse wird angenommen, daß die Bildung der PCDD und PCDF nicht aus den selben Vorläufersubstanzen erfolgen kann. Während für die Bildung der PCDD vorwiegend Chlorphenole in Frage kommen, kann bei den PCDF vermutet werden, daß ortho-hydroxy-Biphenyle eine entscheidende Rolle spielen. Wahrscheinlich werden entweder aus chlorierten Thiophenolen oder der Reaktion polychlorierter Biphenyle mit Schwefel vor allem höherchlorierte Bisphenylsulfide gebildet.

Ab 400° bis 450°C beginnt auch unter Inertgas eine leichte Pyrolyse der Kohle, wobei wenig chlorierte aliphatische Strukturen gebildet werden. Weiterhin kann man feststellen, daß vermutlich erst durch eine vollständige Chlorierung bestimmte Strukturen, wie Styrole, Vinyl-Aromaten, Phenylbutadiene oder Polyene, so stabilisiert werden können, daß durch GC/MS und GC/AES eine Identifikation und Quantifizierung dieser Spurenverbindungen möglich wird. Normalerweise ist die Lebensdauer solcher primärer Crackprodukte zwischen 350°C und 450°C nicht sehr hoch. Diese können auch durch Reaktion mit Schwefel zu stabileren Verbindungen abgefangen werden. Benzothiophene werden vermutlich aus polychlorierten Styrolen und Phenylthiophene aus Phenylbutadienen gebildet. Polychlorierte Butadienylradikale reagieren je nach Versuchsbedingungen bevorzugt zu Polyenen, Thioethern oder Thiophenen. Für die Bildung der Thienothiophene wird vermutet, daß eine Reaktion polychlorierter Vinylbutadiene mit Schwefel in Frage kommt. Wird nun auf der heißen Oberfläche der Flugasche das Kohlenstoffgerüst primär gebildeter höhersiedender Verbindungen gecrackt, dann erfolgt bevorzugt eine Reaktion zu polychlorierten Benzolen.

## 7 Mathematische Modellierung der Ergebnisse

### 7.1 Kohlenstoffoxidation

Der in Abhängigkeit der Temperatur unterschiedliche kinetische Verlauf der Oxidation des partikulären Restkohlenstoffs von Flugasche (Abb. 23, S. 45) soll nun durch ein geeignetes mathematisches Modell dargestellt werden.

#### 7.1.1 Kinetisches Modell

In Abb. 46 wird nun der Versuch unternommen, den überwiegenden Abbau des Kohlenstoffs zu Kohlendioxid als Summe zweier paralleler Reaktionen darzustellen. Diese sollen mathematisch beschrieben und diskutiert werden.

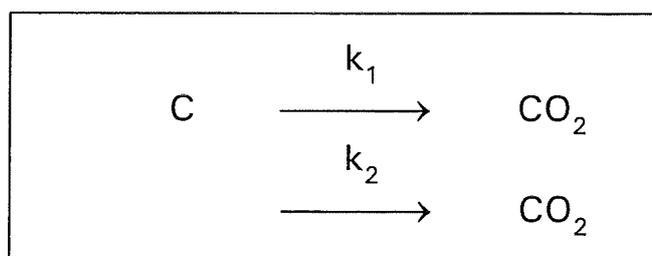


Abb. 46 : Reaktionsschema zum Kohlenstoffabbau

Nach L. Stieglitz<sup>[32]</sup> kann der Verlauf der Kohlenstoffoxidation in guter Näherung durch folgende Differentialgleichung beschrieben werden:

$$\frac{d[\text{C}]}{dt} = -k_1 \cdot [\text{C}^*] - k_2 \cdot [\text{C}^{**}]$$

$$\begin{array}{l}
 [\text{C}_0] = [\text{C}_0^*] + [\text{C}_0^{**}] \\
 [\text{C}_0^*] = a \cdot [\text{C}_0] \quad ; \quad [\text{C}_0^{**}] = b \cdot [\text{C}_0]
 \end{array}$$

Die Konstanten  $a$  und  $b$  entsprechen den Bruchteilen der Anfangskonzentration des Kohlenstoffs, die aufgrund zweier unterschiedlicher Mechanismen überwiegend zum Kohlendioxid abgebaut werden. Nach Versuchen zwischen  $300^\circ$  und  $550^\circ\text{C}$  wird beobachtet, daß für die Gesamtreaktion die Konzentration des verbleibenden - nicht reaktionsfähigen - Kohlenstoffs unterschiedlich ist. Dieser Sachverhalt soll nun mathematisch detaillierter beschrieben werden.

Die Konzentration des Restkohlenstoffs ergibt sich nach Integration als Summe zweier Reaktionen erster Ordnung :

$$[C] = [C_0] \cdot \left( a \cdot e^{-k_1 \cdot t} + b \cdot e^{-k_2 \cdot t} \right)$$

$$a + b = 1$$

Die Konzentration des Kohlendioxids kann durch folgende Differentialgleichung beschrieben werden :

$$\frac{d[CO_2]}{dt} = k_1 \cdot [C^*] + k_2 \cdot [C^{**}]$$

$$= k_1 \left( a \cdot [C_0] \cdot e^{-k_1 \cdot t} \right) + k_2 \left( b \cdot [C_0] \cdot e^{-k_2 \cdot t} \right)$$

Nach Integration wird die Bildung von Kohlendioxid beschrieben durch die Gleichung :

$$[CO_2] = [C_0] \cdot a \cdot \left( 1 - e^{-k_1 \cdot t} \right) + [C_0] \cdot b \cdot \left( 1 - e^{-k_2 \cdot t} \right)$$

Nun sollte die Kohlenstoffoxidation mathematisch so beschrieben werden, daß eine numerische Berechnung der Konzentrationsverläufe des Kohlendioxids und der organischen Verbindungen ( $C_V$ ) möglich ist. Dazu wurde eine parametrische Optimierung des Reaktionsmodells zur Beschreibung der Zeitabhängigkeit des Kohlenstoffabbaus durchgeführt. Als Hauptbedingung dieses Verfahrens gilt :

$$\frac{\sum_{i=1}^n [(C_t \text{ Modell}) - (C_t \text{ Meßwert})]^2}{n(n-1)} = X \quad ; \quad X^{0,5} = \text{Minimum}$$

**Tabelle 24:** Konzentrationen [%] des Restkohlenstoffs ( $C_t$ ) der Flugasche in Abhängigkeit von der Temperatur und der Reaktionszeit [Gasfluß 50 ml/min.; 30,8 mg/l  $H_2O$  ; 1% Schwefel zudosiert ]

Zeit [min.]	350°C		400°C		450°C	
	Meßwert	kinet. Modell	Meßwert	kinet. Modell	Meßwert	kinet. Modell
0	4,26	4,26	4,26	4,26	4,26	4,26
30	2,18	2,19	1,65	1,64	1,45	1,44
60	1,82	1,77	1,05	1,05	0,70	0,72
120	1,41	1,44	0,70	0,71	0,30	0,36
240	1,00	0,99	0,41	0,39	0,21	0,15

Anhand der Daten aus Tabelle 24 wird deutlich, daß eine gute Übereinstimmung des Reaktionsmodells mit den experimentellen Werten gegeben ist. Als Ergebnis der Optimierung konnten folgende Parameter ermittelt werden :

Parameter	350°C	400°C	450°C
a	0,51	0,70	0,80
b	0,49	0,30	0,20
$k_1$	0,067	0,057	0,050
$k_2$	0,0031	0,0048	0,0073

Damit kann der Konzentrationsverlauf für die Bildung von Kohlendioxid vollständig dargestellt werden. Abb. 48 (S. 94) zeigt, daß bei 350°-450°C die schnelle erste Reaktion zum Kohlendioxid nach 60 min. im wesentlichen abgeschlossen ist. Experimentell kann man nach Beginn der Kohlenstoffoxidation bei etwa 300°C eine schnelle, stark exotherme Reaktion beobachten, die etwa 15-45 min. lang anhält und dann abklingt, wobei hauptsächlich Kohlendioxid gebildet wird. Offenbar kommt die Reaktion nach etwa 60-90 min. zum Stillstand, weil entweder der Katalysator <sup>[33]</sup> zerstört wird oder eine andere Modifikation des Kohlenstoffs vorliegt mit anderer Oberflächenbeschaffenheit, deren Oxidation langsamer verläuft. Vieles spricht für die letztere Variante, da bei erneuter Zugabe von Aktivkohle ähnlicher Struktur derselbe Effekt wieder auftritt. Der jetzt noch vorhandene Restkohlenstoff wird dann durch eine vergleichsweise langsame Reaktion ebenfalls überwiegend zu Kohlendioxid abgebaut. Demnach sollte diese Umsetzung auf einem anderen Reaktionsmechanismus beruhen.

Die Geschwindigkeitskonstante  $k_1$  für die schnelle Bildung von Kohlendioxid nimmt von 350°C bis 450°C um 25% ab, während die langsamere Reaktion ( $k_2$ )

um 135% schneller wird. Beide Reaktionen müssen sich in ihrer Aktivierungsenergie deutlich voneinander unterscheiden.

Nach Ergebnissen früherer Untersuchungen <sup>[33]</sup> muß die Oxidation von Kohlenstoff zu Kohlendioxid auf Flugasche durch eine metallkatalysierte heterogene Reaktion erfolgen. Die Reaktionspartner liegen hierbei zunächst in verschiedenen Phasen vor. Da der Sauerstoff bevorzugt an den aktiven Zentren (Störstellen) der Kohleoberfläche adsorbiert wird, muß auch genügend Katalysator dorthin diffundieren, damit die eigentliche chemische Reaktion dort beginnen kann. Während der Reaktion muß dann gebildetes Kohlendioxid desorbiert, neuer Sauerstoff wieder adsorbiert werden und der Katalysator weiterdiffundieren. Deshalb sollten Transportprobleme bei der Geschwindigkeit der gesamten heterogen katalysierten Reaktion eine wichtige Rolle spielen. Die Geschwindigkeitskonstante  $k_1$  kann viel größer sein als bei der nicht katalysierten Reaktion zwischen fester und gasförmiger Phase, weil die notwendige Aktivierungsenergie kleiner ist. Adsorptionsvorgänge benötigen in der Regel nur eine sehr kleine Aktivierungsenergie. Jedoch wird die ermittelte Geschwindigkeitskonstante  $k_1$  im wesentlichen durch die Adsorptions- und Diffusionsvorgänge der Reaktanden bestimmt, die in der Regel langsamer ablaufen als die eigentliche chemische Reaktion am Katalysator.

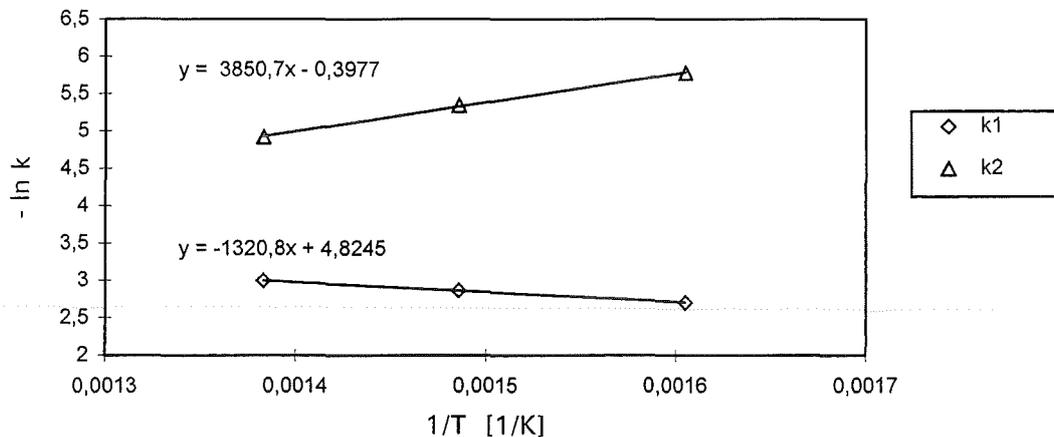
Laine, Vastola und Walker <sup>[34]</sup> haben bei Messungen der aktiven Oberfläche von Kohlenstoff festgestellt, daß die Adsorption von Sauerstoff bei 300°C ein Maximum erreicht. Damit kann vermutet werden, daß keine thermodynamische, sondern eine diffusionskontrollierte (kinetisch kontrollierte) Reaktion vorliegt. Da die Parameter dieser Transportphänomene, genauso wie Geschwindigkeitskonstanten, temperatur- aber auch druckabhängig sind, ist es möglich, daß für die Temperaturabhängigkeit der Gesamtreaktion  $k_1$  nicht immer die folgende Arrhenius-Gleichung gilt :

$$k = A \cdot e^{-E_a / R \cdot T}$$

$$-\ln k = -\ln A + E_a / R \cdot T$$

Für das vorgestellte kinetische Modell zweier paralleler Abbaureaktionen des Restkohlenstoffs der Flugasche mit  $k_1$  und  $k_2$  erhält man jedoch als Funktion von

In  $k$  gegen  $1/T$  (Abb. 47) in guter Näherung zwei Geraden mit den Steigungen  $E_a/R$ , womit die Aktivierungsenergien ( $E_a$ ) sowie die präexponentiellen Faktoren ( $A$ ) berechnet werden können :



$A_1 = 0,008$	$E_{a1} = -10,98 \text{ KJ/mol}$	$A_2 = 1,488$	$E_{a2} = 32,01 \text{ KJ/mol}$
---------------	----------------------------------	---------------	---------------------------------

Abb. 47: Ermittlung der Arrhenius-Parameter

Aus Abb. 48, S. 94, kann man entnehmen, daß bei Temperaturerhöhung von  $350^\circ$  auf  $450^\circ\text{C}$  ein größerer Anteil des partikulären Kohlenstoffs durch die schnelle Reaktion  $k_1$  überwiegend zu Kohlendioxid abgebaut wird, obwohl  $k_1$  um 25% kleiner wird. Es könnte sein, daß in Abhängigkeit von Temperatur und Verweilzeit der Kohlenstoff der Flugasche von Modifikation b in a konvertiert wird, die dann nach demselben katalytischen Mechanismus abgebaut werden kann.

Gleichzeitig gewinnt die langsamere Reaktion  $k_2$  (S. 89) von  $350^\circ$ - $450^\circ\text{C}$  an Bedeutung, was an der Geschwindigkeitskonstanten  $k_2$  zu erkennen ist. Es wird vermutet, daß hierbei eine nach einem anderen katalytischen Mechanismus ablaufende, jedoch thermodynamisch kontrollierte Abbaureaktion der Kohle ab  $400$ - $450^\circ\text{C}$  beginnt. Als Katalysator könnten Chloridionen wirken, da Versuche von Aktivkohle mit Natriumchlorid <sup>[33]</sup> eine Erniedrigung der Umsetzungstemperatur von  $550^\circ\text{C}$  für reine Aktivkohle auf  $475^\circ\text{C}$  ergaben. Als Katalysatoren könnten auch  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  in Frage kommen, welche bei der Crackung von Erdöldestillationsrückständen in der Dampfphase bei  $500^\circ\text{C}$  und 1 bis 3 bar verwendet werden. Versuche mit Aktivkohle und Florisil als Modellsubstanz für Silikate <sup>[33]</sup> ergaben jedoch keine Erniedrigung der Umsetzungstemperatur der reinen Aktivkohle bei  $550^\circ\text{C}$ .

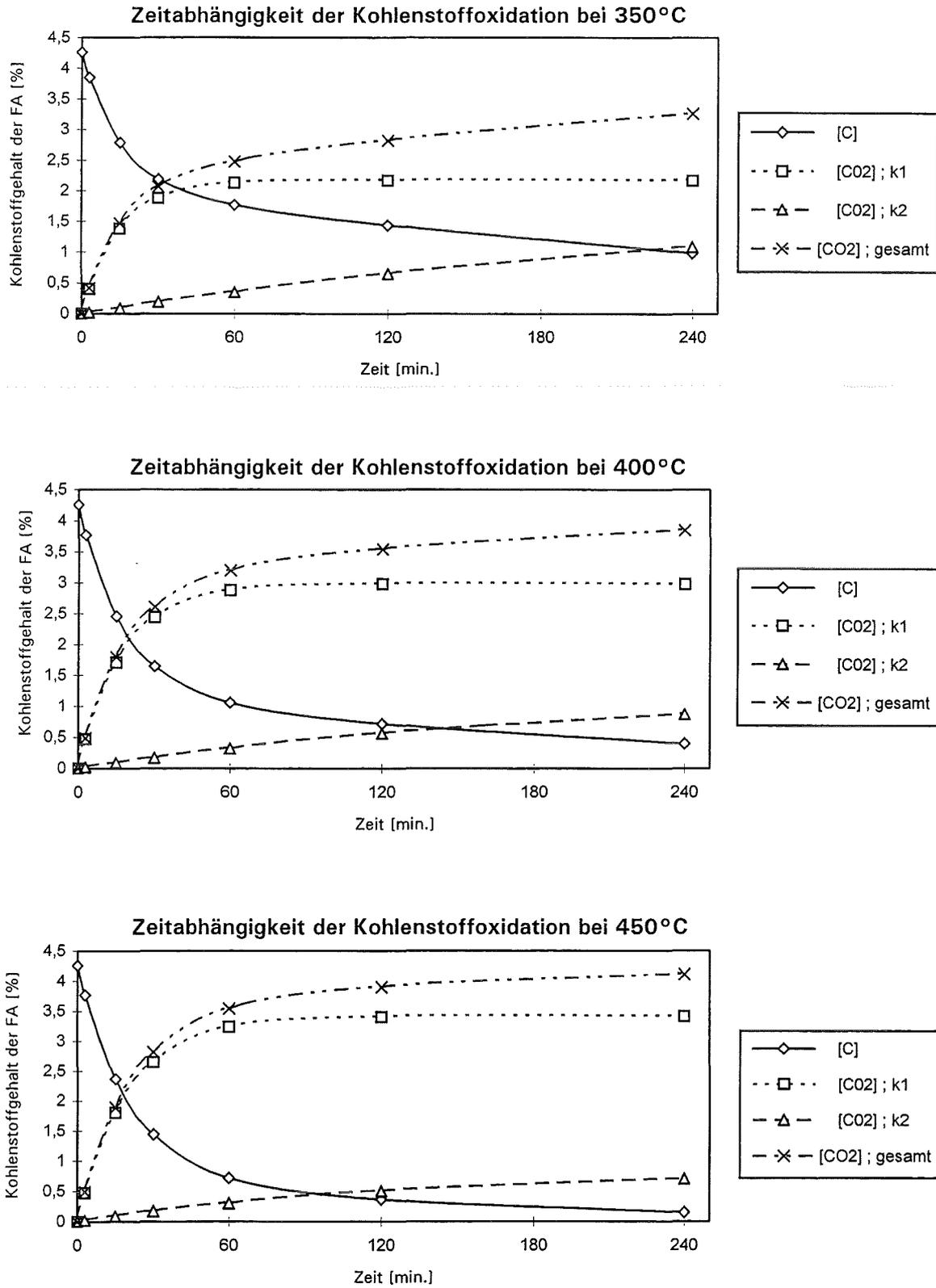


Abb. 48: Zeitabhängigkeit der Kohlenstoffoxidation bei 350°, 400° und 450°C

## 7.2 De-Novo-Synthese polychlorierter Spurenstoffe

Im folgenden soll nun der Verlauf der gemessenen kinetischen Daten der Bildung polychlorierter Spurenstoffe mathematisch beschrieben werden. Nach der De-Novo-Synthese erfolgt bei der thermischen Behandlung von Flugasche die Neubildung von organischen Verbindungsklassen aus dem noch enthaltenen partikulären Restkohlenstoff. Deshalb baut das gesamte Modell grundlegend auf der Kinetik des Kohlenstoffabbaus (S. 94) auf.

### 7.2.1 Kinetisches Modell

Um den Konzentrationsverlauf aller quantifizierten polychlorierten Verbindungen zu beschreiben, muß das bisherige Reaktionsmodell (S. 89) verfeinert werden. In Abhängigkeit der Reaktionszeit wird auch die Bildung polychlorierter Spurenstoffe berücksichtigt, die bisher vernachlässigt werden konnten. Dabei wird pragmatisch unterschieden zwischen zwei Typen von Verbindungsklassen. Die Verbindungen vom Typ  $C_{Cl-V1}$  können zusätzlich aus potentiell schon produzierten Verbindungen  $C_{Cl-V2}$  gebildet werden. Dies könnte durch Chlorierung, Crackung chlorierter höhermolekularer Einheiten zu kleineren Bruchstücken mit anschließender Umlagerung oder Reaktion mit Schwefel erfolgen. Folgereaktionen der Verbindungen vom Typ  $C_{Cl-V1}$  können vernachlässigt werden, da sie aufgrund ihrer Flüchtigkeit dem System entzogen und somit geschützt werden.

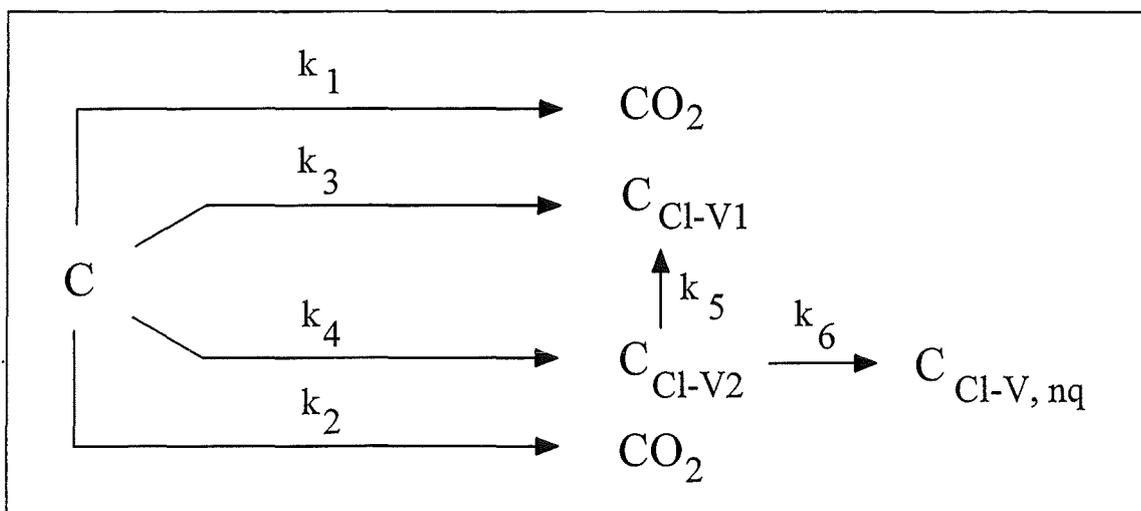


Abb. 49: Reaktionsschema zur Bildung polychlorierter Verbindungen unter Berücksichtigung von Folgereaktionen.

Die Verbindungen vom Typ  $C_{Cl-V2}$  gehen Folgereaktionen ein. Sie werden chloriert, oxidiert, gecrackt oder sie polymerisieren, wobei ein Teil zu Verbindungen vom Typ  $C_{Cl-V1}$  weiterreagiert, ein anderer reagiert zu nicht quantifizierten chlorierten Verbindungen  $C_{Cl-V\ nq}$ . Je nachdem, ob die zusätzliche Bildung aus Vorläuferverbindungen oder eine Konzentrationsabnahme durch Folgereaktionen überwiegt, erfolgt die Zuordnung aller quantifizierten Verbindungen zum Typ  $C_{Cl-V1}$  oder  $C_{Cl-V2}$ . Damit das kinetische Modell der Abb. 49 mathematisch beschrieben werden kann, müssen die Konzentrationen aller quantifizierten Verbindungen umgerechnet werden auf nmol organisch gebundenen Kohlenstoff. Für den Konzentrationsverlauf einer Verbindung  $i$  vom Typ  $C_{Cl-V2}$  ergibt sich somit folgende Differentialgleichung:

$$\frac{d[C_{Cl-V2i}]}{dt} = k_{4i} \cdot [C] - (k_{5i} + k_{6i}) \cdot [C_{Cl-V2i}]$$

Nach Lösung dieser linearen Differentialgleichung erster Ordnung, mit Hilfe der Lagrangeschen Methode der Variation der Konstanten <sup>[35]</sup> und Integration ergibt sich folgende Gleichung:

$$[C_{Cl-V2i}] = \frac{k_{4i} \cdot a \cdot [C_0]}{k_1 - (k_{5i} + k_{6i})} \left( e^{-(k_{5i} + k_{6i}) \cdot t} - e^{-k_1 \cdot t} \right) + \frac{k_{4i} \cdot b \cdot [C_0]}{k_2 - (k_{5i} + k_{6i})} \left( e^{-(k_{5i} + k_{6i}) \cdot t} - e^{-k_2 \cdot t} \right)$$

Die Summe aller Konzentrationen der Verbindungen  $i$  vom Typ  $C_{Cl-V2}$  ergibt die Gesamtkonzentration  $[C_{Cl-V2}]$ .

Für den zeitlichen Verlauf der Konzentration einer Verbindung i vom Typ  $C_{Cl-V1}$  gilt analog:

$$\frac{d [C_{Cl-V1i}]}{dt} = k_{3i} \cdot [C] + k_{5i} \cdot [C_{Cl-V2}]$$

Durch Einsetzen des Wertes für  $[C_{Cl-V2}]$  sowie der Gleichung für  $[C]$  (S. 90) in die obige Gleichung und die Lösung dieser Differentialgleichung folgt nach Integration :

$$\begin{aligned} [C_{Cl-V1i}] = & \frac{k_{3i} \cdot a \cdot [C_0]}{k_1} \left( 1 - e^{-k_1 \cdot t} \right) + \frac{k_{3i} \cdot b \cdot [C_0]}{k_2} \left( 1 - e^{-k_2 \cdot t} \right) \\ & + \frac{k_{5i} \cdot k_4 \cdot a \cdot [C_0]}{(k_5 + k_6) \cdot k_1 - (k_5 + k_6)^2} \left( 1 - e^{-(k_5 + k_6) \cdot t} \right) \\ & - \frac{k_{5i} \cdot k_4 \cdot a \cdot [C_0]}{k_1^2 - (k_5 + k_6) \cdot k_1} \left( 1 - e^{-k_1 \cdot t} \right) \\ & + \frac{k_{5i} \cdot k_4 \cdot b \cdot [C_0]}{(k_5 + k_6) \cdot k_2 - (k_5 + k_6)^2} \left( 1 - e^{-(k_5 + k_6) \cdot t} \right) \\ & - \frac{k_{5i} \cdot k_4 \cdot b \cdot [C_0]}{k_2^2 - (k_5 + k_6) \cdot k_2} \left( 1 - e^{-k_2 \cdot t} \right) \end{aligned}$$

Zunächst wird der Konzentrationsverlauf jeder einzelnen Verbindungsklasse  $i$  vom Typ  $C_{Cl-V2}$  (S. 95) durch parametrische Optimierung der Bestimmungsgleichung (S. 96) bestimmt, womit die Geschwindigkeitskonstanten der Bildung  $k_{4i}$  sowie des Abbaus ( $k_{5i} + k_{6i}$ ) berechnet werden können. Aus der Summe der Konzentrationen der Verbindungen vom Typ  $C_{Cl-V2}$  kann dann  $k_4$  für deren Bildung sowie die Summe  $k_5 + k_6$  der Folgereaktionen berechnet werden.

Unter Kenntnis von  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $a$ ,  $b$ ,  $k_4$  sowie  $k_5 + k_6$ , kann nun der zeitliche Verlauf aller Verbindungen  $i$  vom Typ  $C_{Cl-V1}$  beschrieben werden, wobei sich wieder durch parametrische Optimierung der Gleichung auf S. 97 die Geschwindigkeitskonstanten der Bildung  $k_{3i}$  sowie  $k_{5i}$  berechnen lassen. Daraus kann dann  $k_3$  sowie  $k_5$  für die Gesamtheit der Bildung aller Verbindungen vom Typ  $C_{Cl-V1}$  ermittelt werden:

$$k_3 = \sum k_{3i} \quad ; \quad k_5 = \sum k_{5i}$$

Damit kann nun auch die Geschwindigkeitskonstante  $k_6$  der totalen Folgereaktion zu nicht quantifizierten Verbindungen ermittelt werden. Somit ergeben sich folgende Summenparameter:

Tabelle 25: Geschwindigkeitskonstanten des Reaktionsmodells (Abb. 49, S. 95)

Temp.	$k_3$	$k_4$	$k_5 + k_6$	$k_5$	$k_6$
350°C	<b>9,22</b> E-06	<b>8,67</b> E-06	<b>7,25</b> E-03	<b>0,12</b> E-03	<b>7,13</b> E-03
400°C	<b>14,18</b> E-06	<b>3,07</b> E-06	<b>4,65</b> E-03	<b>2,81</b> E-03	<b>1,85</b> E-03
450°C	<b>6,05</b> E-06	<b>3,18</b> E-06	<b>1,78</b> E-03	<b>1,67</b> E-03	<b>0,11</b> E-03

Von 350°C bis 450°C nimmt die Konstante  $k_4$  der Bildung von Verbindungen des Typs  $C_{Cl-V2}$  stark ab. Während diese bei 350°C noch annähernd so zahlreich als direkte Produkte des katalytischen Kohlenstoffabbaus gebildet werden wie Verbindungen vom Typ  $C_{Cl-V1}$ , verschiebt sich dann bei 400°C das Verhältnis deutlich zugunsten der letzteren Art. Die Verbindungen vom Typ  $C_{Cl-V2}$  tendieren bei Temperaturerhöhung von 350°C auf 450°C in deutlich geringerem Ausmaß

zu Folgereaktionen ( $k_5 + k_6$ ), wobei die Weiterreaktion zu den quantifizierten chlorierten Verbindungsklassen vom Typ  $C_{Cl-V1}$  bei 400°C ein Maximum erreicht, während der Anteil der Folgereaktionen  $k_6$  zu nicht quantifizierten Verbindungsklassen sehr stark an Bedeutung verliert. Der Anteil der Reaktionen  $k_5$  an den gesamten Folgereaktionen  $k_5 + k_6$  ist mit 94% bei 450°C am höchsten, beträgt bei 400°C nur 60% und bei 350°C sogar nur 1,7%. Bei 400°C werden also die meisten Verbindungen vom Typ  $C_{Cl-V1}$  durch Folgereaktionen wie Chlorierung oder Crackung mit nachfolgender Umlagerung gebildet. Offenbar werden bei 450°C auf der heißen Oberfläche der Flugasche die höhersiedenden Verbindungen überwiegend abgebaut zu niedermolekularen, die quantifiziert wurden. Die in Abhängigkeit der Reaktionszeit bei 350°, 400° und 450°C gemessenen Konzentrationen aller quantifizierten polychlorierten Verbindungen sowie die Werte, die durch Optimierung des kinetischen Modells (S. 96/97) berechnet wurden, sind in den Tabellen 26 bis 28 (S. 100-102) dargestellt. Daraus ergeben sich die Geschwindigkeitskonstanten der Tabellen 29 bis 31 (S. 103-105) für jede einzelne quantifizierte Verbindungsklasse. Der in den folgenden Abbildungen 50 bis 56 dargestellte Konzentrationsverlauf der einzelnen polychlorierten Verbindungsklassen basiert auf den Werten, die sich aus der Anpassung des kinetischen Modells ergaben.

### 7.2.2 Chlorbenzole

Die bei 350°C ermittelte Geschwindigkeitskonstante  $k_4$  der direkten Bildung aus dem Restkohlenstoff ist für die  $Cl_2$ -Benzole die größte aller quantifizierten Spurenstoffe. Die gebildeten Konzentrationen aller anderen Chlorierungsstufen steigen in Abhängigkeit der Reaktionszeit kontinuierlich an bis zu einem konstanten Wert. Bei Temperaturerhöhung auf 400° und 450°C werden allgemein immer weniger Chlorbenzole gebildet, wobei die  $Cl_2$ -Benzole dominieren, gefolgt von den  $Cl_3$ - und  $Cl_4$ -Kongeneren.

Allgemein läuft die Bildungsreaktion mit ansteigender Temperatur immer schneller ab und ist bei 450°C nach 120 min. schon nahezu beendet. Die Konzentrationen bleiben dann relativ konstant, da sich die Verbindungen schon überwiegend in den Waschflaschen befinden. Bei 400°C ist der Anteil der Folgereaktionen schon gebildeter polychlorierter Verbindungen zu weiteren quantifizierten Spurenstoffen besonders hoch. Vor allem können hier für die  $Cl_2$ - sowie  $Cl_3$ -Benzole die

**Tabelle 26:** Konzentrationen der quantifizierten polychlorierten Verbindungsklassen in Abhängigkeit von der Reaktionszeit (min.) bei 350°C  
(Werte in nmol C der Verbindungen / mol Restkohlenstoff C<sub>0</sub>; Benzole in µmol)

Reaktionszeit [min.]	30		60		120		240	
	Meßw.	Modell	Meßw.	Modell	Meßw.	Modell	Meßw.	Modell
Cl <sub>2</sub> -Benzole	53,50	123,9	208,4	183,3	282,6	243,3	234,8	256,3
Cl <sub>3</sub> -Benzole	45,25	83,51	271,6	138,9	236,5	229,6	320,7	366,6
Cl <sub>4</sub> -Benzole	32,92	51,74	153,3	86,03	138,1	142,2	208,4	227,1
Cl <sub>5</sub> -Benzole	10,91	12,86	38,32	21,38	34,16	35,34	51,20	56,44
Cl <sub>6</sub> -Benzol	2,36	8,69	16,13	14,46	33,07	23,90	33,22	38,16
Cl <sub>4</sub> -Dibenzofurane	15156	14287	17468	18511	19834	19837	16149	15708
Cl <sub>5</sub> -Dibenzofurane	12537	11105	27356	18465	32589	30528	43768	48750
Cl <sub>6</sub> -Dibenzofurane	6325	8883	20937	14771	22087	24420	38698	38996
Cl <sub>7</sub> -Dibenzofurane	3788	2861	5498	4767	6397	7906	13136	12679
Cl <sub>8</sub> -Dibenzofuran	84,0	69,2	440	219	359	635	1685	1607
Cl <sub>4</sub> -Dibenzodioxine	1962	2218	3193	2799	2654	2892	2281	2214
Cl <sub>5</sub> -Dibenzodioxine	4578	3402	9670	5657	7522	9352	14289	14934
Cl <sub>6</sub> -Dibenzodioxine	3752	4548	12029	7576	8527	12560	21156	20136
Cl <sub>7</sub> -Dibenzodioxine	1927	1964	5204	3500	4641	6399	12017	11554
Cl <sub>8</sub> -Dibenzodioxin	nn	448	1432	854	1453	1701	3382	3344
Cl <sub>2</sub> -Benzothiophene	4411	2885	6017	4410	3102	6200	8288	7217
Cl <sub>3</sub> -Benzothiophene	4705	5732	13085	8979	9761	13219	17631	16750
Cl <sub>4</sub> -Benzothiophene	4189	4934	7943	7404	10141	10073	10975	11065
Cl <sub>5</sub> -Benzothiophene	1587	2333	3985	3319	4094	4113	3795	3895
Cl <sub>6</sub> -Benzothiophen	326	775	1046	1155	2112	1552	1432	1669
Cl <sub>4</sub> -Dibenzothiophene	1019	1139	2832	1608	412	1967	2495	1828
Cl <sub>5</sub> -Dibenzothiophene	763	561	2049	920	296	1477	2487	2221
Cl <sub>6</sub> -Dibenzothiophene	305	252	1045	444	126	799	1599	1417
Cl <sub>7</sub> -Dibenzothiophene	22,8	25,9	158	56,4	24,1	128	307	280
Cl <sub>8</sub> -Dibenzothiophen	0,527	0,477	0,904	0,653	0,301	0,760	0,904	0,661
Cl <sub>4</sub> -Thiophen	48,7	88,9	193	150	240	253	418	417
Cl <sub>4</sub> -Thienothiophene	199	776	702	1141	2625	1499	1072	1552
Cl <sub>8</sub> -Phenylthiophen	11,7	19,2	37,3	19,7	12,1	16,5	nn	11,4
Cl <sub>10</sub> -Bisbutadienylsulfide	22,0	35,2	69,8	35,3	11,7	29,2	7,99	20,0
Cl <sub>8</sub> -Dihydrobenzothiophen	26,5	24,9	10,4	19,1	28,3	15,3	3,64	10,5
Cl <sub>7</sub> -Styrol	3,01	28,1	78,4	30,6	5,68	26,8	8,36	18,7
Cl <sub>8</sub> -Styrol	5,17	9,89	12,2	13,4	24,4	15,4	7,42	13,1
Cl <sub>10</sub> -Phenylbutadien	nn	15,5	49,1	20,6	0,91	23,1	27,8	19,2
Cl <sub>10</sub> -Vinylnaphthaline	85,3	94,8	142	85,1	4,93	67,1	50,3	46,0
Cl <sub>10</sub> -Oktatetraen	16,2	144	401	156	58,1	136	1,02	94,6
Cl <sub>12</sub> -Bisphenylethene	22,5	23,9	37,5	21,2	5,72	16,7	nn	11,5

**Tabelle 27:** Konzentrationen der quantifizierten polychlorierten Verbindungsklassen in Abhängigkeit von der Reaktionszeit (min.) bei 400 °C (Werte in nmol C der Verbindungen / mol Restkohlenstoff C<sub>0</sub>; Benzole in μmol)

Reaktionszeit [min.]	30		60		120		240	
	Meßw.	Modell	Meßw.	Modell	Meßw.	Modell	Meßw.	Modell
Cl <sub>2</sub> -Benzole	135,8	103,7	209,7	157,0	140,4	231,6	361,8	333,3
Cl <sub>3</sub> -Benzole	91,41	81,53	167,4	121,7	167,4	175,2	222,7	243,3
Cl <sub>4</sub> -Benzole	41,46	48,52	90,10	72,40	91,00	104,3	147,8	144,8
Cl <sub>5</sub> -Benzole	12,32	13,82	25,50	20,94	27,13	30,96	45,66	44,68
Cl <sub>6</sub> -Benzol	2,504	5,357	11,17	88,35	14,84	14,82	24,79	25,01
Cl <sub>4</sub> -Dibenzofurane	10369	14017	15353	19094	31857	22968	18706	22388
Cl <sub>5</sub> -Dibenzofurane	6400	11450	14069	16446	29278	21936	23581	26052
Cl <sub>6</sub> -Dibenzofurane	3282	7662	11667	11584	21117	17060	22987	24483
Cl <sub>7</sub> -Dibenzofurane	886	1853	4208	3205	5476	5713	10243	10249
Cl <sub>8</sub> -Dibenzofuran	98,9	370	719	579	995	899	1339	1387
Cl <sub>4</sub> -Dibenzodioxine	1447	2013	2233	2703	4469	3166	2360	2941
Cl <sub>5</sub> -Dibenzodioxine	2222	3254	4470	4529	6941	5679	5448	5981
Cl <sub>6</sub> -Dibenzodioxine	1467	3392	5207	4851	7873	6417	6913	7495
Cl <sub>7</sub> -Dibenzodioxine	579	1250	2560	1865	3263	2686	3191	3729
Cl <sub>8</sub> -Dibenzodioxin	100	532	993	721	996	858	715	820
Cl <sub>2</sub> -Benzothiophene	3308	3417	4921	4441	4336	4894	4332	4096
Cl <sub>3</sub> -Benzothiophene	4088	3801	5473	5246	6350	6474	6591	6615
Cl <sub>4</sub> -Benzothiophene	1655	2083	3237	2956	3938	3852	4306	4367
Cl <sub>5</sub> -Benzothiophene	531	1050	1851	1443	1838	1765	1674	1774
Cl <sub>6</sub> -Benzothiophen	227	435	760	616	830	799	872	899
Cl <sub>4</sub> -Dibenzothiophene	1099	1287	1668	1295	616	964	705	529
Cl <sub>5</sub> -Dibenzothiophene	728	948	1368	958	421	717	464	395
Cl <sub>6</sub> -Dibenzothiophene	207	334	578	366	167	305	218	179
Cl <sub>7</sub> -Dibenzothiophene	26,8	46,0	94,0	58,4	34,6	61,4	57,0	47,8
Cl <sub>8</sub> -Dibenzothiophen	0,904	2,44	4,89	2,54	1,43	1,96	nn	1,10
Cl <sub>4</sub> -Thiophen	24,8	53,7	121	92,2	158	163	289	290
Cl <sub>4</sub> -Thienothiophene	45,6	136	161	179	343	203	106	178
Cl <sub>8</sub> -Phenylthiophen	53,8	67,8	94,1	62,2	27,4	42,1	4,10	22,5
Cl <sub>10</sub> -Bisbutadienylsulfide	129	432	980	428	57,4	314	22,4	171
Cl <sub>8</sub> -Dihydrobenzothiophen	140	153	144	173	252	151	3,81	92,8
Cl <sub>7</sub> -Styrol	4,48	512	1379	523	37,1	397	13,2	220
Cl <sub>8</sub> -Styrol	78,1	201	423	201	50,9	148	13,9	80,7
Cl <sub>10</sub> -Phenylbutadien	16,7	445	1191	450	10,7	338	8,08	186
Cl <sub>10</sub> -Vinyl-naphthaline	445	1025	2132	988	119	702	39,5	379
Cl <sub>10</sub> -Oktatetraen	164	1852	4639	1914	481	1474	49,3	823
Cl <sub>12</sub> -Bisphenylethene	174	464	1019	447	27,4	317	nn	171

**Tabelle 28:** Konzentrationen der quantifizierten polychlorierten Verbindungsklassen in Abhängigkeit von der Reaktionszeit (min.) bei 450°C  
(Werte in nmol C der Verbindungen / mol Restkohlenstoff C<sub>0</sub>; Benzole in μmol)

Reaktionszeit [min.]	30		60		120		240	
	Meßw.	Modell	Meßw.	Modell	Meßw.	Modell	Meßw.	Modell
Cl <sub>2</sub> -Benzole	49,64	50,93	94,92	72,75	71,88	97,21	133,6	126,4
Cl <sub>3</sub> -Benzole	24,68	38,45	61,45	52,52	67,32	64,01	67,47	69,62
Cl <sub>4</sub> -Benzole	14,67	28,88	48,30	40,51	57,21	52,23	61,27	63,85
Cl <sub>5</sub> -Benzole	5,062	11,52	19,00	16,19	24,09	20,94	24,31	25,74
Cl <sub>6</sub> -Benzol	1,398	2,999	5,173	4,452	7,124	6,374	8,857	9,204
Cl <sub>4</sub> -Dibenzofurane	4460	5502	6941	7580	11199	9409	10039	10632
Cl <sub>5</sub> -Dibenzofurane	3830	6095	7716	8585	14491	11165	12715	13860
Cl <sub>6</sub> -Dibenzofurane	2533	4355	6916	6496	10703	9375	13157	13687
Cl <sub>7</sub> -Dibenzofurane	2002	1811	2569	2653	3618	3710	5221	5179
Cl <sub>8</sub> -Dibenzofuran	48,4	217	317	315	601	433	528	590
Cl <sub>4</sub> -Dibenzodioxine	497	679	935	907	1222	1053	963	1037
Cl <sub>5</sub> -Dibenzodioxine	927	1310	1914	1753	2268	2044	1919	2030
Cl <sub>6</sub> -Dibenzodioxine	861	1027	1889	1436	1781	1841	2061	2227
Cl <sub>7</sub> -Dibenzodioxine	396	488	744	654	750	765	761	765
Cl <sub>8</sub> -Dibenzodioxin	nn	228	255	268	264	240	130	145
Cl <sub>2</sub> -Benzothiophene	437	898	2096	1238	978	1540	1871	1747
Cl <sub>3</sub> -Benzothiophene	567	1152	2440	1683	2022	2343	3296	3250
Cl <sub>4</sub> -Benzothiophene	377	1284	1536	1741	2686	2087	2352	2193
Cl <sub>5</sub> -Benzothiophene	187	659	924	895	1531	1078	963	1143
Cl <sub>6</sub> -Benzothiophen	64,1	193	232	268	470	338	373	396
Cl <sub>4</sub> -Dibenzothiophene	146	240	444	289	223	272	173	177
Cl <sub>5</sub> -Dibenzothiophene	214	311	456	363	328	322	157	190
Cl <sub>6</sub> -Dibenzothiophene	52,8	129	196	160	215	160	75,2	116
Cl <sub>7</sub> -Dibenzothiophene	10,5	19,6	13,8	25,6	54,5	28,6	15,5	25,9
Cl <sub>8</sub> -Dibenzothiophen	19,3	16,1	1,13	7,44	2,71	3,47	nn	1,40
Cl <sub>4</sub> -Thiophen	11,9	27,7	64,3	38,1	31,1	47,0	55,7	52,3
Cl <sub>4</sub> -Thienothiophene	8,59	13,0	15,9	17,2	26,4	19,8	16,3	19,0
Cl <sub>8</sub> -Phenylthiophen	291	268	93,0	124	20,7	57,6	4,17	23,2
Cl <sub>10</sub> -Bisbutadienylsulfide	729	805	829	622	96,3	293	11,0	104
Cl <sub>8</sub> -Dihydrobenzothiophen	1136	961	164	447	65,0	206	3,70	82,8
Cl <sub>7</sub> -Styrol	37,2	470	1135	469	11,4	311	4,28	124
Cl <sub>8</sub> -Styrol	257	288	309	221	13,0	103	8,57	36,5
Cl <sub>10</sub> -Phenylbutadien	82,5	432	979	425	6,87	275	9,73	107
Cl <sub>10</sub> -Vinyl-naphthaline	2001	1841	657	855	127	394	29,6	159
Cl <sub>10</sub> -Oktatetraen	915	1691	2951	1557	88,2	909	21,7	332
Cl <sub>12</sub> -Bisphenylethene	975	948	474	441	33,5	203	nn	81,6

Tabelle 29: Geschwindigkeitskonstanten polychlorierter organischer Verbindungsklassen bei 350°, 400° und 450°C

Verbindungsklassen	Temp.	$k_3$	$k_4$	$k_5$	$k_5 + k_6$
Cl <sub>2</sub> -Benzole	350°C	-	6,73 E-06	-	6,95 E-03
"	400°C	5,54 E-06	-	1,55 E-03	-
"	450°C	2,81 E-06	-	9,62 E-04	-
Cl <sub>3</sub> -Benzole	350°C	4,05 E-06	-	0	-
"	400°C	4,42 E-06	-	0	-
"	450°C	-	2,20 E-06	-	1,12 E-03
Cl <sub>4</sub> -Benzole	350°C	2,51 E-06	-	0	-
"	400°C	2,63 E-06	-	0	-
"	450°C	1,62 E-06	-	7,27 E-05	-
Cl <sub>5</sub> -Benzole	350°C	6,23 E-07	-	0	-
"	400°C	7,38 E-07	-	2,24 E-04	-
"	450°C	6,44 E-07	-	4,51 E-05	-
Cl <sub>6</sub> -Benzol	350°C	4,21 E-07	-	0	-
"	400°C	2,61 E-07	-	5,88 E-04	-
"	450°C	1,59 E-07	-	1,63 E-04	-
Cl <sub>4</sub> -Dibenzofurane	350°C	-	8,941 E-07	-	1,59 E-02
"	400°C	-	8,25 E-07	-	4,76 E-03
"	450°C	-	3,127 E-07	-	7,13 E-04
Cl <sub>5</sub> -Dibenzofurane	350°C	5,38 E-07	-	0	-
"	400°C	-	6,423 E-07	-	1,96 E-03
"	450°C	3,40 E-07	-	3,87 E-05	-
Cl <sub>6</sub> -Dibenzofurane	350°C	4,31 E-07	-	0	-
"	400°C	4,10 E-07	-	1,06 E-04	-
"	450°C	2,30 E-07	-	2,56 E-04	-
Cl <sub>7</sub> -Dibenzofurane	350°C	1,38 E-07	-	2,26 E-06	-
"	400°C	8,49 E-08	-	3,07 E-04	-
"	450°C	9,75 E-08	-	7,54 E-05	-
Cl <sub>8</sub> -Dibenzofuran	350°C	0	-	2,50 E-05	-
"	400°C	1,92 E-08	-	1,83 E-05	-
"	450°C	1,18 E-08	-	7,23 E-06	-
Cl <sub>4</sub> -Dibenzodioxine	350°C	-	1,43 E-07	-	1,784 E-02
"	400°C	-	1,20 E-07	-	5,52 E-03
"	450°C	-	3,96 E-08	-	2,20 E-03
Cl <sub>5</sub> -Dibenzodioxine	350°C	1,65 E-07	-	0	-
"	400°C	-	1,878 E-07	-	3,61 E-03
"	450°C	-	7,63 E-08	-	2,11 E-03

**Tabelle 30:** Geschwindigkeitskonstanten polychlorierter organischer Verbindungsklassen bei 350°, 400° und 450°C

Verbindungsklassen	Temp.	$k_3$	$k_4$	$k_5$	$k_5 + k_6$
Cl <sub>6</sub> -Dibenzodioxine	350°C	2,20 E-07	-	3,30 E-06	-
"	400°C	-	1,91 E-07	-	2,18 E-03
"	450°C	5,76 E-08	-	0	-
Cl <sub>7</sub> -Dibenzodioxine	350°C	8,77 E-08	-	5,63 E-05	-
"	400°C	6,78 E-08	-	0	-
"	450°C	-	2,84 E-08	-	2,04 E-03
Cl <sub>8</sub> -Dibenzodioxin	350°C	1,82 E-08	-	2,65 E-05	-
"	400°C	-	3,15 E-08	-	5,07 E-03
"	450°C	-	1,48 E-08	-	8,48 E-03
Cl <sub>2</sub> -Benzothiophene	350°C	-	1,52 E-07	-	4,97 E-03
"	400°C	-	2,10 E-07	-	7,32 E-03
"	450°C	-	5,10 E-08	-	6,71 E-04
Cl <sub>3</sub> -Benzothiophene	350°C	-	2,94 E-07	-	3,48 E-03
"	400°C	-	2,21 E-07	-	4,05 E-03
"	450°C	6,21 E-08	-	4,53 E-05	-
Cl <sub>4</sub> -Benzothiophene	350°C	-	2,64 E-07	-	6,08 E-03
"	400°C	-	1,18 E-07	-	2,58 E-03
"	450°C	-	7,40 E-08	-	1,49 E-03
Cl <sub>5</sub> -Benzothiophene	350°C	-	1,32 E-07	-	9,48 E-03
"	400°C	-	6,13 E-08	-	4,29 E-03
"	450°C	-	3,79 E-08	-	1,39 E-03
Cl <sub>6</sub> -Benzothiophen	350°C	-	4,18 E-08	-	6,51 E-03
"	400°C	-	2,47 E-08	-	2,69 E-03
"	450°C	-	1,09 E-08	-	3,40 E-04
Cl <sub>4</sub> -Dibenzothiophene	350°C	-	6,50 E-08	-	1,00 E-02
"	400°C	-	1,024 E-07	-	2,32 E-02
"	450°C	-	1,53 E-08	-	7,29 E-03
Cl <sub>5</sub> -Dibenzothiophene	350°C	-	2,76 E-08	-	8,44 E-04
"	400°C	-	7,50 E-08	-	2,286 E-02
"	450°C	-	2,03 E-08	-	8,79 E-03
Cl <sub>6</sub> -Dibenzothiophene	350°C	1,14 E-08	-	5,98 E-06	-
"	400°C	-	2,43 E-08	-	1,75 E-02
"	450°C	-	8,03 E-09	-	5,84 E-03
Cl <sub>7</sub> -Dibenzothiophene	350°C	8,29 E-10	-	3,19 E-06	-
"	400°C	-	2,90 E-09	-	8,75 E-03
"	450°C	-	1,16 E-09	-	3,13 E-03

Tabelle 31: Geschwindigkeitskonstanten polychlorierter organischer Verbindungsklassen bei 350°, 400° und 450°C

Verbindungsklassen	Temp.	$k_3$	$k_4$	$k_5$	$k_5 + k_6$
Cl <sub>8</sub> -Dibenzothiophen	350°C	2,81 E-11	-	1,20 E-02	-
"	400°C	-	1,88 E-10	-	2,106 E-02
"	450°C	-	6,064 E-09	-	1,577 E-01
Cl <sub>4</sub> -Thiophen	350°C	4,24 E-09	-	5,07 E-07	-
"	400°C	2,48 E-09	-	8,46 E-06	-
"	450°C	-	1,58 E-09	-	8,61 E-04
Cl <sub>4</sub> -Thienothiophene	350°C	-	4,24 E-08	-	7,32 E-03
"	400°C	-	8,22 E-09	-	6,47 E-03
"	450°C	-	7,61 E-10	-	2,49 E-03
Cl <sub>8</sub> -Phenylthiophen	350°C	-	1,62 E-09	-	3,63 E-02
"	400°C	-	6,00 E-09	-	3,01 E-02
"	450°C	-	9,47 E-08	-	1,49 E-01
Cl <sub>10</sub> -Bisbutadienylsulfide	350°C	-	3,08 E-09	-	3,89 E-02
"	400°C	-	3,49 E-08	-	2,42 E-02
"	450°C	-	7,90 E-08	-	3,40 E-02
Cl <sub>8</sub> -Dihydrobenzothiophen	350°C	-	7,14 E-09	-	1,61 E-01
"	400°C	-	1,08 E-08	-	1,55 E-02
"	450°C	-	3,19 E-07	-	1,41 E-01
Cl <sub>7</sub> -Styrol	350°C	-	2,18 E-09	-	3,03 E-02
"	400°C	-	4,00 E-08	-	2,21 E-02
"	450°C	-	3,55 E-08	-	1,74 E-02
Cl <sub>8</sub> -Styrol	350°C	-	5,89 E-10	-	1,27 E-02
"	400°C	-	1,62 E-08	-	2,39 E-02
"	450°C	-	2,86 E-08	-	3,47 E-02
Cl <sub>10</sub> -Phenylbutadien	350°C	-	9,37 E-10	-	1,38 E-02
"	400°C	-	3,52 E-08	-	2,28 E-02
"	450°C	-	3,31 E-08	-	1,83 E-02
Cl <sub>10</sub> -Vinylinaphthaline	350°C	-	1,02 E-08	-	5,47 E-02
"	400°C	-	8,56 E-08	-	2,63 E-02
"	450°C	-	6,21 E-07	-	1,43 E-01
Cl <sub>10</sub> -Oktatetraen	350°C	-	1,13 E-08	-	3,09 E-02
"	400°C	-	1,43 E-07	-	2,13 E-02
"	450°C	-	1,38 E-07	-	2,22 E-02
Cl <sub>12</sub> -Bisphenylethene	350°C	-	2,63 E-09	-	5,66 E-02
"	400°C	-	3,87 E-08	-	2,63 E-02
"	450°C	-	3,12 E-07	-	1,40 E-01

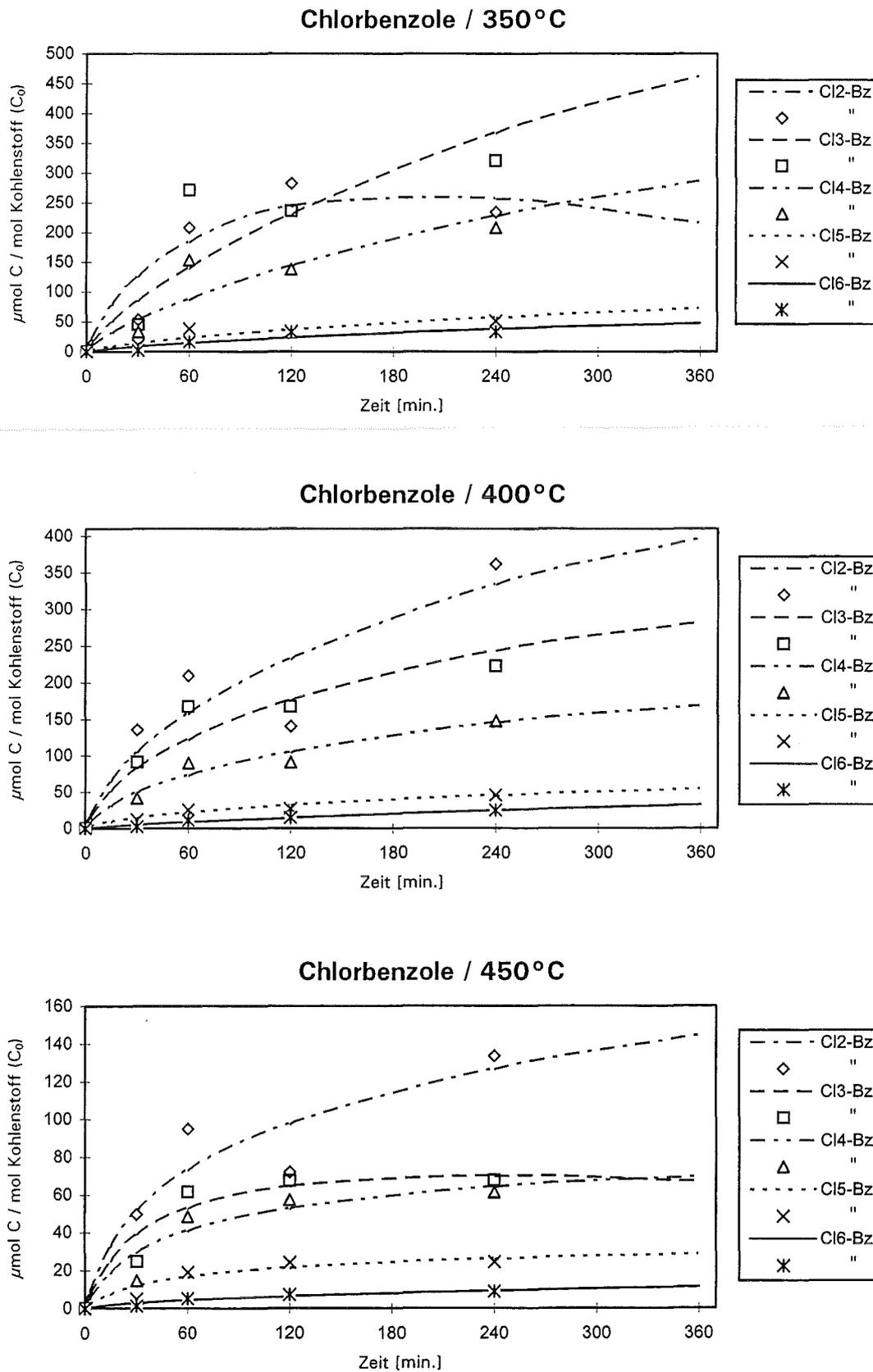


Abb. 50: Modellierung der zeitabhängigen Bildung polychlorierter Benzole (PCIBz)

höchsten sekundären Bildungskonstanten  $k_5$  (Abb. 49, S. 95) gefunden werden. Demgegenüber ist bei 450°C ein wesentlich kleinerer Beitrag einer sekundären Bildung von Chlorbenzolen zu beobachten, wobei insgesamt die gebildeten Konzentrationen entsprechend dem allgemeinen Trend deutlich kleiner sind.

### 7.2.3 Vergleich PCDD und PCDF

Verglichen zu den Bildungsreaktionen ist insgesamt das Ausmaß der Folgereaktionen bei den  $\text{Cl}_4$ -DD höher als bei den  $\text{Cl}_4$ -DF. Bei 400°C sind die Abbauraten für die  $\text{Cl}_5$ -DD ebenfalls höher als die der entsprechenden  $\text{Cl}_5$ -DF. Ab 450°C überwiegt beim  $\text{Cl}_5$ -DF sogar die zusätzliche sekundäre Bildung aus potentiellen Vorläuferverbindungen ( $C_{\text{Cl-V}_2}$ ; S. 95), während das  $\text{Cl}_5$ -DD bevorzugt Folgereaktionen unterliegt. Allgemein ist die sekundäre Bildung von  $\text{Cl}_6$ -DF ebenfalls höher als die der  $\text{Cl}_6$ -DD, deren Bildung bei 400°C durch Folgereaktionen reduziert ist. Verglichen zu den  $\text{Cl}_7$ -DF überwiegt nur bei 350°C die sekundäre Bildung von  $\text{Cl}_7$ -DD aus entsprechenden Vorläuferverbindungen. Besonders bei 400°C und in geringerem Ausmaß bei 450°C ist der Sachverhalt dann genau umgekehrt. Schließlich kann als Ergebnis der Modellierung bei 350°C die Bildung des  $\text{Cl}_8$ -DF ausschließlich durch Folgereaktionen aus Vorläuferverbindungen ( $C_{\text{Cl-V}_2}$ ; S. 95) beschrieben werden, was beim  $\text{Cl}_8$ -DD nicht möglich ist. Für letzteres können ab 400°C in beträchtlichem Ausmaß Abbauraten gefunden werden.

Daraus kann man schließen, daß die polychlorierten Dibenzofurane (PCDF) zwischen 350° und 450°C stabiler sind als die polychlorierten Dibenzodioxine (PCDD), deren Bildung bei 450°C schon nach 120 min. nahezu beendet ist. Offenbar sind letztere in stärkerem Maße in Folgereaktionen involviert als die polychlorierten Dibenzofurane (PCDF).

### 7.2.4 Polychlorierte Benzothiophene (PCBT)

Die tatsächliche Bildung kann durch den in Abb. 53 (S. 111) dargestellten Kurvenverlauf, der sich aufgrund der Anpassung des vorgeschlagenen kinetischen Modells (Abb. 49, S. 95) ergibt, relativ gut erklärt werden. Jedoch ist beispielsweise das Bildungsmaximum der  $\text{Cl}_2$ -BT von 60 auf 120 min. Reaktionszeit verschoben, und besonders der anschließende starke Konzentrationsabfall ab 240 min. entspricht bei weitem nicht den experimentell ermittelten Daten

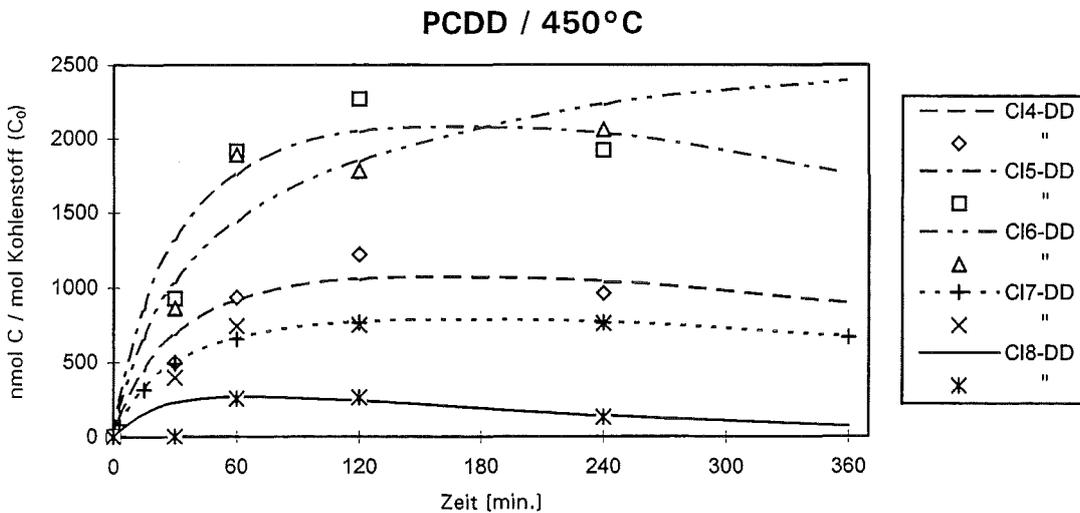
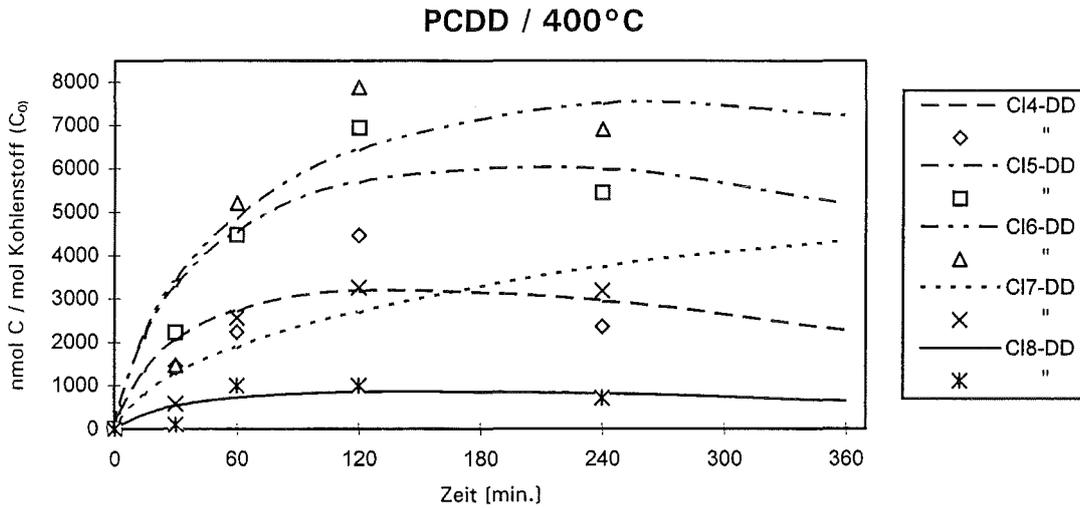
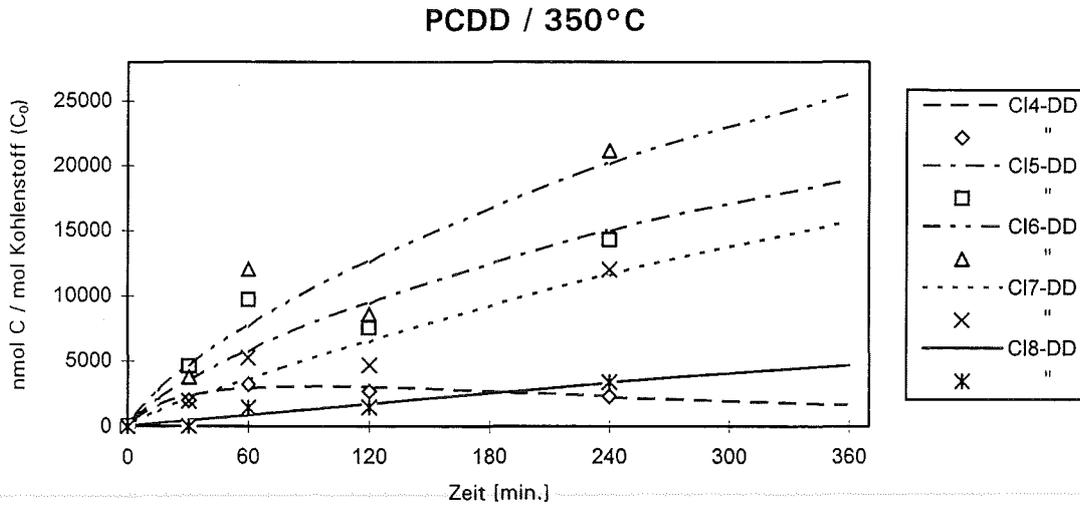


Abb. 51: Modellierung der zeitabhängigen Bildung polychlorierter Dibenzodioxine (PCDD)

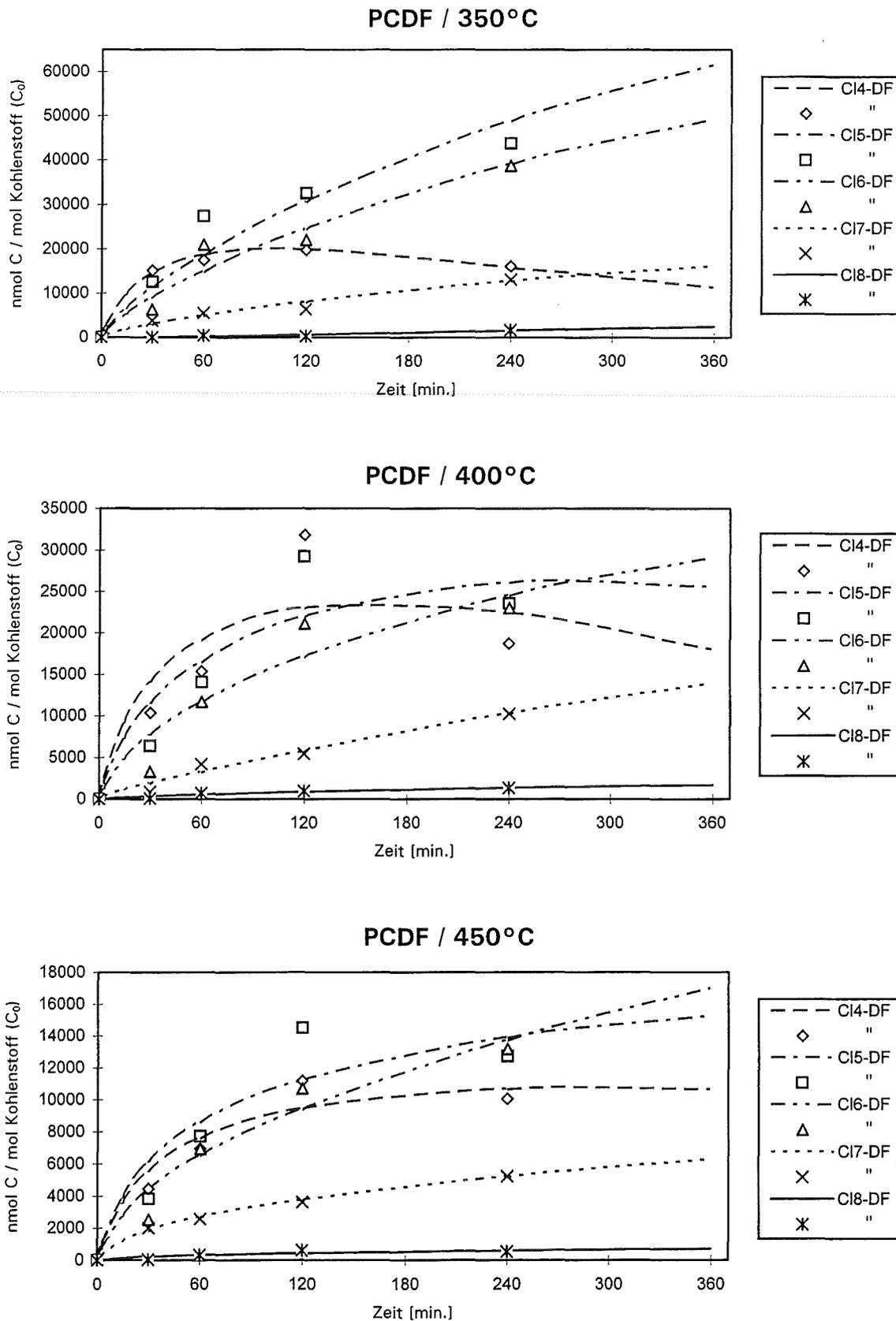


Abb. 52: Modellierung der zeitabhängigen Bildung polychlorierter Dibenzofurane (PCDF)

(Tabelle 27, S. 101), da sich die Verbindungen überwiegend in den Waschflaschen befinden.

An diesem Beispiel kann man die Grenzen dieses sehr einfachen Modells recht gut erkennen, wobei offensichtlich noch weitere Effekte, wie beispielsweise Diffusionsvorgänge, berücksichtigt werden müßten. Trotz dieser Schwächen und der relativ hohen Fehler bei der Analytik (S. 142) ist es dennoch möglich, das grundlegende Bildungsverhalten polychlorierter Substanzklassen anhand des vorgeschlagenen Reaktionsmodells (Abb. 49, S. 95) zu erklären.

Insgesamt treten bei den polychlorierten Benzothiophenen (PCBT) die Folgereaktionen nicht so sehr in Erscheinung wie bei den polychlorierten Dibenzothiophenen, jedoch stärker als bei den polychlorierten Dibenzodioxinen (PCDD). Bei 400°C ist der Effekt am deutlichsten ausgeprägt. Bei den Cl<sub>3</sub>-BT sind die geringsten Abbauraten ( $k_5 + k_6$ ) vorhanden, die mit steigendem Chlorierungsgrad jedoch immer mehr zunehmen. Bei 450°C ergibt die Optimierung des kinetischen Modells für die Cl<sub>3</sub>-BT sogar eine zusätzliche sekundäre Bildung ( $k_5$ ) aus potentiellen Vorläuferverbindungen.

### 7.2.5 Vergleich PCDBT und PCDF

Nun soll das Bildungsverhalten der polychlorierten Dibenzothiophene (PCDBT) mit den sauerstoffanalogen Dibenzofuranen (PCDF) verglichen werden. Zunächst einmal liegen die Konzentrationen der PCDBT zwischen ein und zwei Größenordnungen niedriger als die der PCDF (Tabellen 26-28, S. 100-102).

Das Ausmaß der Folgereaktionen ( $k_5 + k_6$ ) ist bei den Cl<sub>4</sub>-DBT höher als bei den Cl<sub>4</sub>-DF. Derselbe Trend ist bei den Cl<sub>5</sub>-DBT ebenfalls vorhanden, wobei für die Cl<sub>5</sub>-DF nur bei 400°C Abbaureaktionen ermittelt werden. Von Chlorierungsstufe sechs bis acht unterliegen bei 400°-450°C die Dibenzothiophene ebenfalls in stärkerem Ausmaß Folgereaktionen, wohingegen die Dibenzofurane zusätzlich aus Vorläuferverbindungen gebildet werden.

Wahrscheinlich sind die Dibenzothiophene deshalb stärker in Folgereaktionen involviert, da der Schwefel vermutlich leichter oxidiert werden kann. Eine andere Erklärung wäre, daß aufgrund geringerer Flüchtigkeit der PCDBT die Verweilzeit auf der heißen Oberfläche der Flugasche höher ist, womit stärkere Abbauraten verbunden sind.

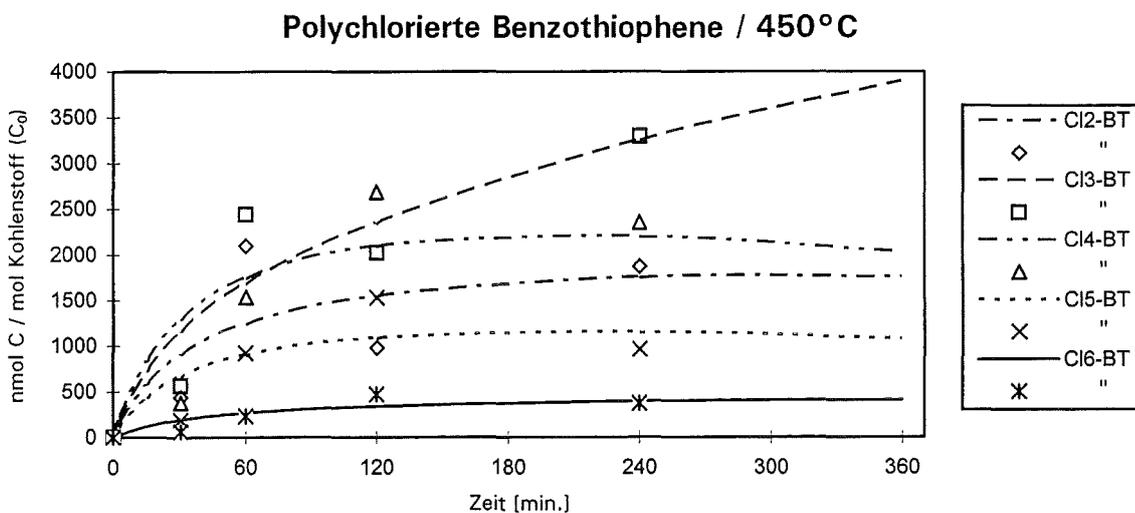
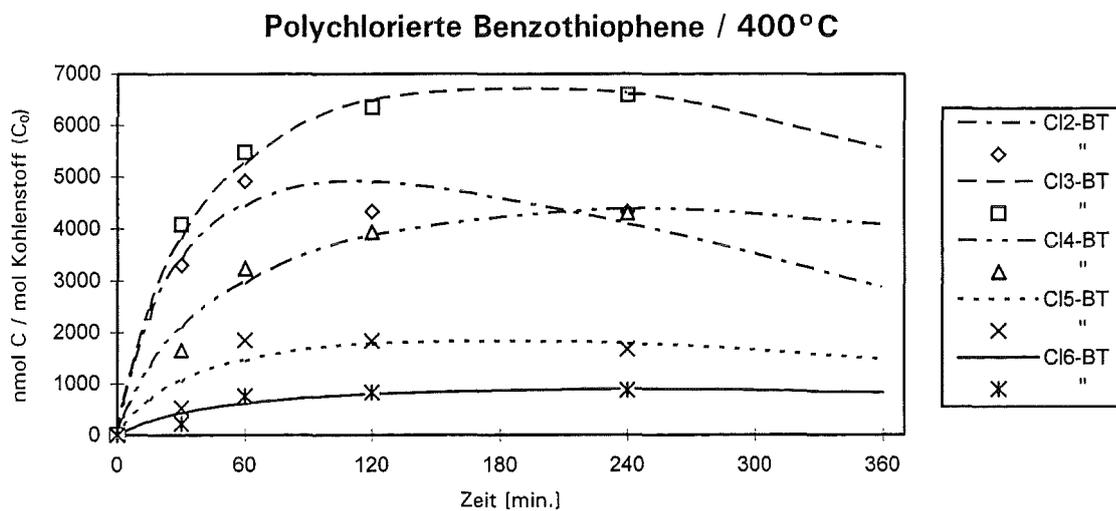
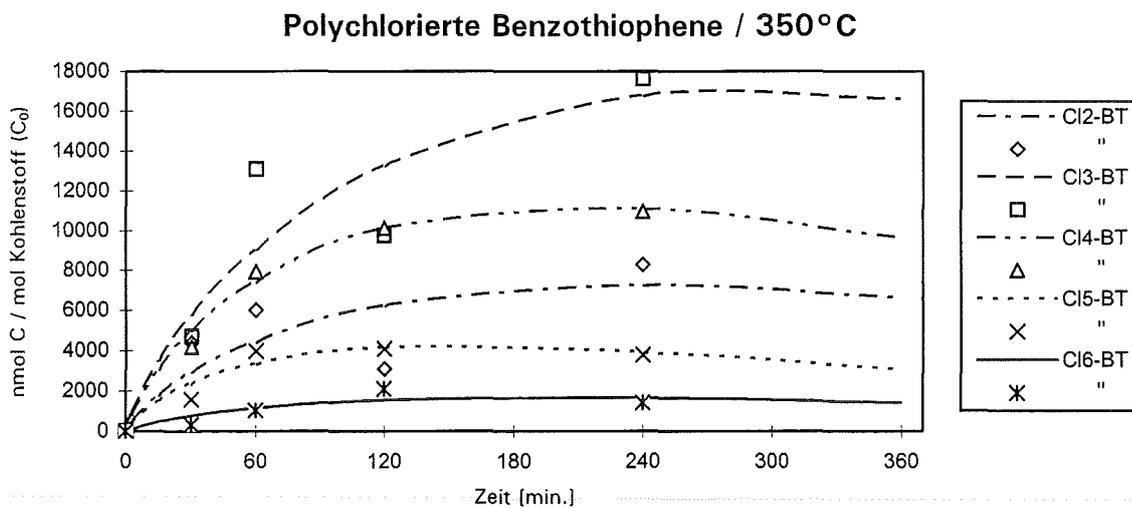


Abb. 53: Modellierung der zeitabhängigen Bildung polychlorierter Benzothiophene (PCBT)

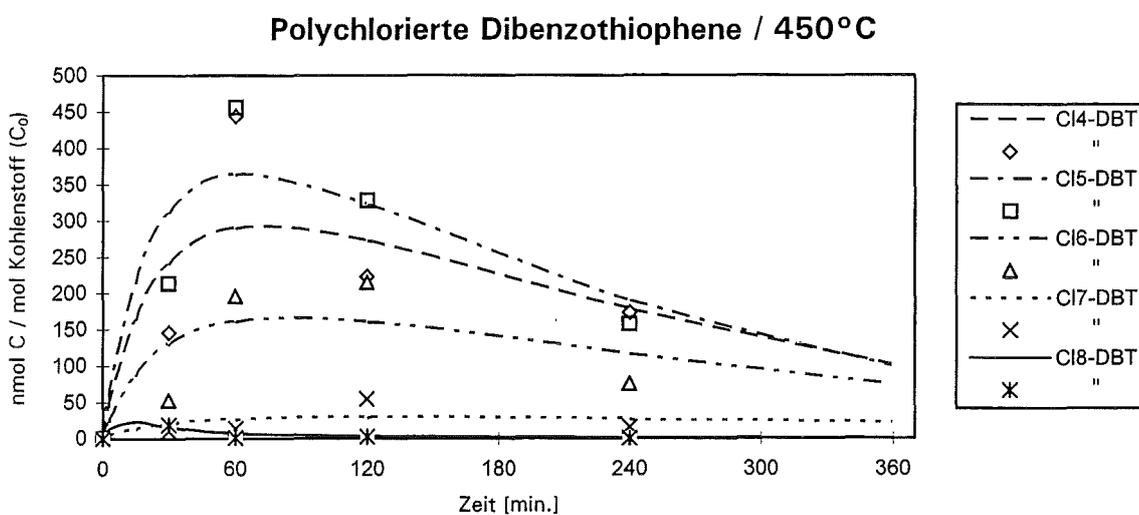
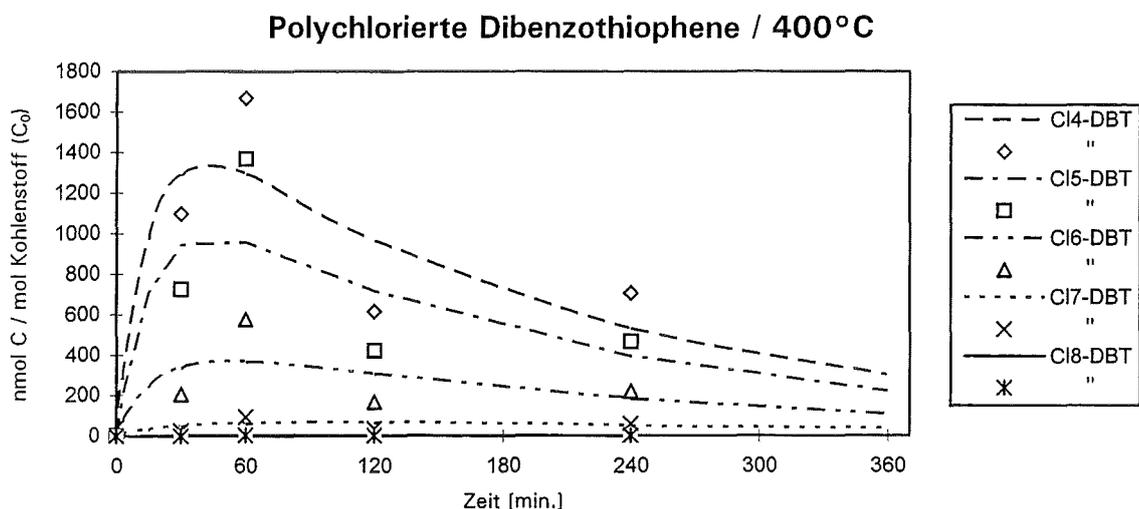
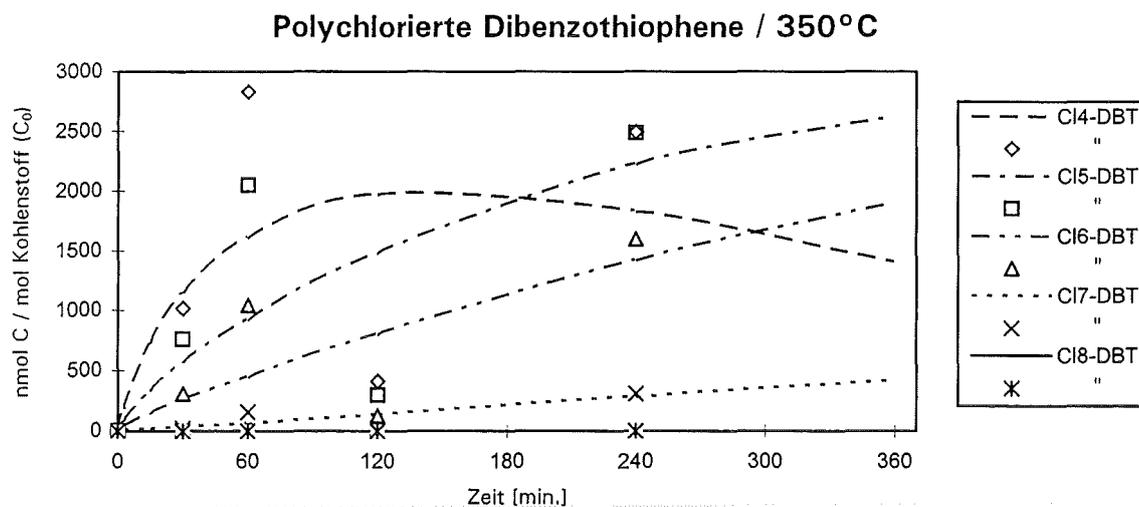


Abb. 54: Modellierung der zeitabhängigen Bildung polychlorierter Dibenzothiophene (PCDBT)

### 7.2.6 Weitere chlorierte Schwefelverbindungen

Hierbei werden für das  $\text{Cl}_4$ -Thiophen ( $\text{Cl}_4$ -T) aufgrund seiner Flüchtigkeit die geringsten Abbauraten ( $k_{5i} + k_{6i}$ ) beobachtet, und bei  $400^\circ\text{C}$  ist das Ausmaß der sekundären Bildung aus Crackprodukten ( $k_{5i}$ ) am höchsten (Abb. 55, S. 114). Beim  $\text{Cl}_4$ -Thienothiophen ( $\text{Cl}_4$ -Th-T) nimmt von  $350^\circ$ - $450^\circ\text{C}$  die Geschwindigkeit der Abbaureaktionen verglichen mit den Bildungsreaktionen (Tabelle 31, S. 105) immer mehr zu. Für das  $\text{Cl}_8$ -Phenylthiophen ( $\text{Cl}_8$ -PT), die  $\text{Cl}_{10}$ -Bisbutadienylsulfide ( $\text{Cl}_{10}$ -BBS) und das  $\text{Cl}_8$ -Dihydrobenzothiophen ist genau das Gegenteil der Fall. Die höchsten Abbaukonstanten aller quantifizierten polychlorierten Schwefelverbindungen im Verhältnis zu den Bildungskonstanten werden bei  $350^\circ\text{C}$  für das  $\text{Cl}_8$ -PT und das  $\text{Cl}_8$ -DiHBT gefunden, gefolgt von den  $\text{Cl}_{10}$ -BBS.

### 7.2.7 Sonstige chlorierte Verbindungen

Sämtliche der quantifizierten sonstigen chlorierten Verbindungen gehören zwischen  $350^\circ$  und  $450^\circ\text{C}$  nach dem Reaktionsmodell auf S. 95 zur Gruppe der Verbindungen vom Typ  $\text{C}_{\text{Cl-V}_2}$ . Zwischen  $400^\circ$  und  $450^\circ\text{C}$  konnten die größten Bildungskonstanten  $k_{4i}$  ermittelt werden. Verglichen zu dieser Bildung ist jedoch bei  $350^\circ\text{C}$  entgegen der allgemeinen Erwartung der Anteil der Folgereaktionen ( $k_{5i} + k_{6i}$ ) am größten. Dieser Effekt ist beim  $\text{Cl}_8$ -Styrol ( $\text{Cl}_8$ -Sty) und dem  $\text{Cl}_{10}$ -Phenylbutadien ( $\text{Cl}_{10}$ -PB) am ausgeprägtesten, gefolgt vom  $\text{Cl}_7$ -Styrol ( $\text{Cl}_7$ -Sty), den  $\text{Cl}_{10}$ -Vinylnaphthalinen ( $\text{Cl}_{10}$ -VN),  $\text{Cl}_{10}$ -Oktatetraen ( $\text{Cl}_{10}$ -OT) und den  $\text{Cl}_{12}$ -Bisphenylethenen ( $\text{Cl}_{12}$ -BPE).

Als allgemeine Tendenz ist die Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit  $k_{4i}$ , also der Bildung jeder dieser Verbindungen, bei Temperaturerhöhung von  $350^\circ\text{C}$  auf  $400^\circ$ - $450^\circ\text{C}$  deutlich größer als die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit ( $k_{5i} + k_{6i}$ ) der Abbaureaktionen.

Mit anderen Worten bedeutet dies, daß zwar mit zunehmender Temperatur für die meisten dieser hochsiedenden Verbindungen die Geschwindigkeit der Abbaureaktionen auf der heißen Oberfläche der Flugasche zunimmt. Die Bildungsreaktionen nehmen jedoch in viel stärkerem Maße zu, was die Vermutung nahelegt, daß ab  $400^\circ\text{C}$  in verstärktem Maße ein Cracken zu derartigen Verbindungsklassen verstärkt einsetzt, die dann durch Perchlorierung stabilisiert werden.

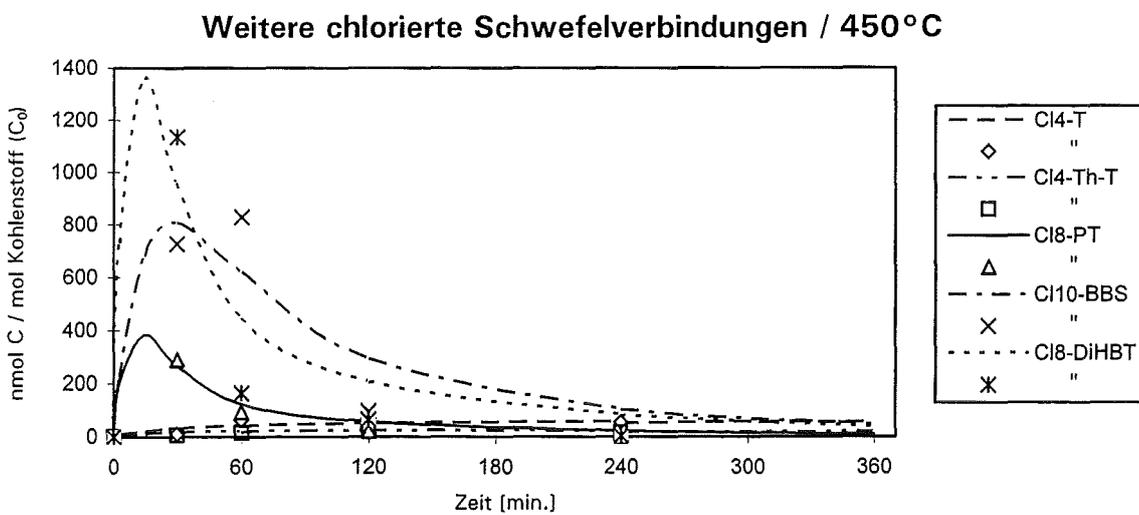
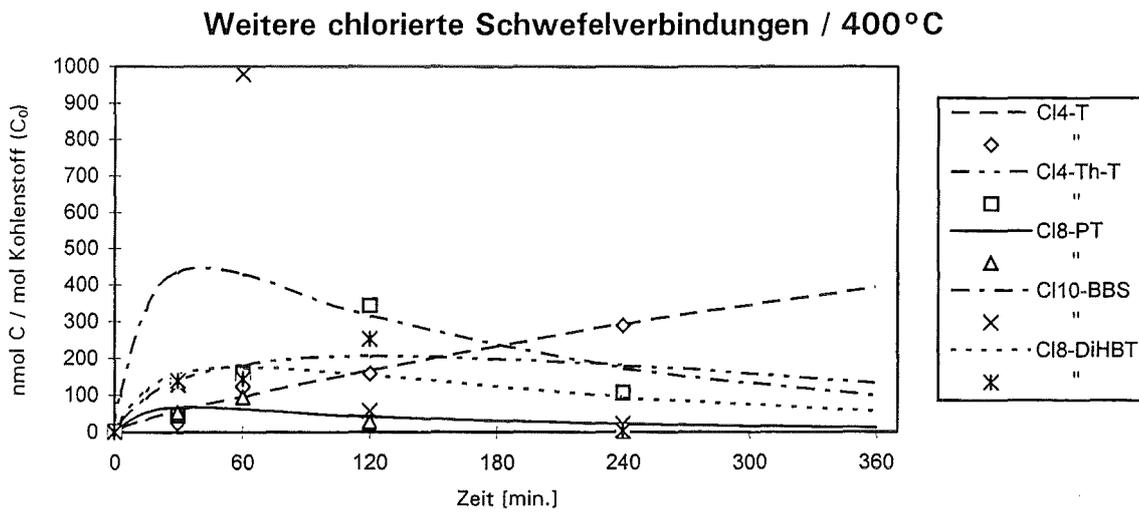
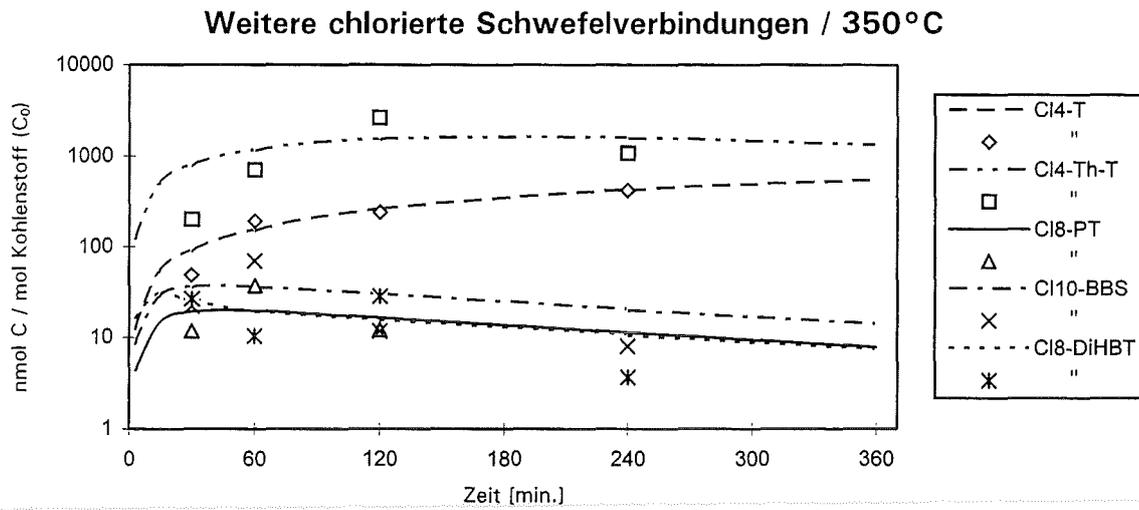
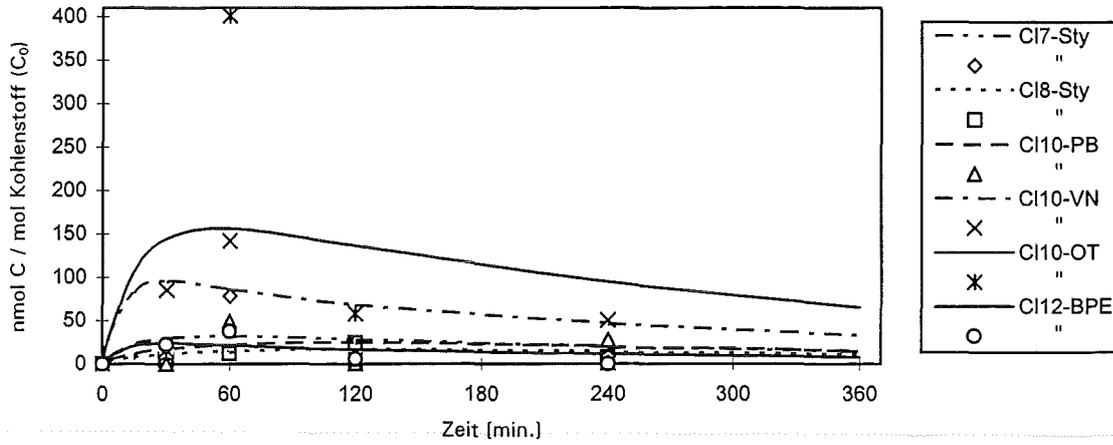
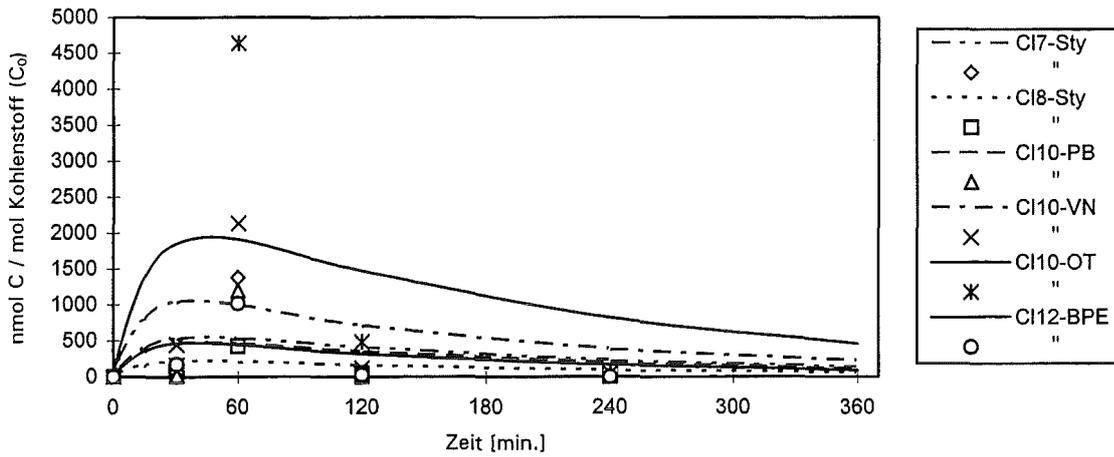


Abb. 55: Modellierung der zeitabhängigen Bildung weiterer chlorierter Schwefelverbindungen

Sonstige chlorierte Verbindungen / 350°C



Sonstige chlorierte Verbindungen / 400°C



Sonstige chlorierte Verbindungen / 450°C

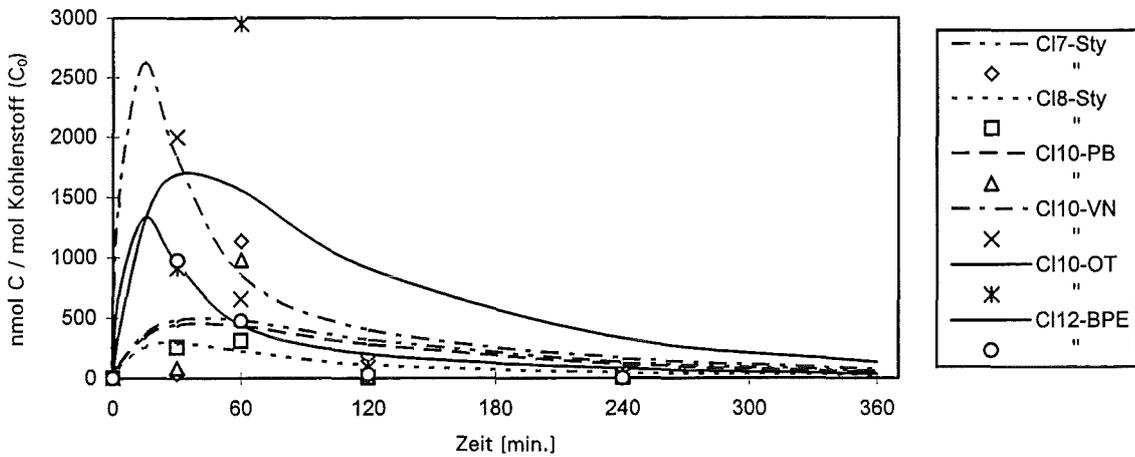


Abb. 56: Modellierung der zeitabhängigen Bildung sonstiger chlorierter Verbindungen

### 7.3 Reaktive Zwischenprodukte bei der De-Novo-Synthese

Für die überwiegende Anzahl der quantifizierten Verbindungsklassen ist eine relativ gute parametrische Optimierung nach dem beschriebenen kinetischen Modell möglich. Bei zahlreichen thermischen Versuchen konnte man nun feststellen, daß manche Produkte nach relativ kurzer Reaktionszeit - so etwa um 60 min. - sehr hohe Bildungsrate aufweisen, jedoch nach 120 bis 240 min. kaum mehr nachzuweisen sind. Für solche Verbindungen der Kapitel 7.2.7 und

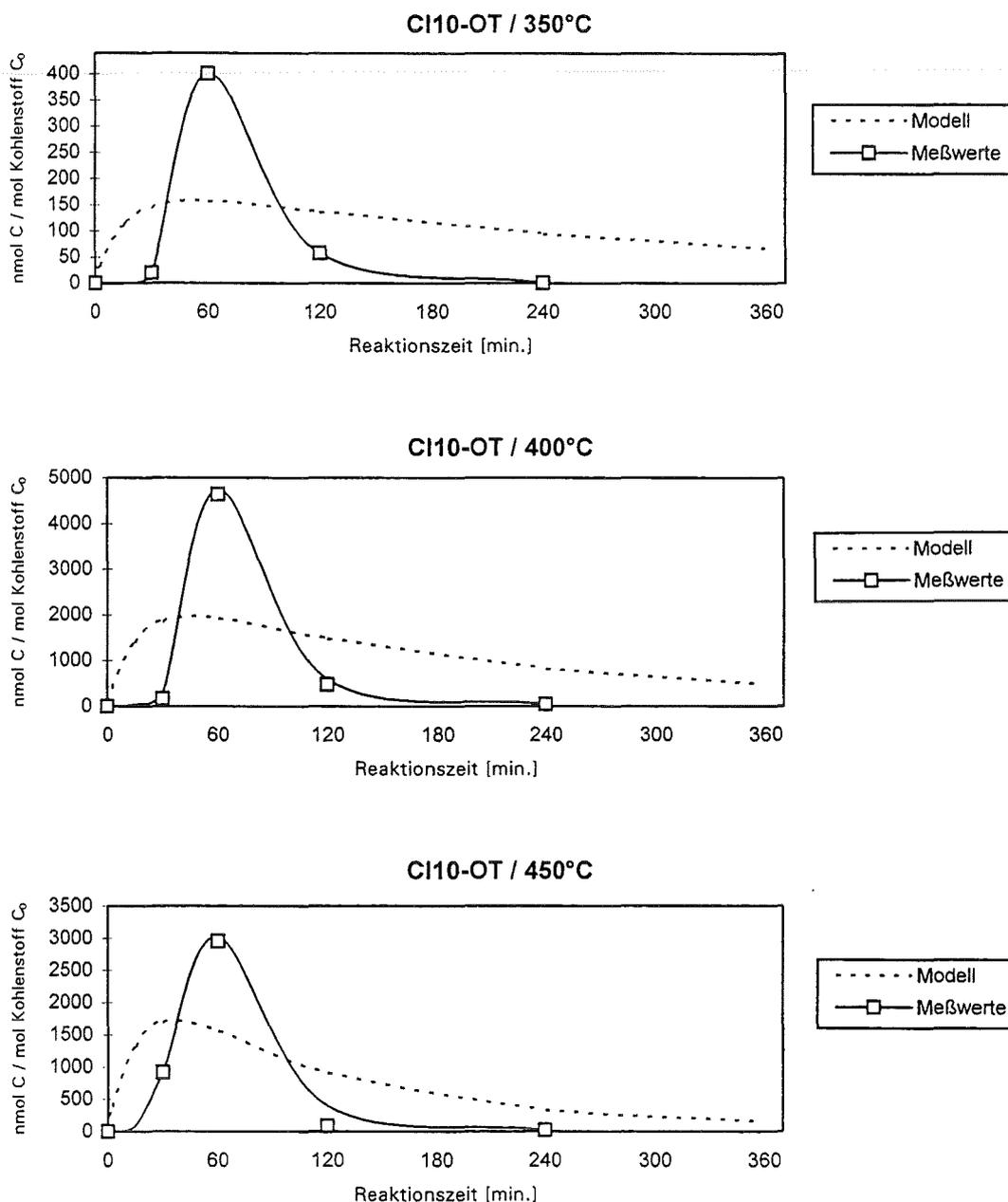


Abb. 57: Reaktive Zwischenprodukte bei der De-Novo-Synthese

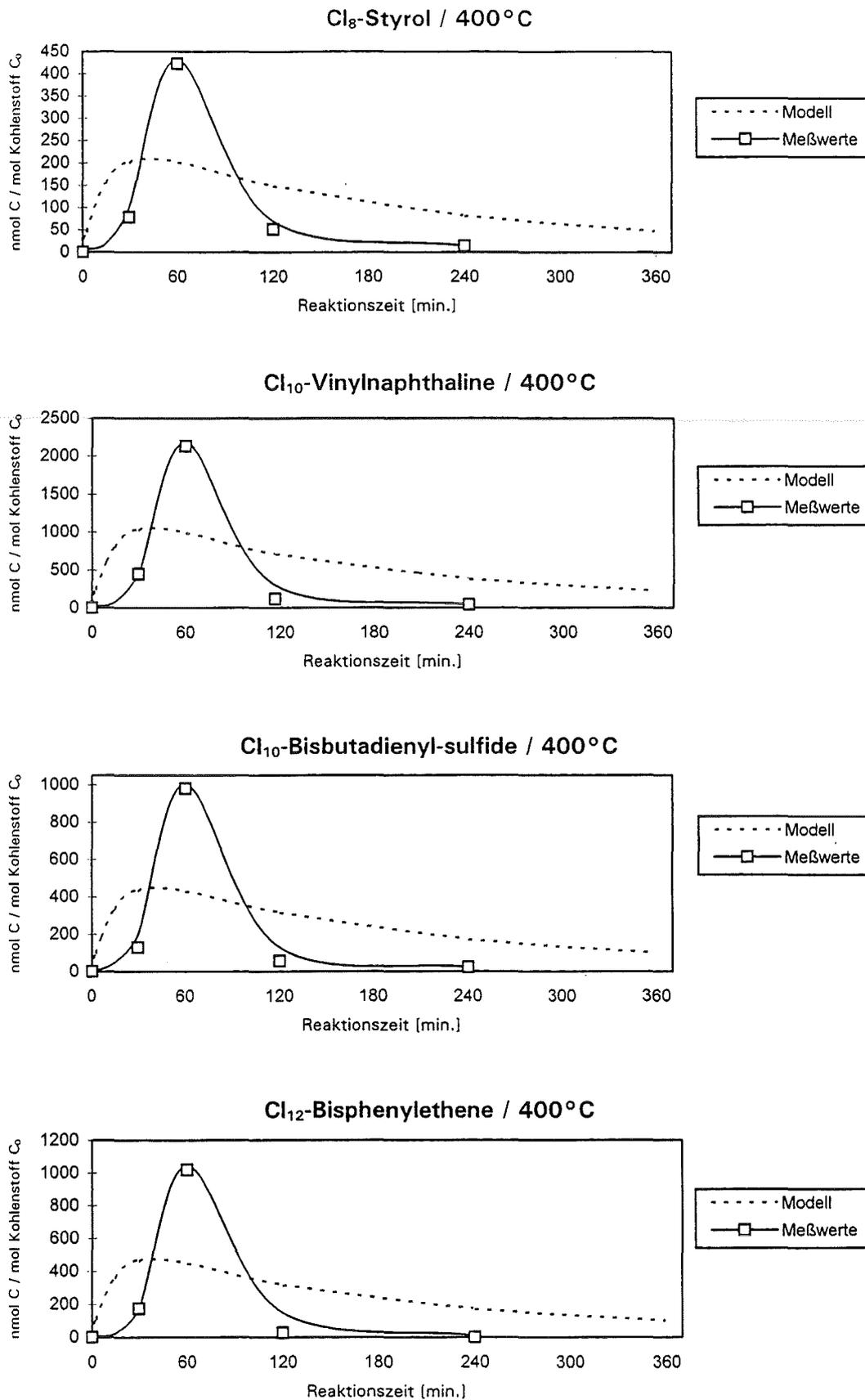


Abb. 58: Reaktive Zwischenprodukte bei der De-Novo-Synthese

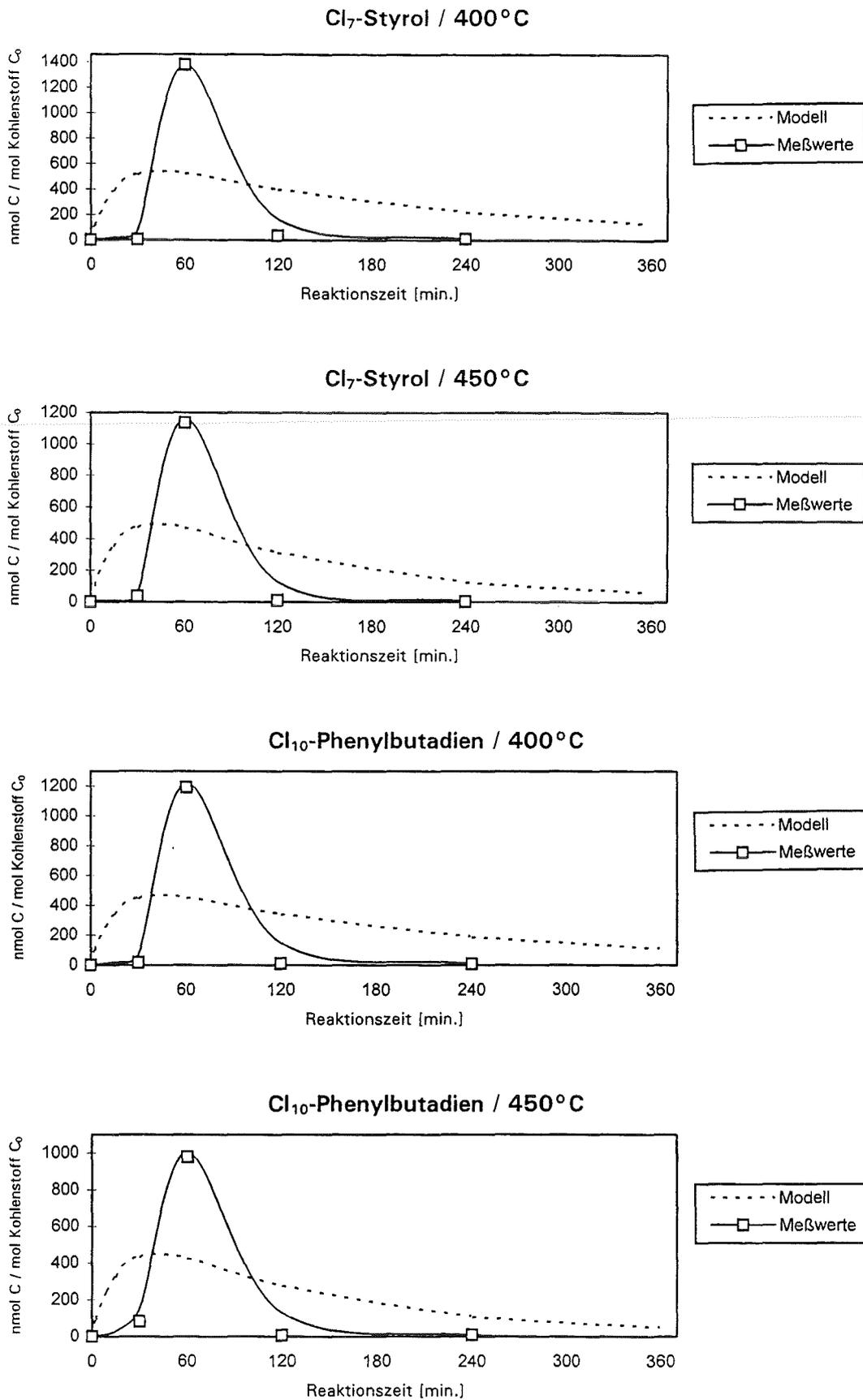


Abb. 59: Reaktive Zwischenprodukte bei der De-Novo-Synthese

7.2.8 können die gemessenen Konzentrationsverläufe nur sehr unbefriedigend mathematisch beschrieben werden. Hierbei handelt es sich um aromatische Moleküle mit ungesättigten aliphatischen Resten oder reine aliphatische ungesättigte Strukturen. Diese sind durch Perchlorierung derart stabilisiert, daß sie der Analytik zugänglich sind.

Die Ergebnisse der Anpassung des kinetischen Modells auf die gemessenen Konzentrationen solcher instabiler Zwischenprodukte sind in den Abb. 57 - 59 (S. 116 - 118) graphisch dargestellt.

Vor allem bei 400°C sind nach 60 min. Reaktionsdauer ausgeprägte Bildungsmaxima vorhanden. Die zeitabhängigen Bildungsmaxima solcher Verbindungsklassen befinden sich in einem viel engeren Zeitfenster im Vergleich zur überwiegenden Anzahl der quantifizierten Verbindungen. Ihr Konzentrationsverlauf kann anhand des einfachen kinetischen Modells (Abb. 49, S. 95) nur sehr schlecht beschrieben werden. Auf den ersten Blick sieht es so aus, als ob die Bildung beziehungsweise der Abbau dieser Spurenstoffe nicht durch Kombination von Geschwindigkeitsgesetzen für Reaktionen erster Ordnung beschrieben werden kann.

Offenbar müßte das Modell an dieser Stelle durch zusätzliche Parameter, das heißt geschwindigkeitsbestimmende Zwischenreaktionen, verfeinert werden. Dazu wäre es notwendig, die Konzentrationen weiterer Vorläuferverbindungen zu ermitteln, was sehr schnell ein sehr aufwendiges und kompliziertes kinetisches Modell ergeben würde.

Weiterhin wäre es möglich, daß auf der heißen Oberfläche der Flugasche die Reaktionen nach Geschwindigkeitsgesetzen höherer Ordnung verlaufen, im Gegensatz zu Umsetzungen in der Gasphase, die meist Reaktionen erster Ordnung sind.

Prinzipiell kann man jedoch davon ausgehen, daß es sich bei den in Abb. 57 - 59 dargestellten Produkten um reaktive Zwischenverbindungen handelt, die vermutlich direkt als Bruchstücke aus dem makromolekularen Kohlenstoff gebildet werden und dann wieder relativ schnell weiterreagieren.

Allgemein wird davon ausgegangen, daß diese De-Novo-Synthese<sup>[12,13]</sup>, eine Neubildung polychlorierter Moleküle aus Restkohlenstoff von Flugasche unter Einwirkung mineralischer Komponenten wie anorganisches Chlorid als heterogen katalysierte Gas/Feststoffreaktion auf der Kohle-Oberfläche stattfindet.

## 7.4 Summenparameter quantifizierter polychlorierter Verbindungen

### 7.4.1 Kinetisches Modell

Im folgenden Reaktionsschema (Abb. 60) wird nun versucht, die gesamte Bildung polychlorierter Spurenverbindungen ( $C_{Cl-V}$ ) durch ein geeignetes kinetisches Modell zu erklären. Während die Bildung des Kohlendioxids als Hauptprodukt des Kohlenstoffabbaus auf S. 89 durch Kombination zweier Reaktionen erster Ordnung beschrieben wurde, wird nun der Versuch unternommen, die Bildung der gesamten polychlorierten Spurenverbindungen in einer ersten Näherung nur durch eine Reaktion erster Ordnung zu erklären, wobei Abbaureaktionen von C-Cl - Bindungen vernachlässigt werden:

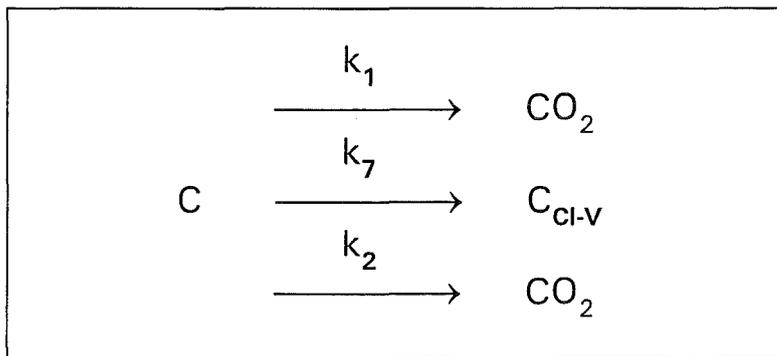


Abb. 60: Reaktionsschema zur Bildung polychlorierter Spurenverbindungen

Die zeitabhängige Bildung der gesamten Konzentration an polychlorierten Verbindungen ( $C_{Cl-V}$ ) kann beschrieben werden durch folgende Differentialgleichung :

$$\begin{aligned}
 \frac{d[C_{Cl-V}]}{dt} &= k_7 \cdot [C] \\
 &= k_7 \cdot [C_0] \cdot \left( a \cdot e^{-k_1 \cdot t} + b \cdot e^{-k_2 \cdot t} \right)
 \end{aligned}$$

Nach Integration ergibt sich für den Konzentrationsverlauf aller gebildeten polychlorierten Verbindungen ( $C_{Cl-V}$ ) folgende Gleichung:

$$[C_{Cl-V}] = K - \frac{k_7 \cdot a \cdot [C_0]}{k_1} \cdot e^{-k_1 \cdot t} - \frac{k_7 \cdot b \cdot [C_0]}{k_2} \cdot e^{-k_2 \cdot t}$$

Als Konstante K wird nun folgender Ausdruck gewählt:

$$K = \frac{k_7 \cdot a \cdot [C_0]}{k_1} + \frac{k_7 \cdot b \cdot [C_0]}{k_2}$$

Durch Einsetzen von K erhält man :

$$[C_{Cl-V}] = \frac{k_7 \cdot a \cdot [C_0]}{k_1} \left( 1 - e^{-k_1 \cdot t} \right) + \frac{k_7 \cdot b \cdot [C_0]}{k_2} \left( 1 - e^{-k_2 \cdot t} \right)$$

Zur vollständigen Beschreibung des vorgestellten Modells (Abb. 60, S. 120) soll nun die Geschwindigkeitskonstante  $k_7$  ermittelt werden. Damit kann dann, durch Kenntnis von  $k_1$  und  $k_2$ , der modellierte Konzentrationsverlauf der Gesamtheit aller gebildeten polychlorierten Verbindungen dargestellt werden.

Die Schwierigkeit war nun, daß aufgrund der verwendeten Analysentechnik nur eine begrenzte Anzahl an polychlorierten Verbindungen quantitativ bestimmt werden konnte. Die sehr leicht flüchtigen Produkte, wie beispielsweise polychlorierte Methane, Ethane, Ethene und vor allem Butadiene, konnten jedoch noch qualitativ analysiert werden. Offenbar müssen diese sich vermutlich in beträchtlichem Maße bilden.

Nun wurden zunächst die gemessenen Konzentrationen an polychlorierten Verbindungen umgerechnet auf  $\mu\text{mol}$  organisch gebundenen Kohlenstoff ( $C_{Cl-V,q}$ ) sowie  $\mu\text{mol}$  organisch gebundenes Chlor ( $Cl_{Cl-V,q}$ ) (siehe Tabellen 32 + 34, S. 123 + 127).

Damit konnte zunächst  $k_{7q}$  der quantitativ bestimmten polychlorierten Verbindungen ( $C_{Cl-Vq}$ ) nach folgender Gleichung, analog S. 120, ermittelt werden :

$$[C_{Cl-Vq}] = \frac{k_{7q} \cdot a \cdot [C_0]}{k_1} \left( 1 - e^{-k_1 \cdot t} \right) + \frac{k_{7q} \cdot b \cdot [C_0]}{k_2} \left( 1 - e^{-k_2 \cdot t} \right)$$

Dazu wurde wieder eine parametrische Optimierung obiger Gleichung durchgeführt, wobei wieder dieselbe Hauptbedingung gilt, die auf S. 90 unten beschrieben ist.

Aus  $k_{7q}$  kann dann  $k_7$  nach folgender Gleichung berechnet werden:

$$k_7 = k_{7q} \cdot \frac{EOX + VOX}{[Cl_{Cl-Vq}]}$$

Nach der thermischen Behandlung der Flugasche wurde bestimmt <sup>[32]</sup> :

EOX = extractable organic chlorine

VOX = volatile organic chlorine

Hierzu müssen einige weitreichende Annahmen gemacht werden:

- Zum einen wird angenommen, daß sich die Summe der aus der Literatur übernommenen Werte EOX + VOX nach derselben Differentialgleichung aus dem Restkohlenstoff der Flugasche bildet wie die tatsächlichen Werte des organisch gebundenen Chlors ( $C_{Cl-Vq}$ ) der quantitativ gemessenen polychlorierten Verbindungen.
- Weiterhin wird angenommen, daß der mittlere Chlorierungsgrad aller gebildeten organischen Chlorverbindungen in Abhängigkeit der Versuchsdauer und der Temperatur derselbe ist wie für die quantitativ gemessenen organischen Chlorverbindungen. Der Chlorierungsgrad aller quantitativ gemessenen organischen Chlorverbindungen steigt von 30 bis 240 min. um 3 - 6% an und ist in Abhängigkeit der Temperatur innerhalb der Fehlergrenzen von 5 - 10% konstant.
- Da aus der Literatur <sup>[32]</sup> nur für 350°C die Daten von EOX + VOX derselben Flugasche vorliegen, wird auch für 400° und 450°C der Quotient  $k_7/k_{7q}$  angenommen.

Aufgrund der gemachten Annahmen kann für alle gebildeten organischen Chlorverbindungen folgende Abhängigkeit in guter Näherung gefunden werden :

$$\frac{C_{\text{Cl-V}}}{\text{Cl}_{\text{Cl-V}}} = 2$$

$C_{\text{Cl-V}}$  = Konzentration des organisch gebundenen Kohlenstoffs aller gebildeten polychlorierten Verbindungen

$\text{Cl}_{\text{Cl-V}}$  = Konzentration des organisch gebundenen Chlors aller gebildeten polychlorierten Verbindungen

#### 7.4.2 Organisch gebundener Kohlenstoff

Der Konzentrationsverlauf des organisch gebundenen Kohlenstoffs der quantitativ gemessenen polychlorierten Verbindungen ( $C_{\text{Cl-V } q}$ ) kann durch parametrische Optimierung des Reaktionsmodells recht gut beschrieben werden (Tabelle 32, Abb. 61, S. 123/124). Als Ergebnis wurde die Geschwindigkeitskonstante  $k_{7q}$  (S. 122) ermittelt. Aus der Literatur <sup>[32]</sup> kann als Summe EOX + VOX derselben Flugasche bei 350°C und 240 min. Reaktionszeit ein Wert von 201  $\mu\text{g/g}$  übernommen werden. Aufgrund der vermuteten Abhängigkeit des gebildeten organisch gebundenen Chlors vom Schwefelgehalt der Flugasche (siehe Abb. 43 S. 82) reduziert sich dieser Wert auf 183  $\mu\text{g/g}$  für die verwendete Flugasche mit 1% zudotiertem Schwefel. Aus dem Konzentrationsverlauf des organisch gebundenen Chlors der quantifizierten polychlorierten Verbindungen ( $\text{Cl}_{\text{Cl-V } q}$ ) auf Seite 127 erhält man bei 350°C und 240 min. Reaktionszeit mit 1% zudotiertem Schwefel einen Wert von 78  $\mu\text{g/g}$  Flugasche. Es konnten also **43% aller gebildeten polychlorierten Verbindungen** quantitativ bestimmt werden.

**Tabelle 32:** Konzentrationen [ $\mu\text{mol/mol } C_0$ ] des organisch gebundenen Kohlenstoffs ( $C_{\text{Cl-V } q}$ ) aller quantifizierten polychlorierten Verbindungen

Zeit [min.]	350°C		400°C		450°C	
	Meßwert	kinet. Modell	Meßwert	kinet. Modell	Meßwert	kinet. Modell
3	-	43,3	-	35,0	-	17,0
15	-	182,5	-	149,3	-	72,8
30	212,8	313,6	323,7	256,4	119,5	124,6
60	831,2	521,4	597,5	417,2	275,0	197,6
120	863,4	862,0	573,2	654,4	283,6	291,1
240	1065,5	1376,6	918,2	961,0	352,4	387,5
600	-	2144,3	-	1284,7	-	451,2

Insgesamt nimmt die Konzentration an organisch gebundenem Kohlenstoff der gebildeten und quantifizierten polychlorierten Verbindungen von 350° bis 450°C deutlich ab. Im Vergleich zu 350°C wird bei 400°C nur noch 60% und bei 450°C sogar nur noch 21% gebildet. Anhand des kinetischen Modells sind nach 240 min. Reaktionszeit bei 350°C etwa 64 % der polychlorierten Verbindungen gebildet. Dieser Wert steigt bei 400°C auf 75% an, und bei 450°C ist die Reaktion mit 86% Umsatz am weitesten fortgeschritten.

Organisch gebundener Kohlenstoff ( $C_{Cl-Vq}$ ) der quantitativ analysierten polychlorierten Verbindungen

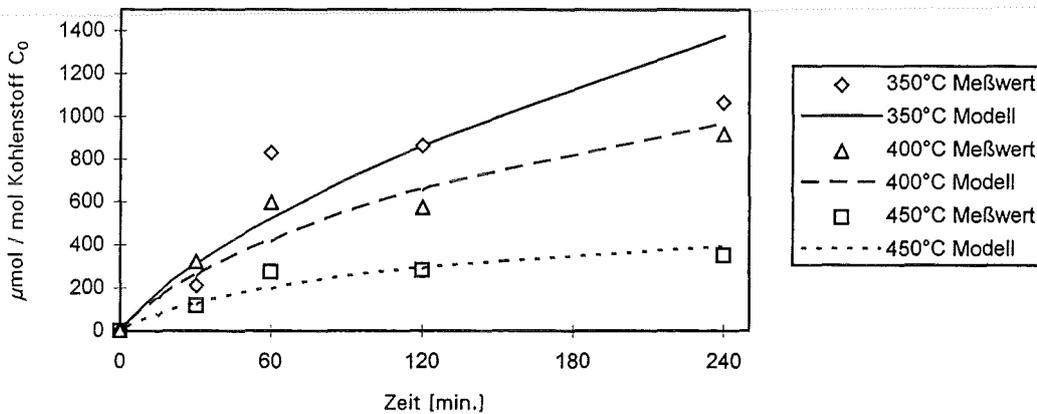


Abb. 61: Konzentrationsverlauf des organisch gebundenen Kohlenstoffs der quantitativ analysierten polychlorierten Verbindungen ( $C_{Cl-Vq}$ )

Aus der durch parametrische Optimierung (S. 90) erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten  $k_{7q}$  der Bildung der gesamten quantifizierten polychlorierten Verbindungen konnte nun  $k_7$  näherungsweise durch Anwendung einiger vereinfachender Annahmen (S. 122/123) berechnet werden:

Parameter	350°C	400°C	450°C
$k_{7q}$	1,52 E-05	1,22 E-05	0,59 E-05
$k_7$	3,57 E-05	2,86 E-05	1,38 E-05

Damit konnte nun anhand des kinetischen Modells (S. 120) der Konzentrationsverlauf des organisch gebundenen Kohlenstoffs aller gebildeten polychlorierten

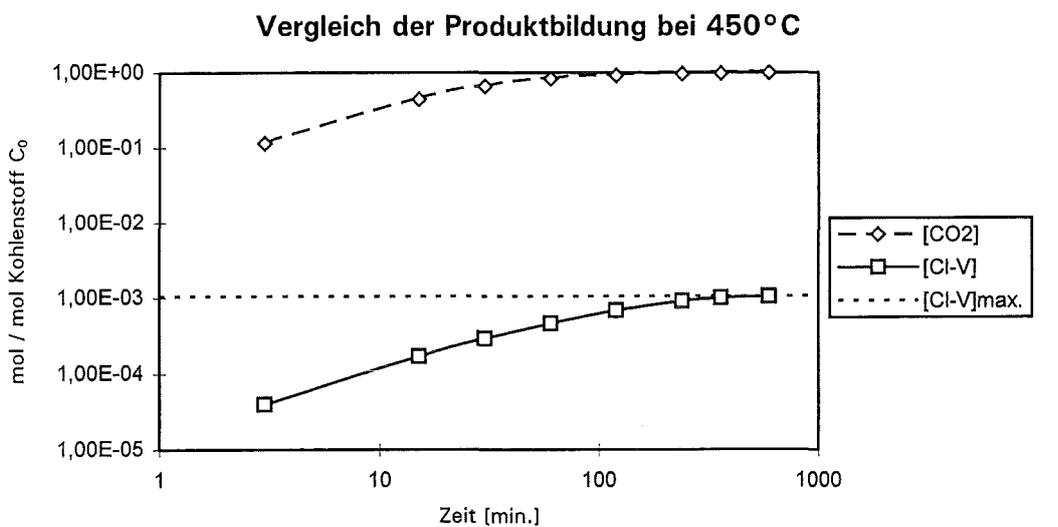
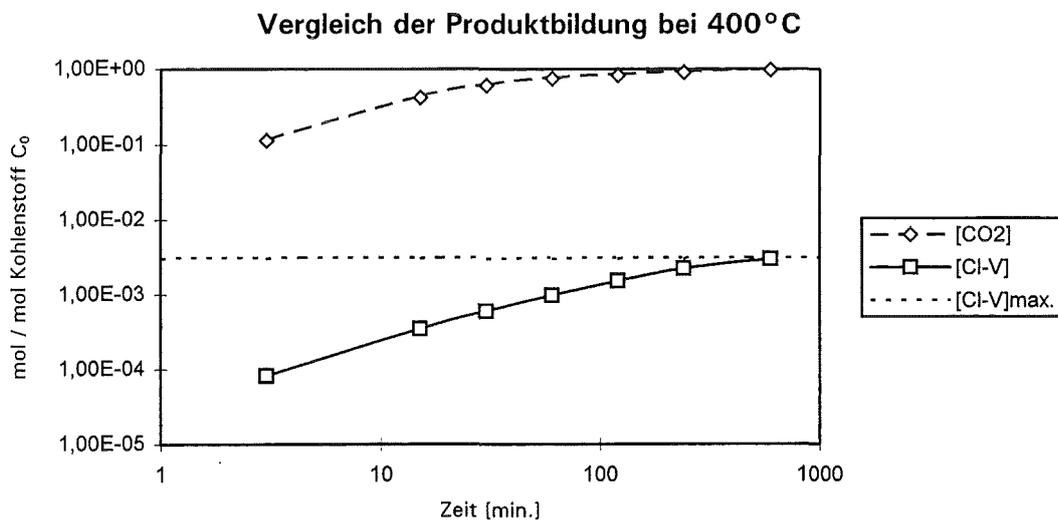
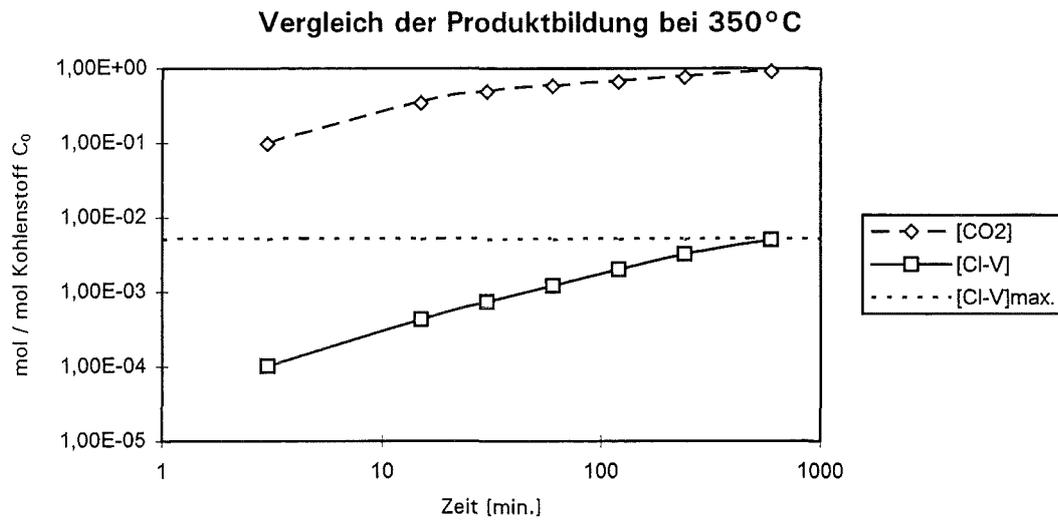


Abb. 62: Bildung des organisch gebundenen Kohlenstoffs aller polychlorierten Verbindungen ( $C_{Cl-V}$ ) und von Kohlendioxid als Hauptprodukt

Verbindungen [ $C_{Cl-V}$ ] und von Kohlendioxid als Hauptprodukt beschrieben werden (Abb. 62, S. 125; Tabelle 33, S. 126).

Nach dem kinetischen Modell nimmt von 350°C bis 450°C der Anteil an Kohlenstoff, der zu polychlorierten organischen Verbindungen abgebaut wird, immer mehr ab. Insgesamt ist diese Umsetzung zu polychlorierten Verbindungen nur sehr gering und beträgt 0,5% bei 350°C, 0,3% bei 400°C und nur 0,1% bei 450°C, weshalb man bei der De-Novo-Synthese auch von einer Bildung polychlorierter Spurenstoffe spricht.

**Tabelle 33:** Bildungsraten des organisch gebundenen Kohlenstoffs aller gebildeten polychlorierten Verbindungen ( $C_{Cl-V}$ ) und von Kohlendioxid (Werte in mol / mol Kohlenstoff  $C_0$ )

Zeit [min.]	350°C		400°C		450°C	
	[CO <sub>2</sub> ]	[C <sub>Cl-V</sub> ]	[CO <sub>2</sub> ]	[C <sub>Cl-V</sub> ]	[CO <sub>2</sub> ]	[C <sub>Cl-V</sub> ]
3	0,098	1,02 E-04	0,114	8,20 E-05	0,115	3,97 E-05
15	0,345	4,29 E-04	0,423	3,50 E-04	0,443	1,70 E-04
30	0,485	7,37 E-04	0,612	6,01 E-04	0,660	2,92 E-04
60	0,583	1,22 E-03	0,751	9,78 E-04	0,831	4,62 E-04
120	0,660	2,02 E-03	0,828	1,53 E-03	0,914	6,81 E-04
240	0,764	3,23 E-03	0,903	2,25 E-03	0,964	9,06 E-04
600	0,919	5,04 E-03	0,980	3,01 E-03	0,996	1,06 E-03

#### 7.4.3 Organisch gebundenes Chlor

Der Konzentrationsverlauf des organisch gebundenen Chlors der quantitativ analysierten polychlorierten Verbindungen ( $Cl_{Cl-V q}$ ) kann mit Hilfe der Gleichungen auf S. 122/123 vereinfacht beschrieben werden durch:

$$[Cl_{Cl-V q}] = \frac{k_{7q}}{2} \left( \frac{a \cdot [C_0]}{k_1} (1 - e^{-k_1 \cdot t}) + \frac{b \cdot [C_0]}{k_2} (1 - e^{-k_2 \cdot t}) \right)$$

Es kann also ein direkter Zusammenhang zwischen der Bildung von flüchtigem organisch gebundenem Chlor und dem Abbau von makromolekularem Kohlenstoff der Flugasche zu organischen Verbindungen gefunden werden.

Tabelle 34: Konzentrationen [ $\mu\text{mol/mol C}_0$ ] des organisch gebundenen Chlors ( $\text{Cl}_{\text{Cl-V q}}$ ) der quantitativ analysierten polychlorierten Verbindungen

Zeit [min.]	350°C		400°C		450°C	
	Meßwert	kinet. Modell	Meßwert	kinet. Modell	Meßwert	kinet. Modell
3	-	22,2	-	17,9	-	8,7
15	-	93,4	-	76,3	-	37,3
30	102,5	160,4	148,1	131,2	58,2	63,8
60	419,6	266,7	294,2	213,4	140,6	101,1
120	429,2	440,9	286,0	334,7	148,0	148,9
240	553,4	704,1	445,2	491,6	173,6	198,2
600	-	1096,8	-	657,1	-	230,8

Analog dem organisch gebundenen Kohlenstoff (S. 124) sinkt nach dem Reaktionsmodell (S. 120) die Konzentration des organisch gebundenen Chlors der quantitativ analysierten polychlorierten Verbindungen (Abb. 63, S. 127) bei 450°C und 600 min. Reaktionszeit auf 21% des Wertes bei 350°C ab.

Organisch gebundenes Chlor ( $\text{Cl}_{\text{Cl-V q}}$ ) der quantitativ analysierten polychlorierten Verbindungen

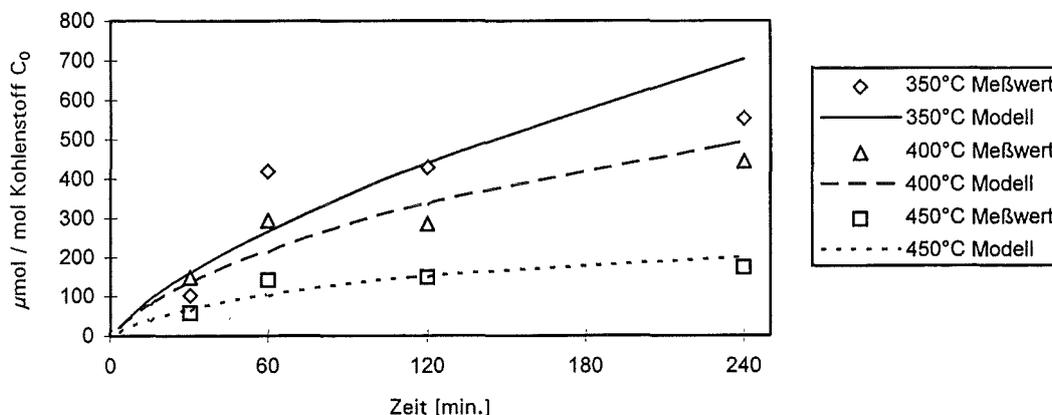


Abb. 63: Konzentrationsverlauf des organisch gebundenen Chlors der quantitativ analysierten polychlorierten Verbindungen ( $\text{Cl}_{\text{Cl-V q}}$ )

Bei der nun folgenden Auswertung der experimentell gemessenen Konzentrationen polychlorierter Spurenstoffe standen zwei Vermutungen zur Diskussion:

- Erstens konnte man vermuten, daß aufgrund des Chlorierungspotentials der Flugasche eine Chlorierung der gebildeten Produkte in Abhängigkeit der Reaktionszeit erfolgt. Anhand der Steigungen der Regressionsgeraden in Abb. 64 (S. 128) sollte geklärt werden, ob das Chlorierungspotential von 350°

bis 450°C kleiner wird. Es war anzunehmen, daß bei Temperaturerhöhung die Verweilzeiten zur Chlorierung der Produkte an der Oberfläche kürzer werden, weshalb insgesamt das Chlorierungspotential abnehmen sollte.

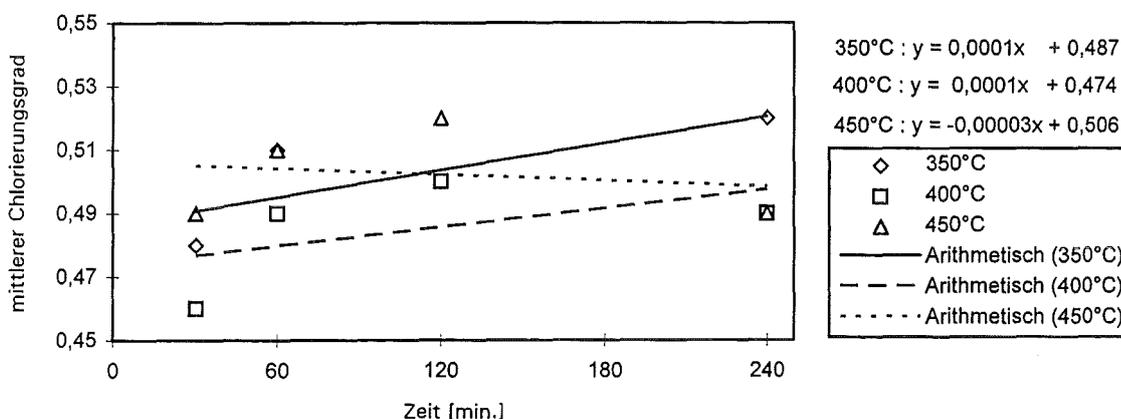
- Zweitens wäre es plausibel, daß mit zunehmender Temperatur auf der heißen Oberfläche der Flugasche eine bevorzugte Reaktion niedrigchlorierter Produkte zu niedermolekularen oder polymeren Verbindungen erfolgt. Diese könnten dann mit der verwendeten Analysentechnik nicht mehr quantitativ erfaßt werden. Deshalb müßte dann insgesamt bei Temperaturerhöhung der Chlorierungsgrad der verbleibenden quantifizierbaren Produkte ansteigen.

Bildet man den Quotienten der Meßwerte des organisch gebundenen Chlors ( $Cl_{Cl-V_q}$ ) durch den organisch gebundenen Kohlenstoff ( $C_{Cl-V_q}$ ), so erhält man die Werte der Tabelle 35 (S. 128). Durch lineare Regression dieser Werte erhält man die Geraden der Abb. 64 (S. 128).

**Tabelle 35:** Zeitabhängigkeit des mittleren Chlorierungsgrades der quantitativ analysierten polychlorierten Verbindungen ( $Cl_{Cl-V_q} / C_{Cl-V_q}$ )

Zeit	350°C	400°C	450°C
[min.]	$Cl_{Cl-V_q} / C_{Cl-V_q}$	$Cl_{Cl-V_q} / C_{Cl-V_q}$	$Cl_{Cl-V_q} / C_{Cl-V_q}$
30	0,48	0,46	0,49
60	0,51	0,49	0,51
120	0,50	0,50	0,52
240	0,52	0,49	0,49

**Zeitabhängigkeit des mittleren Chlorierungsgrades der quantifizierten polychlor. Verbindungen bei 350°, 400° und 450°C**



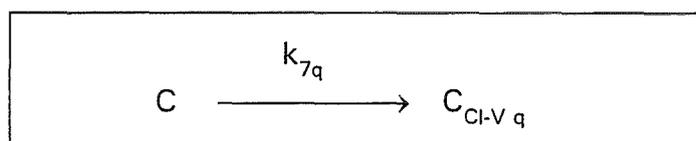
**Abb. 64:** Zeitabhängigkeit des mittleren Chlorierungsgrades ( $Cl_{Cl-V_q} / C_{Cl-V_q}$ ) der quantitativ analysierten polychlorierten Verbindungen

Man kann anhand der Abb. 64 (S. 128) erkennen, daß bezüglich des mittleren Chlorierungsgrades der quantitativ analysierten polychlorierten Verbindungen, in Abhängigkeit der Reaktionszeit von 30 bis 240 min. innerhalb des Fehlerbereichs keine Veränderung festzustellen ist.

Aufgrund der obigen Ergebnisse kann daher bezüglich der Vermutungen auf S. 128 oben keine Aussage getroffen werden.

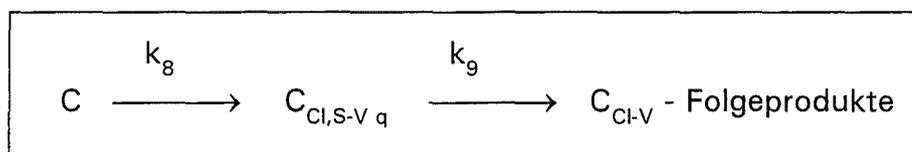
#### 7.4.4 Organisch gebundener Schwefel

Die Bildung aller quantitativ analysierten polychlorierten Verbindungen ( $C_{Cl-V q}$ ) kann als Teilreaktion des katalysierten Kohlenstoffabbaus der Flugasche beschrieben werden (ab S. 120):



Aufgrund der Stabilität der C-Cl-Bindung wird näherungsweise angenommen, daß ein Abbau gebildeter chlorierter Verbindungen überwiegend durch C-C- Cracking oder Polymerisation erfolgt, wobei letztere eine untergeordnete Rolle spielen dürfte. Einmal gebildete niedermolekulare C-Cl - Verbindungen werden durch Verdampfung dem System entzogen, womit weitere Abbaureaktionen wie Dechlorierung oder Oxidation vernachlässigt werden können.

Im Gegensatz hierzu gilt für den Konzentrationsverlauf aller quantifizierten polychlorierten Schwefel-Verbindungen in einer ersten Näherung folgendes Modell:



Hierbei muß eine weitere Konstante  $k_9$  eingeführt werden, da mit zunehmender Reaktionsdauer eine erhebliche Reduktion der quantitativ meßbaren Schwefel-Verbindungen ( $C_{Cl,S-V q}$ ) zu beobachten ist. Vermutlich treten Folgereaktionen mit zunehmender Verweilzeit der Verbindungen auf der heißen Oberfläche der Flugasche, wie Desulfurierung oder Oxidation zum Sulfon auf.

Der zeitliche Verlauf der Konzentration des organisch gebundenen Kohlenstoffs aller quantitativ analysierten polychlorierten Schwefel-Verbindungen ( $C_{Cl,S-V q}$ ) wird beschrieben durch folgende Differentialgleichung (analog S. 96):

$$\frac{d[C_{Cl,S-V q}]}{dt} = k_8 \cdot [C] - k_9 \cdot [C_{Cl,S-V q}]$$

Diese lineare Differentialgleichung erster Ordnung lässt sich mit Hilfe der Lagrangeschen Methode der Variation der Konstanten lösen <sup>[35]</sup>, und nach Integration folgt:

$$[C_{Cl,S-V q}] = \frac{k_8 \cdot a \cdot [C_0]}{k_1 - k_9} \left( e^{-k_9 \cdot t} - e^{-k_1 \cdot t} \right) + \frac{k_8 \cdot b \cdot [C_0]}{k_2 - k_9} \left( e^{-k_9 \cdot t} - e^{-k_2 \cdot t} \right)$$

Der Konzentrationsverlauf des organisch gebundenen Kohlenstoffs der quantitativ analysierten polychlorierten Schwefel-Verbindungen ( $C_{Cl,S-V q}$ ) kann nun mathematisch beschrieben werden. Durch Kenntnis von  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $a$  und  $b$  (S. 91) sowie nach parametrischer Optimierung obiger Gleichung ergeben sich für die Geschwindigkeitskonstanten  $k_8$  bzw.  $k_9$  folgende Werte :

Parameter	350°C	400°C	450°C
$k_8$	10,35 E-07	8,40 E-07	3,36 E-07
$k_9$	5,19 E-03	6,09 E-03	1,84 E-03

Bei 350°C ist die Geschwindigkeitskonstante der Bildung polychlorierter Schwefelverbindungen ( $k_g$ ) am höchsten und nimmt bis 450°C immer mehr ab. Demgegenüber erreicht bei 400°C die Geschwindigkeitskonstante der Folge- bzw. Abbaureaktionen ( $k_g$ ) deutlich maximale Werte im Vergleich zur Bildungskonstanten. Als Ergebnis der Anpassung des kinetischen Modells bezüglich der gemessenen Konzentrationen ergeben sich die Werte der folgenden Tabelle 36:

**Tabelle 36:** Konzentrationen [ $\mu\text{mol/mol } C_0$ ] des organisch gebundenen Kohlenstoffs ( $C_{\text{Cl,S-V } q}$ ) aller quantitativ analysierten polychlorierten Schwefel-Verbindungen

Zeit [min.]	350°C		400°C		450°C	
	Meßwert	kinet. Modell	Meßwert	kinet. Modell	Meßwert	kinet. Modell
3	-	2,93	-	2,35	-	0,95
15	-	11,92	-	9,11	-	3,73
30	17,64	19,60	12,27	13,95	4,25	5,80
60	39,18	29,85	21,45	18,55	9,50	7,80
120	32,97	41,68	19,37	21,30	8,75	9,21
240	50,51	47,94	19,65	19,11	9,36	9,37
360	-	43,35	-	14,18	-	8,33

Nach dem kinetischen Modell (Abb. 65, S. 131) ist bei 350°C ab 240 min. und bei 400°C ab 120 min. Reaktionszeit mit einer deutlichen Abnahme der quantitativ analysierten polychlorierten Schwefelverbindungen zu rechnen. Bei 450°C ist diese Reduktion nicht so stark. Offenbar können sich die Verbindungen bei 450°C besser den Folgereaktionen durch Verdampfung entziehen.

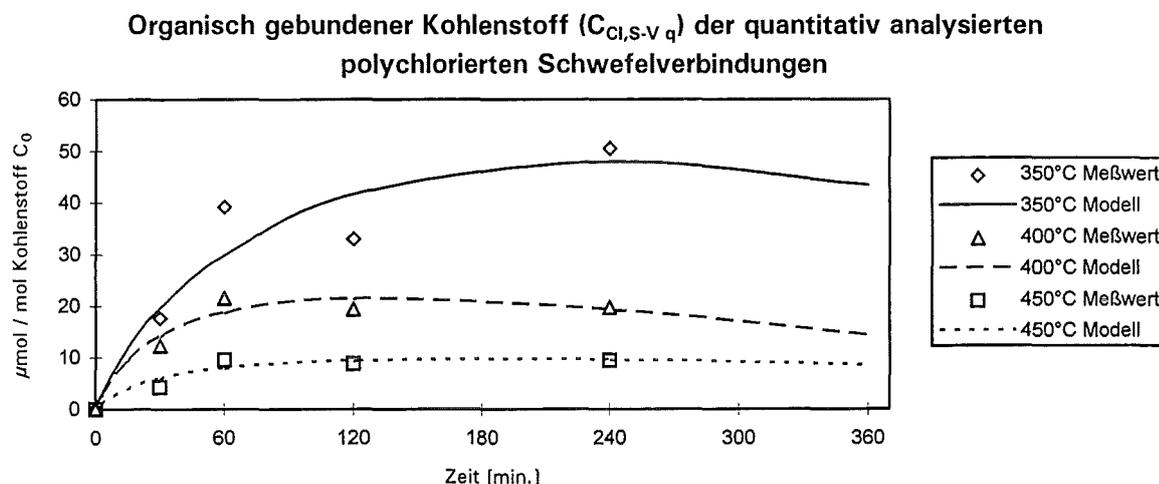


Abb. 65: Konzentrationsverlauf des organisch gebundenen Kohlenstoffs der quantifizierten polychlorierten Schwefel-Verbindungen ( $C_{\text{Cl,S-V } q}$ )

Analog der Bildung des organisch gebundenen Kohlenstoffs der quantitativ analysierten polychlorierten Schwefelverbindungen ( $C_{Cl,S-V q}$ ) kann die Bildung des organisch gebundenen Schwefels ( $S_{Cl,S-V q}$ ) dieser Verbindungen mathematisch beschrieben werden. Bildet man den Quotienten des organisch gebundenen Schwefels ( $S_{Cl,S-V q}$ ) durch den organisch gebundenen Kohlenstoff ( $C_{Cl,S-V q}$ ), so ergibt sich der mittlere Sulfurierungsgrad mit folgenden Werten:

**Tabelle 37:** Zeitabhängigkeit des mittleren Sulfurierungsgrades der quantitativ analysierten polychlorierten Schwefelverbindungen ( $C_{Cl,S-V q} / S_{Cl,S-V q}$ )

Zeit	350°C	400°C	450°C
[min.]	$[S_{Cl,S-V q}] / [C_{Cl,S-V q}]$	$[S_{Cl,S-V q}] / [C_{Cl,S-V q}]$	$[S_{Cl,S-V q}] / [C_{Cl,S-V q}]$
30	0,123	0,119	0,120
60	0,123	0,120	0,121
120	0,141	0,128	0,122
240	0,125	0,125	0,124

Man kann feststellen, daß analog dem Chlorierungsgrad (S. 128) der Sulfurierungsgrad der quantitativ analysierten polychlorierten Schwefelverbindungen in Abhängigkeit der Zeit relativ konstant bleibt (Tabelle 37, S. 132). Im Mittel ist bei allen quantitativ analysierten polychlorierten Schwefelverbindungen näherungsweise auf acht Kohlenstoffatome ein Schwefelatom gebunden. Deshalb kann der Konzentrationsverlauf des organisch gebundenen Schwefels der quantitativ bestimmten polychlorierten Schwefelverbindungen ( $S_{Cl,S-V q}$ ) in guter Näherung durch folgende Gleichung beschrieben werden:

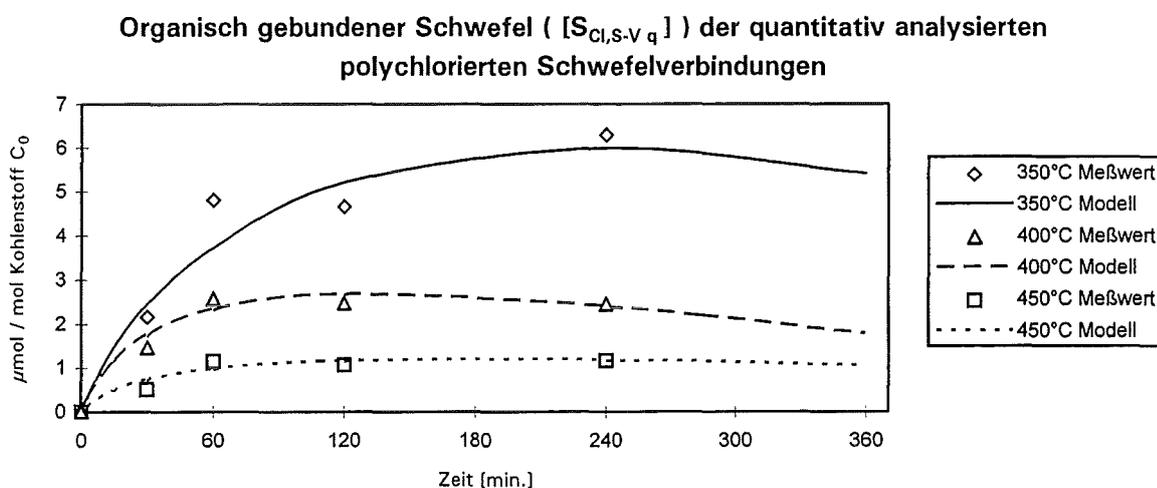
$$[S_{Cl,S-V q}] = \frac{k_8 \cdot a \cdot [C_0]}{8 \cdot (k_1 - k_9)} \left( e^{-k_9 \cdot t} - e^{-k_1 \cdot t} \right) + \frac{k_8 \cdot b \cdot [C_0]}{8 \cdot (k_2 - k_9)} \left( e^{-k_9 \cdot t} - e^{-k_2 \cdot t} \right)$$

Es kann also wieder eine direkte Korrelation zwischen der Bildung von organisch gebundenem Schwefel und dem Abbau von makromolekularem Kohlenstoff der Flugasche zu organischen Verbindungen gefunden werden.

In gleicher Weise wie der organisch gebundene Kohlenstoff ( $C_{Cl,S-V q}$ ) quantifizierter Verbindungen (S. 132), sinkt die Konzentration des organisch gebundenen Schwefels der quantifizierten polychlorierten Schwefelverbindungen bei 450°C und 360 min. Versuchsdauer auf nur noch 19% der Konzentration bei 350°C ab. Anhand der Abb. 66 (S. 133) kann man erkennen, daß die Bildung von organisch gebundenem Schwefel ebenfalls recht gut mit dem kinetischen Modell des katalytischen Kohlenstoffabbaus auf Flugasche korreliert werden kann.

**Tabelle 38:** Konzentrationen [ $\mu\text{mol/mol } C_0$ ] des organisch gebundenen Schwefels ( $S_{Cl,S-V q}$ ) aller quantifizierten polychlorierten Schwefel-Verbindungen

Zeit [min.]	350°C		400°C		450°C	
	Meßwert	kinet. Modell	Meßwert	kinet. Modell	Meßwert	kinet. Modell
3	-	0,37	-	0,29	-	0,12
15	-	1,49	-	1,14	-	0,47
30	2,16	2,45	1,46	1,74	0,51	0,72
60	4,81	3,73	2,57	2,32	1,15	0,97
120	4,66	5,21	2,47	2,66	1,07	1,15
240	6,30	5,99	2,45	2,39	1,16	1,17
360	-	5,42	-	1,77	-	1,04



**Abb. 66:** Konzentrationsverlauf des organisch gebundenen Schwefels ( $S_{Cl,S-V q}$ ) der quantitativ analysierten polychlorierten Schwefelverbindungen

Vor einer weiteren Auswertung der experimentellen Daten sollen zwei Überlegungen zur Diskussion gestellt werden:

- Erstens wäre es möglich, daß während der Anfangsphase des katalytischen Kohlenstoffabbaus kleinere chlorierte radikalische Bruchstücke vom Makromolekül Kohle oder von gebildeten polychlorierten Verbindungen abgespalten werden, die dann mit Schwefel reagieren und entweichen. Somit würde die Konzentration des organisch gebundenen Schwefels ansteigen.
- Zweitens könnten schwerflüchtige große Moleküle mit kleinem S/C-Verhältnis, die an der heißen Oberfläche der Flugasche adsorbiert sind, entweder desulfuriert oder der Schwefel im Molekül wird oxidiert, so daß eine quantitative Bestimmung aufgrund der verwendeten Analysetechnik nicht mehr möglich wäre. Damit würde das S/C-Verhältnis der quantifizierten Verbindungen immer mehr zunehmen und der Sulfurierungsgrad weiter ansteigen.

Durch lineare Regression der Werte aus Tabelle 37, erhält man die Geraden der Abb. 67 (S. 134). Man kann feststellen, daß innerhalb der Fehlergrenzen der mittlere Sulfurierungsgrad der quantitativ analysierten polychlorierten Schwefelverbindungen in Abhängigkeit der Reaktionszeit nahezu konstant bleibt. Daher ergibt sich kein weiterer Informationsgewinn, welcher die Richtigkeit obiger Überlegungen erhärten würde.

**Zeitabhängigkeit des mittleren Sulfurierungsgrades der quantifizierten polychlorierten Schwefelverbindungen bei 350°, 400° und 450°C**

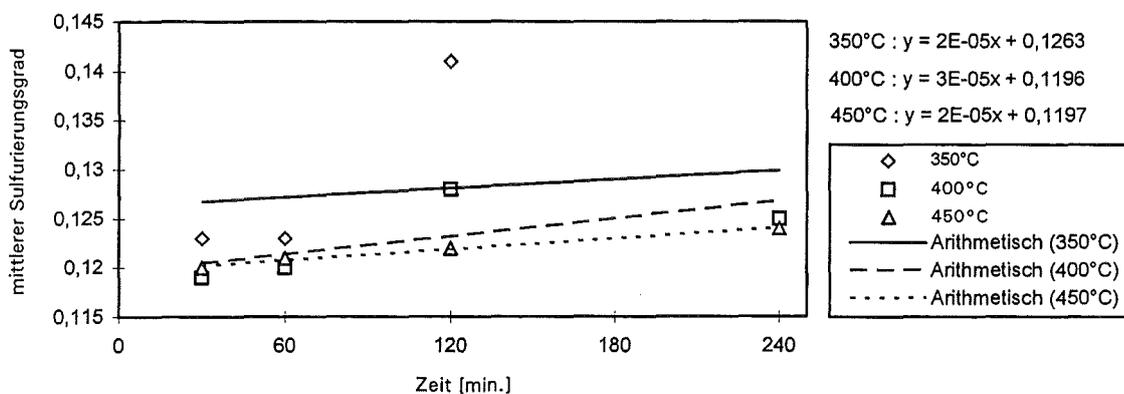


Abb. 67: Zeitabhängigkeit des mittleren Sulfurierungsgrades  $[S_{Cl,S-V,q}] / [C_{Cl,S-V}]$  der quantitativ analysierten polychlorierten Schwefelverbindungen

Man kann nur vermuten, daß wahrscheinlich eine Überlagerung beider Effekte vorhanden ist. Die deutlich erhöhte Bildung der niedrigchlorierten Benzothiophene, des  $\text{Cl}_4$ -Thiophens, der  $\text{Cl}_4$ -Thienothiophene sowie der  $\text{Cl}_{10}$ -Bisbutadienylsulfide spricht für erstere Variante. Der Abbau der Bisbutadienylsulfide sowie der höherchlorierten Benzo- sowie Dibenzothiophene in Abhängigkeit der Zeit und der Temperatur spricht für letztere Überlegung.

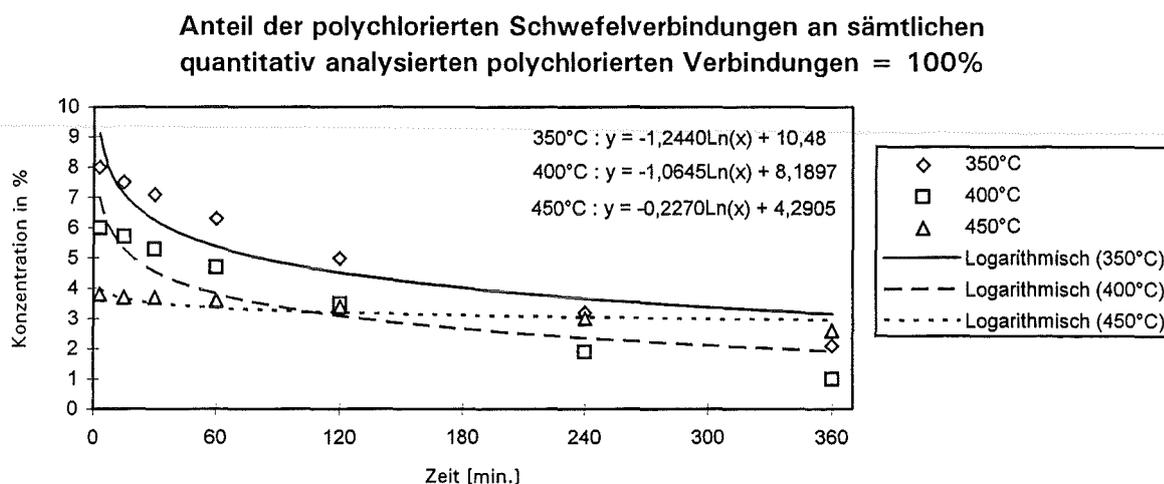


Abb. 68: Anteil der polychlorierten Schwefelverbindungen an sämtlichen quantitativ analysierten polychlorierten Verbindungen

Durch Division der Werte in Tabelle 32 (S. 123) durch die Werte in Tabelle 36 (S. 131) erhält man Abb. 68 (S. 135). Man findet, je nach Temperatur, einen unterschiedlichen logarithmischen Abfall des Anteils der Schwefelverbindungen an sämtlichen quantitativ analysierten polychlorierten Verbindungen. Während kurz nach Beginn des Kohlenstoffabbaus dieser Anteil bei 350°C deutlich am höchsten bei rund 10% liegt, ist nach 360 min. eine Reduktion auf 3 bis 4% vorhanden, ebenso wie bei 450°C.

Offenbar können sich die Verbindungen bei 450°C den Folgereaktionen besser durch Verdampfung entziehen, denn bei 400°C ist ein deutlicher Abfall auf nur noch 1 bis 2% zu beobachten.

#### 7.4.5 Ergebnisse

Zwischen der Bildung von organischen Kohlenstoff-, Chlor- und Schwefel-Verbindungen und dem katalysierten Kohlenstoffabbau von Flugasche besteht ein ursächlicher Zusammenhang. Der Bildungsverlauf dieser „De-Novo-Synthese“<sup>[12,13]</sup> aus partikulärem Restkohlenstoff kann recht gut durch ein kinetisches Modell beschrieben werden.

Vom gesamten Kohlenstoffgehalt der Flugasche reagiert bei 350°C ein Bruchteil von 0,5%, bei 400°C 0,3% und bei 450°C nur noch 0,1% zu polychlorierten Verbindungen. Nach 240 min. Versuchsdauer ist bei 350°C diese Neubildung erst zu 64%, bei 400°C zu 75% und bei 450°C zu 86% abgeschlossen.

Demgegenüber verläuft die Bildung von Kohlendioxid etwas schneller und ist nach 240 min. bei 350°C zu 83%, bei 400°C zu 92% und bei 450°C zu 97% nahezu beendet.

Für die Summe der gebildeten polychlorierten Verbindungen wird näherungsweise ein durchschnittliches Kohlenstoff/Chlor-Verhältnis von 2 gefunden. In Abhängigkeit der Versuchsdauer kann innerhalb der Fehlergrenze keine Veränderung des mittleren Chlorierungsgrades gefunden werden.

Im Vergleich zu allen quantifizierten polychlorierten Verbindungen ist der Anteil der Schwefelverbindungen bei 350°C am höchsten (Abb. 68, S. 135). Für die quantifizierten polychlorierten Schwefelverbindungen wird ungefähr ein durchschnittliches Kohlenstoff/Schwefel-Verhältnis von 8 ermittelt. In Abhängigkeit der Versuchsdauer kann ebenfalls innerhalb der Fehlergrenze keine Veränderung des mittleren Sulfurierungsgrades beobachtet werden.

Insgesamt nimmt bei zunehmender Versuchsdauer und Temperaturerhöhung der Anteil der polychlorierten Schwefelverbindungen an sämtlichen quantitativ analysierten polychlorierten Verbindungen ab, da offenbar der Schwefel irreversibel oxidiert und somit nicht mehr als Schwefelverbindung analytisch erfaßt werden kann.

Bei 350°C werden nach 240 min. Versuchsdauer von 100000 Kohlenstoffatomen des Restkohlenstoffs rund 76400 zu Kohlendioxid abgebaut, 323 reagieren zu polychlorierten Verbindungen, bei denen 164 Chloratome und 1 bis 2 Schwefelatome gebunden werden.

## 7.5 Einfluß von Schwefel

### 7.5.1 Kohlenstoffoxidation

In Kapitel 7.1 konnte der Verlauf der Kohlenstoffoxidation in einer ersten Näherung durch Kombination zweier Reaktionen erster Ordnung beschrieben werden. Dies steht in Einklang mit der Annahme, daß neben dem vermuteten Kupferkatalysator noch weitere Stoffe in der Flugasche enthalten sein können, die den Abbau des partikulären Restkohlenstoffs in einem Temperaturbereich oberhalb von 300°C beschleunigen. Bei der Auswertung der Versuche mit Flugasche unterschiedlichen Schwefelgehaltes erfolgt nun die mathematische Modellierung der Ergebnisse unter Berücksichtigung der Annahme, daß durch 1-3% Schwefel der schnellere kupferkatalysierte Abbau des Kohlenstoffs ( $k_1$ ) nicht beeinflußt wird.

Durch Einsetzen der gemessenen Restkohlenstoffgehalte nach 120 min. Versuchsdauer in die Gleichung des kinetischen Modelles (S. 90) wurden durch Konstanthaltung von  $k_1$  die Geschwindigkeitskonstanten  $k_2$  (Tabelle S. 137) berechnet, und es ergibt sich der zeitliche Verlauf des Restkohlenstoffgehaltes ( $C_t$ ) der Flugasche in Abhängigkeit von deren Schwefelgehalt sowie unter Inertgas.

**Tabelle 39:** Konzentrationen [%] des Restkohlenstoffs ( $C_t$ ) von Flugasche unterschiedlichen Schwefelgehaltes und unter Inertgas als Ergebnis der kinetischen Modellierung (Gasfluß 50 ml/min. ; 30,8 mg/l Wasser)

Zeit [min.]	350°C			400°C					450°C		
	1%S	2%S	3%S	0%S	1%S	2%S	3%S	0%S,He	1%S	2%S	3%S
0	4,26	4,26	4,26	4,26	4,26	4,26	4,26	4,26	4,26	4,26	4,26
30	2,19	2,20	2,21	1,59	1,64	1,65	1,71	4,18	1,44	1,46	1,47
60	1,77	1,79	1,80	0,96	1,05	1,06	1,17	4,10	0,72	0,74	0,75
120	1,44	1,47	1,49	0,59	0,71	0,72	0,91	3,96	0,36	0,39	0,41
240	0,99	1,04	1,07	0,27	0,40	0,41	0,64	3,72	0,15	0,17	0,19

Aufgrund der bisherigen Ergebnisse ist zu vermuten, daß auch unter Inertgas bei 400°C, eine Reaktion der makromolekularen Kohle (S. 120) zu flüchtigen Komponenten (Abb. 69, S. 138) erfolgt. Wahrscheinlich fungieren hierbei an der Oberfläche befindliche Metalloxide als Sauerstofflieferanten. Mit zunehmendem Schwefelgehalt und besonders unter Inertgas wird die Reaktionsgeschwindigkeit

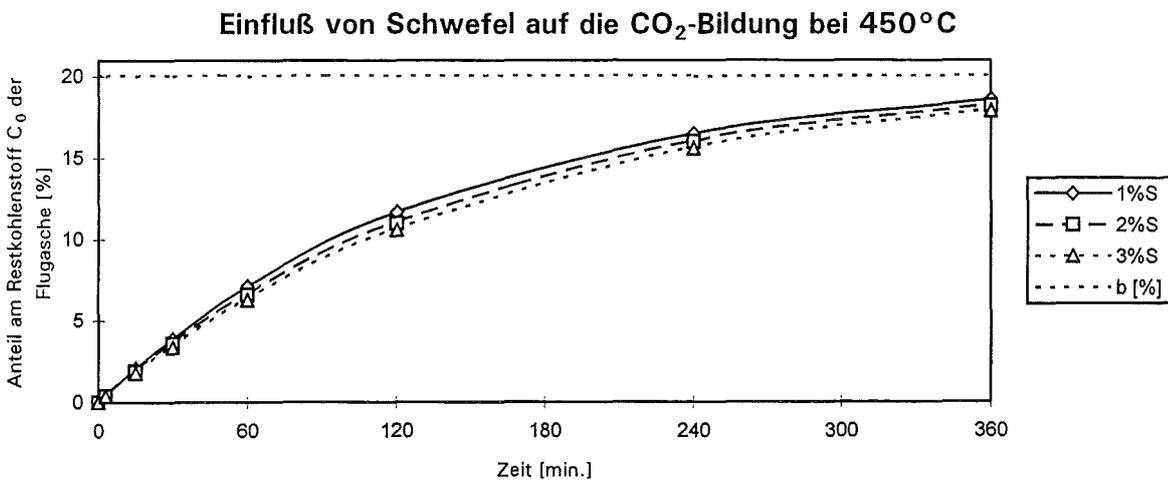
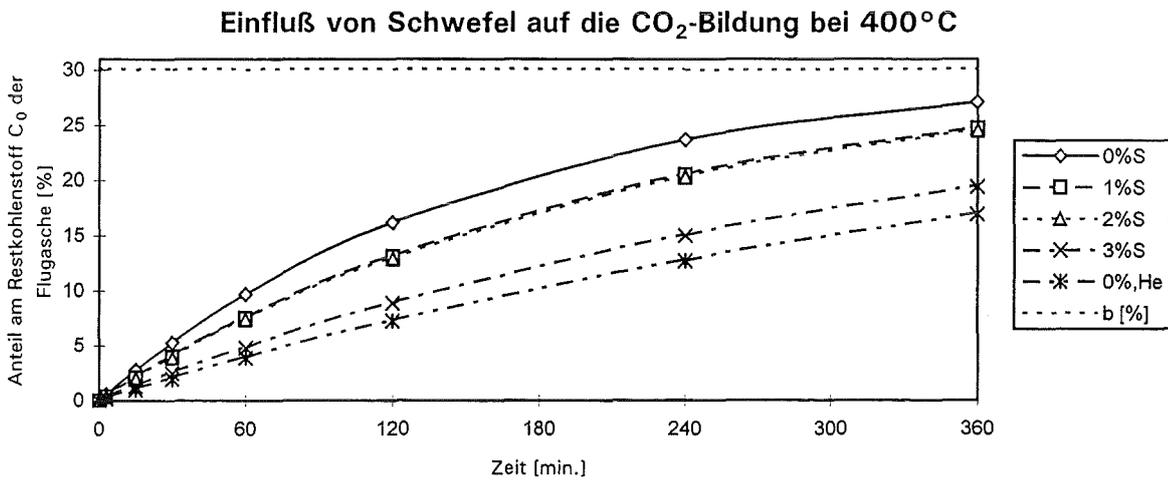
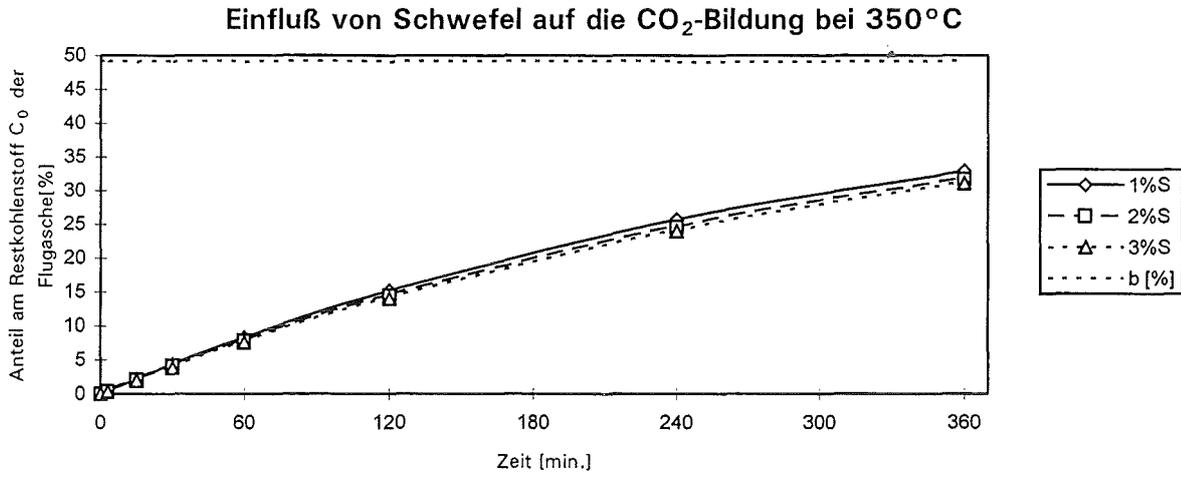


Abb. 69: Verlauf der Bildung von Kohlendioxid aus dem Kohlenstoffanteil b der Flugasche bei unterschiedlichem Schwefelgehalt und unter Inertgas

$k_2$  (S. 89) ( $C_v$ ) erniedrigt. Die Aktivierungsenergie (S. 93), bleibt innerhalb der Fehlergrenzen vermutlich konstant. Durch einen höheren Belegungsgrad der Kohleoberfläche mit Schwefel- oder Heliumatomen könnte die Beweglichkeit des Katalysators (S. 93) erniedrigt, der Stofftransport verlangsamt werden, im Gegensatz zur metallkatalysierten Oxidation von Kohlenstoff zu Kohlendioxid, die nicht beeinflusst wird. Die berechneten Geschwindigkeitskonstanten  $k_2$  der Bildung von Kohlendioxid aus dem Kohlenstoffanteil  $b$  der Flugasche bei unterschiedlichen Versuchsbedingungen sind in folgender Tabelle dargestellt:

Versuchsbedingungen	$k_2$ (350°C)	$k_2$ (400°C)	$k_2$ (450°C)
0 % Schwefel, Luft	-	0,0065	-
1 % Schwefel, Luft	0,0031	0,0048	0,0073
2 % Schwefel, Luft	0,0029	0,0047	0,0067
3 % Schwefel, Luft	0,0028	0,0029	0,0063
0 % Schwefel, Helium	-	0,0023	-

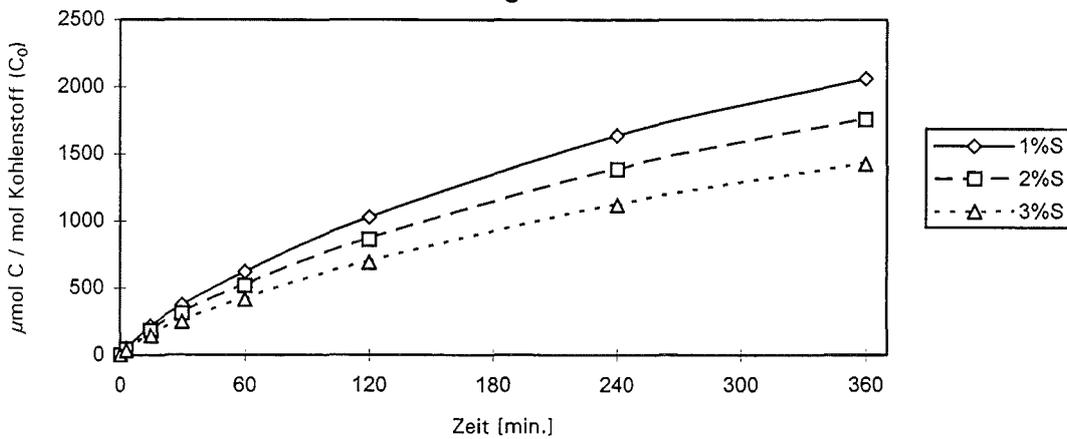
Der Konzentrationsverlauf der langsameren Abbaureaktion des Anteils  $b$  des Restkohlenstoffs der Flugasche zum Hauptprodukt Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ) kann jetzt anhand der Gleichung auf S. 90 berechnet werden. Die Ergebnisse sind in Abb. 69 (S. 138) graphisch dargestellt.

### 7.5.2 Gebundener Kohlenstoff der quantifizierten polychlorierten Verbindungen

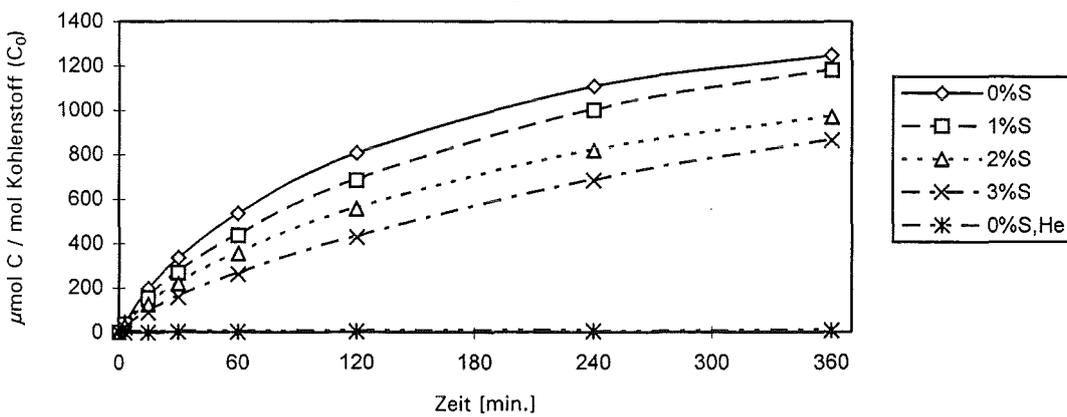
Der Verlauf der Bildung polychlorierter Verbindungen in Abhängigkeit vom Schwefelgehalt der Flugasche soll nun versuchsweise mathematisch beschrieben werden.

Anhand der Regressionswerte für den organisch gebundenen Kohlenstoff ( $C_{\text{Cl-V } q}$ ) aller quantifizierten polychlorierten Verbindungen nach 120 min. Reaktionszeit (S. 81, Abb. 42), konnten durch Einsetzen in die Gleichung für  $[C_{\text{Cl-V } q}]$  (S. 122) die Geschwindigkeitskonstanten  $k_{7q}$  ermittelt werden. Bei 350°C und Flugasche mit 1% zudotiertem Schwefel ergab sich daher eine um 19 % höhere Konstante, als in Kap. 7.4.2, S. 124. Aufgrund der Annahmen S. 122 unten ist es möglich,  $k_7$  aller gebildeten polychlorierten Verbindungen ( $C_{\text{Cl-V}}$ ), S. 120, zu berechnen.

Kohlenstoff ( $C_{Cl-V,q}$ ) aller quantitativ analysierten polychlorierten  
Verbindungen bei 350°C



Kohlenstoff ( $C_{Cl-V,q}$ ) aller quantitativ analysierten polychlorierten  
Verbindungen bei 400°C



Kohlenstoff ( $C_{Cl-V,q}$ ) aller quantitativ analysierten polychlorierten  
Verbindungen bei 450°C

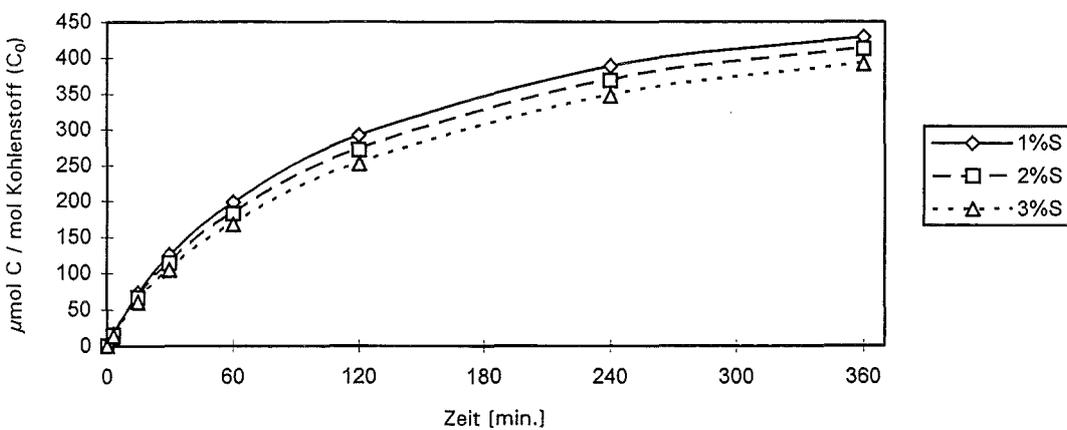


Abb. 70: Konzentrationsverlauf des Kohlenstoffs ( $C_{Cl-V,q}$ ) aller quantitativ analysierten polychlorierten organischen Verbindungen bei unterschiedlichem Schwefelgehalt der Flugasche und unter Inertgas.

Als Ergebnis wurden, in Abhängigkeit von unterschiedlichen Versuchsbedingungen, die folgenden Geschwindigkeitskonstanten der Bildung polychlorierter Verbindungen ermittelt:

Versuchsbedingungen		$k_{7q}$	$k_7$
350°C	1% Schwefel, Luft	1,81 E-05	3,93 E-05
	2% Schwefel, Luft	1,50 E-05	3,26 E-05
	3% Schwefel, Luft	1,20 E-05	2,61 E-05
400°C	0% Schwefel, Luft	1,62 E-05	3,52 E-05
	1% Schwefel, Luft	1,27 E-05	2,76 E-05
	2% Schwefel, Luft	1,03 E-05	2,24 E-05
	3% Schwefel, Luft	0,73 E-05	1,59 E-05
	0% Schwefel, Helium	0,48 E-07	1,04 E-07
450°C	1% Schwefel, Luft	0,59 E-05	1,28 E-05
	2% Schwefel, Luft	0,54 E-05	1,17 E-05
	3% Schwefel, Luft	0,49 E-05	1,07 E-05

Der zeitliche Verlauf der Bildung aller quantifizierten polychlorierten Verbindungen erfolgt durch die Gleichung für  $[C_{Cl-V q}]$  auf S. 122. Die Ergebnisse sind in Abb. 70 (S. 140) dargestellt.

Allgemein nimmt mit zunehmendem Schwefelgehalt der Flugasche der Anteil der gebildeten polychlorierten Verbindungen immer mehr ab. Man kann erkennen, daß dieser Effekt bei 400°C am stärksten ausgeprägt ist. Bei Erhöhung des Schwefelanteils der Flugasche von 1 auf 3% wird die Geschwindigkeitskonstante  $k_7$  der Bildung aller polychlorierten Verbindungen bei 400°C um 42%, bei 350°C um 34% und bei 450°C um 17% erniedrigt.

Mit Flugasche ohne zudosiertem Schwefel und bei Verwendung von Helium als Reaktionsgas anstatt synthetischer Luft wird die Geschwindigkeit der Bildung polychlorierter Verbindungen sehr stark auf 0,3% reduziert, im Vergleich zu 35% für die überwiegende Bildung von Kohlendioxid aus dem Kohlenstoffanteil b der Flugasche ( $k_2$ , S. 139). Es ist daher zu vermuten, daß unter Inertgas die makromolekulare Kohlestruktur bevorzugt zu  $CO_2/CO$  und unchlorierten oder nicht quantifizierten Crackprodukten pyrolysiert wird, wobei der dazu notwendige Sauerstoff von Oberflächenoxiden der Flugasche stammt.

## 8 Fehlerbetrachtung

Bei der Durchführung der analytischen Vorgehensweise zur Quantifizierung der polychlorierten Verbindungen treten einige unvermeidliche Fehler auf. Diese beschränken sich im wesentlichen auf folgende Bereiche:

- Probenaufarbeitung
- Quantifizierung durch GC/AES-Messung zur Ermittlung von Flächenfaktoren
- Ermittlung der substanzspezifischen Flächenfaktoren durch GC/MS-Messung
- Injektorsystem des Gaschromatographen
- Routinemessung im GC/MS-SIM-Modus
- Interner Standard

Diese einzelnen Fehlerquellen werden nun nacheinander beschrieben. Danach erfolgt dann, bei Konstanzhaltung der Flächenfaktoren sowie demselben internen Standard, eine Berechnung der *relativen Konzentrationsabweichungen*. Bei der Ermittlung des *absoluten Fehlers der gemessenen Konzentrationen* werden sämtliche Fehlerquellen berücksichtigt.

### • Probenaufarbeitung

Aufgrund der entwickelten Aufarbeitung der thermisch behandelten Flugasche (Abb. 2, S. 12) treten bis zur Zugabe des internen Standards Fehler bis maximal 10% auf. Hierbei werden Schwankungen bei der Extraktionsmethode, Adsorptionen an Glaswänden, dem Trocknungsmittel oder dem Filtermaterial berücksichtigt.

### • Quantifizierung durch GC/AES-Messung

Da es für sämtliche zu quantifizierenden Verbindungsklassen, außer den polychlorierten Benzolen sowie Dibenzodioxinen, keine  $^{13}\text{C}$ -Standards im Handel gibt, müssen vor einer routinemäßigen Quantifizierung durch GC/MS die entsprechenden substanzspezifischen Flächenfaktoren (S. 20) ermittelt werden. Dazu müssen zunächst einmal die Konzentrationen der in Frage kommenden Verbindungen durch GC/AES mit Thianthren als internem Standard ermittelt werden, wobei Fehler von 1 - 25% auftraten.

### • GC/MS-Messung zur Ermittlung der substanzspezifischen Flächenfaktoren

Als Mittelwert von drei direkt aufeinanderfolgenden GC/MS-Messungen im SIM-Modus wurden die Flächenfaktoren (S. 20) ermittelt. Hierbei traten Abwei-

chungen vom Mittelwert von 2 - 13% auf, trotz der Korrektur von Intensitätsschwankungen durch einen Autotune vor jeder Messung.

- **Injektorsystem des Gaschromatographen**

Als Probenaufgabeverfahren auf die Kapillarsäure wurde ein Split/Splitless-Injektor, ein Heiss-Einspritzverfahren verwendet. Eine prinzipielle Schwäche dieses Verfahrens ist, daß in zunehmendem Maße höherchlorierte Verbindungen mit steigenden Siedepunkten immer unvollständiger auf die Trennsäule aufgebracht werden. Diese Probendiskriminierung wird durch angebackene Verschmutzungen im Injektorteil noch zusätzlich erhöht. Deshalb ist insgesamt bei Verbindungen, die nicht über einen  $^{13}\text{C}$ -Standard, sondern über das Thianthren quantifiziert werden mit systembedingten Fehlern von bis zu 20% zu rechnen.

- **Routinemessung im GC/MS-SIM-Modus**

Bei den Messungen mit  $^{13}\text{C}$ -Standards zur Quantifizierung der polychlorierten Benzole, Dibenzodioxine sowie Dibenzofurane liegen die Fehler in einer Größenordnung von höchstens 5%. Demgegenüber beträgt der reine Meßfehler bei der Quantifizierung der restlichen polychlorierten Verbindungen maximal 13%.

- **Interne Standards**

Die Herstellung der Internen Standards erfolgte durch Einwaage und Verdünnung. Die Zugabe zu den Proben erfolgte über gasdichte Spritzen. Aufgrund der Wäge- und Pipettierfehler ist bei beiden Vorgängen mit jeweils 5% Meßungenauigkeit zu rechnen.

Durch Einsetzen dieser Einzelfehler in das Gauß'sche Fehlerfortpflanzungsgesetz ergibt sich aufgrund der Konstanthaltung der Flächenfaktoren **eine relative Konzentrationsabweichung** der überwiegend ermittelten Werte von **27%**. Für eine Bewertung der beobachteten Effekte ist diese Genauigkeit jedoch völlig ausreichend.

Bei der Ermittlung des **absoluten Fehlers der gemessenen Konzentrationen** zu den tatsächlichen Werten müssen die restlichen Fehlerquellen berücksichtigt werden, wobei eine Abweichung von **39%** berechnet wird.

Bei Verbindungen, deren Bildungsraten sich nahe der Nachweisgrenze bewegen, können diese Fehler auf das Doppelte bis Dreifache ansteigen. Da jedoch diese Werte im Vergleich zu den Bildungsmaxima meist um Größenordnungen kleiner sind, ergibt sich keine grundlegende Änderung der beobachteten Effekte.

## 9 Zusammenfassende Diskussion und Ausblick

### 9.1 Zusammenfassende Diskussion

#### 9.1.1 Einführung

Seitdem polychlorierte Dibenzodioxine (PCDD) und Dibenzofurane (PCDF) in Flugaschen von Müllverbrennungsanlagen nachgewiesen wurden<sup>[5]</sup>, hat die internationale Forschung viele Ansätze geliefert, um die Reaktionen mit Kohlenstoff auf Flugasche zu verstehen. Die Mechanismen der Bildung einzelner polychlorierter Verbindungsklassen sind noch nicht eindeutig geklärt. Allgemein hat sich jedoch die Theorie durchgesetzt, daß eine heterogen katalysierte Abbaureaktion des partikulären Kohlenstoffs<sup>[33]</sup> auf Flugaschen oder vergleichbaren Modellsystemen dominiert. Das System einer Kupfer-(I/II)-katalyse ist vermutlich involviert in Oxidations- und Halogenierungsreaktionen von Kohlenstoff und organischen Strukturen. Diese duale Funktion<sup>[50]</sup> steht in Einklang mit experimentellen Befunden, und erklärt folgende Sachverhalte:

- Niedertemperatur-Oxidation von Kohlenstoff zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{CO}$ <sup>[13]</sup> zwischen  $300^\circ$  und  $350^\circ\text{C}$ , wobei es zwei Theorien<sup>[46, 47]</sup> bezüglich der Katalyse gibt, den Sauerstoffübertragungsmechanismus und den Elektronenübertragungsmechanismus
- De-Novo-Synthese<sup>[13]</sup> als Nebenreaktion, wobei Kohlenstoff-Halogen-Bindungen neu gebildet werden. Dies geschieht durch eine metall-katalysierte Halogenierung durch Chlorid- (Bromid-) Transfer nach einem 2-Stufen-Mechanismus<sup>[42, 18, 41]</sup>. Dies beinhaltet eine „side-on“ Halogenierung von makromolekularem Kohlenstoff oder adsorbierten Molekülen.
- Halogen-Austausch-Reaktionen von PXDD und PXDF ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ )<sup>[17, 15]</sup>
- Die makromolekulare Kohlenstoffstruktur wird durch zunehmende Chlorierung stabilisiert<sup>[9]</sup>, und durch relativ geringen oxidativen Abbau werden polychlorierte Bruchstücke freigesetzt<sup>[43, 45]</sup>.
- Parallel zum oxidativen Kohlenstoffabbau erfolgt eine Abnahme des TOX (Total Organic Halogen) und eine Zunahme an EOX (Extractable Organic Halogen)<sup>[32]</sup>. TOX ist um eine Größenordnung höher als EOX, weshalb die makromolekulare Kohlenstoffstruktur chloriert sein muß.
- Zerstörung von PCDD/F durch Oxidation oder Dechlorierung<sup>[44]</sup>
- PCDD/F werden direkt als Zersetzungsprodukte von makromolekularem  $^{13}\text{C}$ -Kohlenstoff gebildet<sup>[48, 49]</sup>

Somit besteht kein Zweifel mehr an der Tatsache, daß der partikuläre Kohlenstoff von Flugasche in einer heterogen katalysierten Gas-Feststoffreaktion abgebaut wird und als direkte Quelle polychlorierter Verbindungen betrachtet werden muß.

### 9.1.2 Zum Mechanismus der De-Novo-Synthese

Die Mechanismen der durch De-Novo-Synthese gebildeten polychlorierten Verbindungsklassen sind noch nicht eindeutig geklärt.

- Als ein wichtiges Ergebnis dieser Arbeit konnten reaktive chlororganische Bruchstücke des heterogen katalysierten Kohlenstoffabbaus durch eine Optimierung des analytischen Verfahrens identifiziert und quantitativ bestimmt werden (S.116). Im einzelnen handelt es sich hierbei um Cl<sub>7</sub>-Styrol, Cl<sub>8</sub>-Styrol, Cl<sub>10</sub>-Phenylbutadien, Cl<sub>10</sub>-Vinyl-naphthaline, Cl<sub>10</sub>-Oktatetraen, Cl<sub>12</sub>-Bisphenylethene und Cl<sub>10</sub>-Bisbutadienylsulfide. Diese Verbindungsklassen haben nach einer Reaktionszeit von rund 60 min. ein Bildungsmaximum und sind nach 120 bis 240 min. nur noch in geringer Menge vorhanden.
- Durch die oxidative Crackung der Kohle wird im Spurenbereich eine Vielzahl bevorzugt aromatischer Bruchstücke freigesetzt (S. 24), wobei durch Perchlorierung oder Reaktion mit Schwefel bestimmte Strukturen wie Styrole, Vinylaromaten, Phenylbutadiene oder aliphatische ungesättigte Verbindungen soweit stabilisiert werden, daß eine Analyse durch GC/MS und GC/AED möglich wird.
- Der zudotierte elementare Schwefel fungiert vermutlich als Radikalfänger und ist vor allem zwischen 350°C und 400°C involviert in Reaktionen mit Butadienen, Vinylbutadienen, Styrolen, Biphenylen und Phenylbutadienen, wobei Thiophene, Bisbutadienylsulfide, Thienothiophene, Benzothiophene, Dibenzothiophene und Phenylthiophene gebildet werden. In Abhängigkeit der Reaktionszeit werden am häufigsten polychlorierte Benzothiophene (PCBT) (S. 54), vor den polychlorierten Dibenzothiophenen (PCDBT) (S. 55), den Cl<sub>4</sub>-Thienothiophenen und dem Cl<sub>4</sub>-Thiophen (S. 57) gebildet.
- Allgemein nimmt in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur der Anteil der chlorierten aliphatischen Produkte in Relation zu den reinen Aromaten zu (S. 60). Der heterogen katalysierte Kohlenstoffabbau auf Flugasche ergibt zwischen 300°C und 550°C unterschiedliche Zusammensetzungen der Produktspektren (S. 33).
- Entgegen der allgemeinen Erwartung ist unter Inertgas bei 400°C ein Abbau des makromolekularen partikulären Restkohlenstoffs der Flugasche festzustellen (S. 63). Bei insgesamt recht niedrigen Umsätzen wird eine Veränderung der Zusammensetzung des Produktspektrums der polychlorierten Verbindungen beobachtet (S. 61). Offenbar erfolgt ab 400°C neben der oxidativen Crackung auch eine merkliche Pyrolyse der Kohle und eine verstärkte Abbaureaktion von chlorierten hochsiedenden Verbindungen.

### 9.1.3 Einfluß der Versuchparameter anhand eines kinetischen Modells

Anhand des Reaktionsmodells sollen die Einflüsse verschiedener Versuchsparameter auf den heterogen katalysierten Kohlenstoffabbau mit der Bildung einzelner Komponenten einfacher beschrieben und diskutiert werden.

#### A) Einfluß auf die Bildung der Hauptprodukte CO<sub>2</sub>/CO

Aufgrund der experimentellen Daten konnte für die Bildung der Hauptprodukte CO<sub>2</sub>/CO ein Reaktionsmodell entwickelt werden. Dabei wurde in einer ersten Näherung angenommen, daß die CO<sub>2</sub>/CO-Bildung durch Kombination zweier heterogen katalysierter Parallelreaktionen erster Ordnung beschrieben werden kann (S. 89). Aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten (S. 93) wurden die Aktivierungsenergien berechnet. Für die schnellere Reaktion ergab sich rechnerisch eine „negative“ Aktivierungsenergie von -11 kJ/mol, für die zweite langsamere Reaktion ein Wert von 32 kJ/mol.

Die scheinbar „negative“ Aktivierungsenergie spricht dafür, daß ein diffusionskontrollierter Reaktionsschritt involviert ist. Die Reaktion ist offenbar sehr stark abhängig von der Adsorption von Sauerstoff an der Oberfläche, für die in der Regel nur eine sehr kleine Aktivierungsenergie nötig ist. In der Literatur<sup>[34]</sup> wird berichtet, daß die aktive Oberfläche zur Adsorption von Sauerstoff bei einer ähnlichen Kohlenstoffmodifikation bei 300°C maximale Werte erreicht. Insgesamt wird deshalb angenommen, daß eine diffusionskontrollierte heterogen katalysierte Gas-Feststoffreaktion auf der Oberfläche des partikulären Kohlenstoffs vorliegt. Man weiß, daß solche Reaktionen an das Vorhandensein von Stufen, Ecken und Kanten gebunden sind, wo die Reaktion am Katalysator abläuft. Dabei beeinflussen die Transportphänomene der Edukte, der Produkte sowie des Katalysators ganz entscheidend den Fortgang der Reaktion.

- **Reaktionstemperatur:**

In Abhängigkeit der Reaktionstemperatur von 350°-450°C erfolgt eine Zunahme der Geschwindigkeit des Kohlenstoffabbaus, wobei für die Gesamtreaktion die Konzentration des verbleibenden - nicht reaktionsfähigen - Kohlenstoffs unterschiedlich ist (S. 94).

- **Reaktionszeit:**

Mit zunehmender Reaktionszeit nimmt durch das Fortschreiten der Abbaureaktion des makromolekularen Kohlenstoffs die aktive Oberfläche und somit die Aktivität des Metallkatalysators exponentiell ab, bis die schnelle Reaktion ( $k_1$ )

zum Stillstand kommt. Die wesentlich langsamere Parallelreaktion ( $k_2$ ), ist vermutlich ebenfalls metallkatalysiert.

- **Schwefelgehalt:**

Es ist bekannt, daß Verunreinigungen von Schwefel als spezifische Katalysatorgifte wirken können, indem sie sich an den aktiven Stellen des Katalysators anlagern und so die katalytische Aktivität verkleinern.

- a) Die schnelle Abbaureaktion ( $k_1$ ) wird entgegen der Erwartung durch Zugabe von 1 bis 3% elementarem Schwefel nicht beeinflusst. Dieses Additiv hat also keinen Effekt auf die Aktivität des Kupferkatalysators auf der Kohleoberfläche. Die geschwindigkeitsbestimmenden Transportphänomene, wie Adsorption von Sauerstoff und Desorption der Produkte, werden bei der ersten Reaktion ( $k_1$ ) durch elementaren Schwefel nicht beeinflusst.
- b) Die Geschwindigkeitskonstante der langsamer verlaufenden Reaktion ( $k_2$ ) hingegen nimmt in Abhängigkeit vom Schwefelgehalt deutlich ab (S. 139).

## **B) Einfluß auf die De-Novo-Synthese polychlorierter Komponenten**

Zwischen der De-Novo-Synthese polychlorierter Verbindungen und dem heterogen katalysierten Kohlenstoffabbau konnte ein ursächlicher Zusammenhang gefunden werden. Die Konzentrationsverläufe der einzelnen Verbindungen können recht gut durch ein Reaktionsmodell beschrieben werden (S. 95), und beruhen in erster Näherung auf einer Kombination von Bildungs- und Folgereaktionen erster Ordnung. Die Chlorbenzole sind die mit Abstand am häufigsten gebildete polychlorierte Verbindungsklasse.

- **Reaktionstemperatur:**

Insgesamt konnte in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur eine Veränderung der Zusammensetzung des Produktspektrums polychlorierter Verbindungsklassen nachgewiesen werden (S. 33). Die meisten der quantitativ bestimmten Verbindungen besitzen bei 350°C ein Bildungsmaximum. Eine Ausnahme sind die Cl<sub>2</sub>-Benzothiophene, Cl<sub>4</sub>- und Cl<sub>5</sub>-Dibenzothiophene, Cl<sub>8</sub>-Dihydrobenzothiophen, Cl<sub>8</sub>-Phenylthiophen, Cl<sub>10</sub>-Oktatetraen, Cl<sub>10</sub>-Bisbutadienylsulfide, Cl<sub>7</sub>- und Cl<sub>8</sub>-Styrol sowie die Cl<sub>4</sub>-Dibenzodioxine und Cl<sub>4</sub>-Dibenzofurane, mit einem Bildungsmaximum zwischen 400° und 450°C (S. 35-40). Im Vergleich zu den polychlorierten Dibenzofuranen (S. 36) sind die Maxima der strukturanalogen Dibenzothiophene (S. 38) generell zu höheren Temperaturen hin verschoben. Für die Summen an organisch gebundenem Kohlenstoff, Chlor

und Schwefel der polychlorierten Verbindungen werden ebenfalls deutliche Bildungsmaxima bei 350°C gefunden (S. 42/43).

- **Reaktionszeit:**

Bei 350°C wurde für die Cl<sub>2</sub>-Benzole, nach dem Reaktionsmodell (S. 95), die größte Geschwindigkeitskonstante (k<sub>4</sub>) der direkten Bildung aus Kohlenstoff berechnet. Außer den Cl<sub>2</sub>-Benzolen bei 350°C, unterliegen die Chlorbenzole (S. 106) kaum Folgereaktionen, ähnlich wie das Cl<sub>4</sub>-Thiophen und die Cl<sub>4</sub>-Thienothiophene.

In Relation zu den Bildungsreaktionen ist das Ausmaß der Abbaureaktionen bei den einzelnen Chlorierungsstufen der Dibenzodioxine höher, als bei den entsprechenden Dibenzofuranen.

Die polychlorierten Dibenzothiophene (S. 112) werden ab 400°C deutlich abgebaut, im Gegensatz zu den Benzothiophenen (S. 111).

Für einige reaktive Zwischenprodukte (S. 116-119) können die experimentell ermittelten Konzentrationsverläufe nur sehr schlecht durch das einfache Reaktionsmodell beschrieben werden. Die Konzentrationen erreichen zwischen 30 und 60 min. ein ausgeprägtes Maximum und fallen danach wieder stark, bis an die Nachweisgrenze ab.

- **Schwefelgehalt:**

In Abhängigkeit vom Schwefelgehalt der Flugasche wurde eine Veränderung in der Zusammensetzung des Produktspektrums gefunden (S. 61).

Mit zunehmendem Schwefelgehalt der Flugasche nimmt die Konzentration der gebildeten polychlorierten Benzole (PCIBz) ab (S. 69). Dies betrifft hauptsächlich die Cl<sub>2</sub>- und Cl<sub>3</sub>-Benzole. Der prozentuale Anteil der PCIBz an sämtlichen quantifizierten polychlorierten Verbindungen wird ebenfalls kleiner (S. 79).

Für die polychlorierten Dibenzodioxine (PCDD) wurden jedoch deutlich höhere Konzentrationen gemessen (S. 64-66). Mit zunehmendem Schwefelgehalt werden die PCDD bevorzugt gegenüber den PCDF gebildet (Abb. 39, S. 78). Deshalb wird angenommen, daß beide Verbindungsklassen nicht aus den gleichen Vorläuferverbindungen gebildet werden. Die Bildung der PCDD erfolgt vermutlich durch Kondensation polychlorierter Phenole, während für die PCDF eher Cyclisierungen von Orthohydroxybiphenylen in Frage kommen.

Allgemein steigt mit zunehmendem Schwefelgehalt der durchschnittliche Chlorierungsgrad der polychlorierten Verbindungen an (S. 83), wobei die Gesamtmenge an polychlorierten Verbindungen abnimmt (S. 81/82). Dieser Effekt ist bei 350°C am stärksten ausgeprägt. Demgegenüber steigt die Konzentration an organisch gebundenem Schwefel wie erwartet an (S. 84).

**Schlußfolgerung:**

Mit steigendem Schwefelgehalt der Flugasche wird der Abbau von Kohlenstoff (S. 89) zu  $\text{CO}_2$ (CO) verlangsamt (Tabelle S. 141). Damit verbunden, wird die Lebensdauer der obersten Schicht des makromolekularen Kohlenstoffs größer. Dadurch wird die Bildung von Oberflächenoxiden erhöht, verbunden mit einer stärkeren Chlorierung der Oberfläche des makromolekularen Kohlenstoffs, oder der auf diesem adsorbierten primär gebildeten Verbindungen. In entsprechender Weise verändert sich das Spektrum der Crackprodukte. Diese Aussage wird durch kleinere Bildungsraten der polychlorierten Benzole als Hauptprodukte erhärtet. Es werden unter dem Einfluß des Schwefels vermehrt Vorläuferverbindungen gebildet, die unter anderem zu polychlorierten Dibenzodioxinen (PCDD) sowie Dibenzofuranen (PCDF) weiterreagieren können.

## 9.2 Ausblick

- Im Hinblick auf zukünftige Arbeiten könnten die beschriebenen Abhängigkeiten erweitert werden auf bisher nur qualitativ identifizierte Verbindungsklassen. Dies wären in besonderem Maße die Biphenyle, Naphthaline, weitere höherkondensierte Aromaten sowie leichtflüchtige chlorierte Organoschwefelverbindungen. Damit könnte das einfache Reaktionsmodell beträchtlich erweitert werden.
- Durch Einsatz der Gaschromatographie mit einem sehr viel empfindlicheren hochauflösenden Massenspektrometer (GC/HRMS) wäre zu klären, ob polychlorierte Thianthrene, die Schwefelanaloga zu den polychlorierten Dibenzodioxinen (PCDD), gebildet werden.
- Weiterhin könnte der Einfluß von Schwefel auf die isomerenspezifische Bildung einzelner Chlorierungsstufen verschiedener Verbindungsklassen untersucht werden.
- Um zusätzliche detailliertere Informationen über die Mechanismen der De-Novo-Synthese zu erhalten, der Bildung polychlorierter Verbindungsklassen aus dem makromolekularen Restkohlenstoff der Flugasche nach erneuter thermischer Behandlung im Luftstrom, könnte durch eine abgasseitige Zudotierung spezieller Abfangreagentien eine Stabilisierung der gebildeten reaktiven, meist radikalischen Bruchstücke, erreicht werden. Nach Aufarbeitung wäre dann eine Identifikation mittels GC/MS möglich.
- Bei Verwendung von  $^{13}\text{C}$ -Aktivkohle oder entsprechenden  $^{13}\text{C}$ -Vorläuferverbindungen, die einer nahezu kohlenstofffreien Flugasche zudotiert werden, wäre dann die Herkunft der gebildeten Produkte eindeutig geklärt.

## 10 Literaturverzeichnis

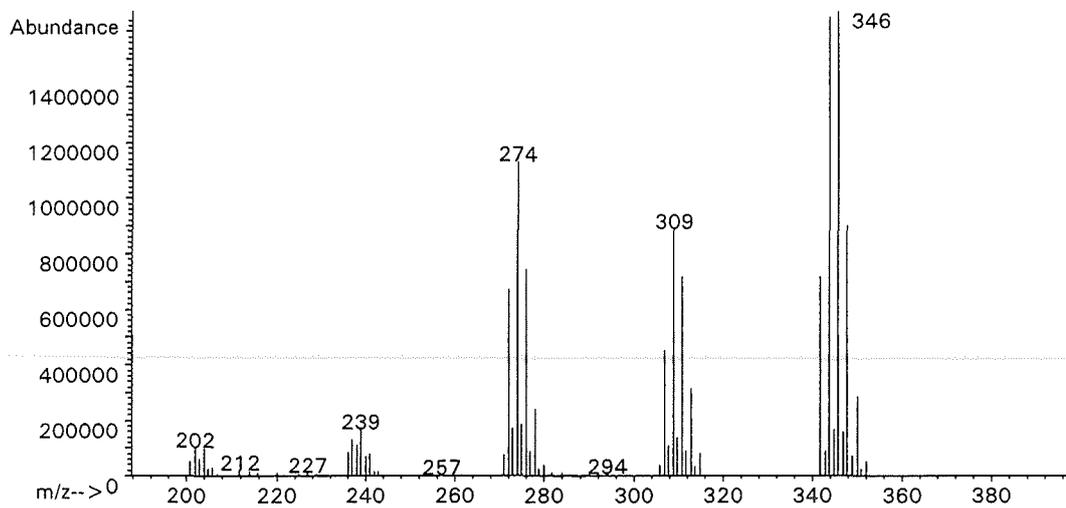
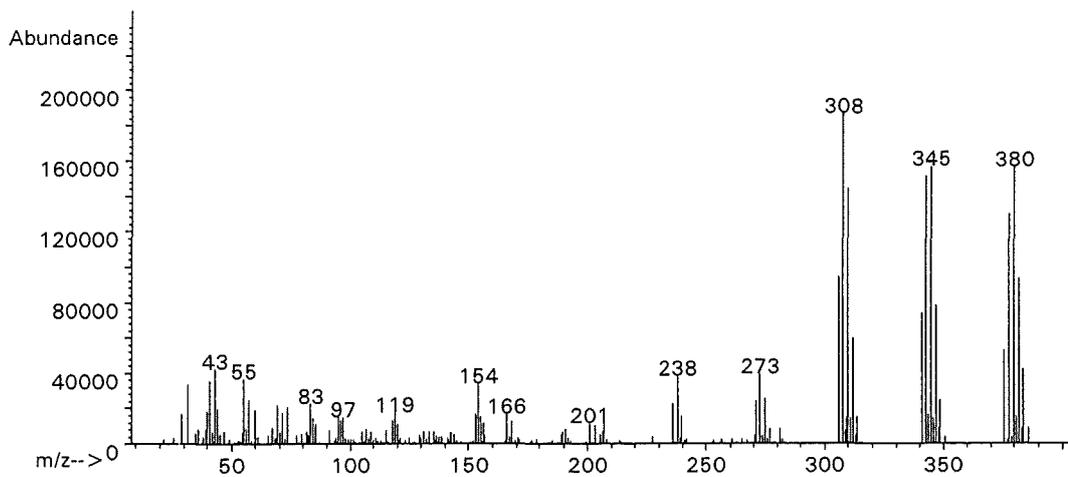
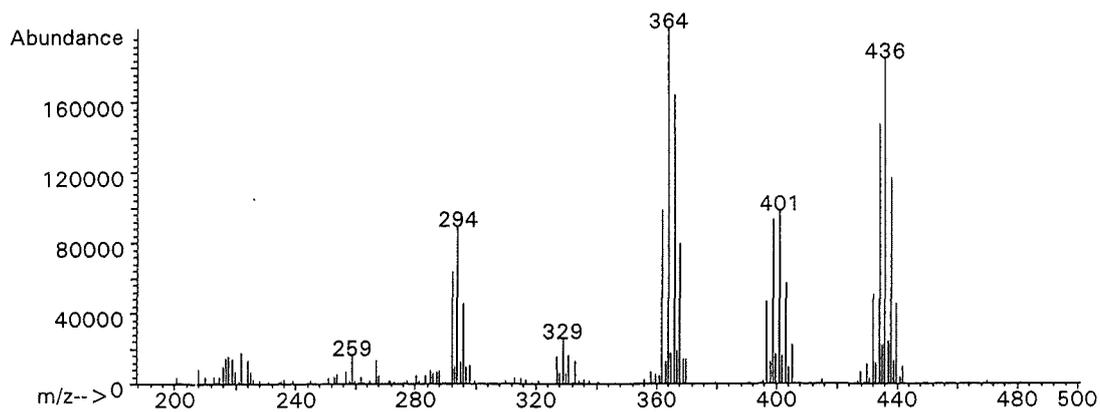
- [1] TA Siedlungsabfall, Dritte Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Abfallgesetz, vom 14.05.1993, Bundesanzeiger, Jahrgang 45, Nr. 99a
- [2] Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft - TA Luft) vom 27.02.1986 (GMBl S. 95)
- [3] Siebzehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über Verbrennungsanlagen für Abfälle oder ähnliche brennbare Stoffe - 17. BlmSchV) vom 23.11.1990
- [4] Der Seveso Unfall, (1982), Nachr. Chem. Tech. Lab., 30 , Nr. 5
- [5] Olie K., P. L. Vermeulen, O. Hutzinger, (1977)  
„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, No. 8, pp 455-459,
- [6] Buser H.R., H. Bosshardt, Ch. Rappe, (1978)  
„Identification of Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxin-Isomers found in Fly Ash“  
Chemosphere, No. 2, pp165-172
- [7] Moliner R., M. Lázaro, A. Fernández, J. Ibarra, (1993)  
„Evidence obtained by Gas Chromatography-Mass Spectrometry of Conversion of Alkanes into aromatic Compounds during Coal Pyrolysis“  
Journal of Chromatography A, 655, pp155-161
- [8] Ahling B., A. Björseth, G. Lunde, (1978)  
„Formation of chlorinated Hydrocarbons during Combustion of Poly(vinylchloride)“  
Chemosphere, No. 7, pp799-806
- [9] Luijk R., (1993)  
„Formation of polyhalogenated dibenzo-p-dioxins and -dibenzofurans during thermal degradation processes“  
Thesis, University of Amsterdam
- [10] Cyprès R., (1987), Fuel Process. Technol., 15, pp1-15
- [11] Cyprès R., (1990)  
Demonstration Project LG 103/84, Final Report, European Commission, Brussels
- [12] Stieglitz L., G. Zwick, J. Beck, W. Roth, H. Vogg, (1989)  
„On the De-Novo-Synthesis of PCDD/PCDF on Fly Ash of Municipal Waste Incinerators“  
Chemosphere, Vol. 18, pp1219-1229
- [13] Stieglitz L., G. Zwick, J. Beck, H. Bautz, W. Roth, (1989)  
„Carbonaceous Particles in Fly Ash - A Source For The „De-Novo-Synthesis“ of Organochloro compounds“  
Chemosphere, Vol. 19, pp283-290
- [14] Dettmer K., L. Stieglitz, (1993)  
„PARC An Automated Apparatus for Clean-up Procedures used in PCDD/PCDF and Chlorobenzene-Routine-Analysis“  
Organohalogen Compounds, Vol. 11, pp203-206
- [15] Luijk R., G. Zwick, K. Hedwig, L. Stieglitz, (1994)  
„Synthesis of <sup>13</sup>C-labeled mixed halogenated PXDDs (X = Cl,Br)“  
Organohalogen Compounds, Vol. 19, pp 1-6

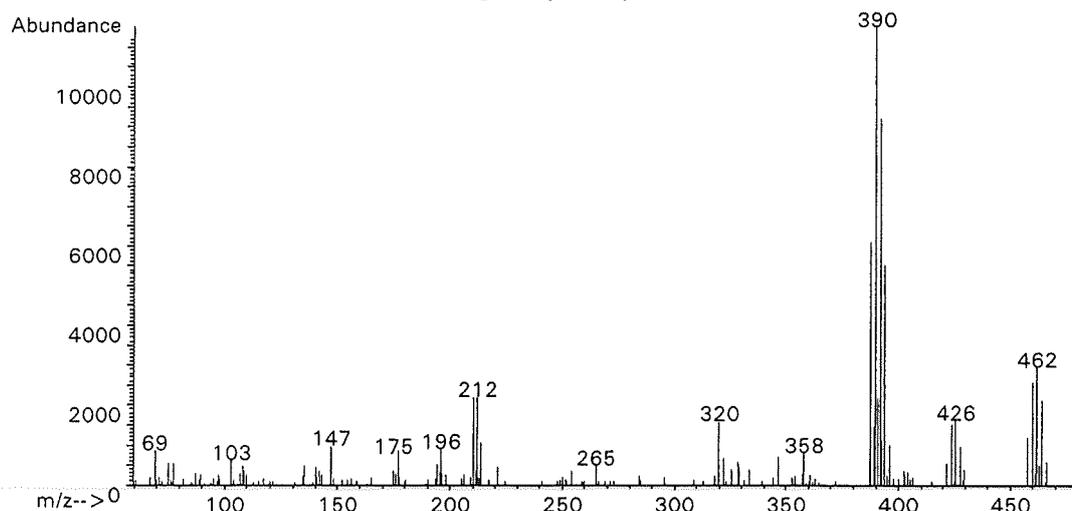
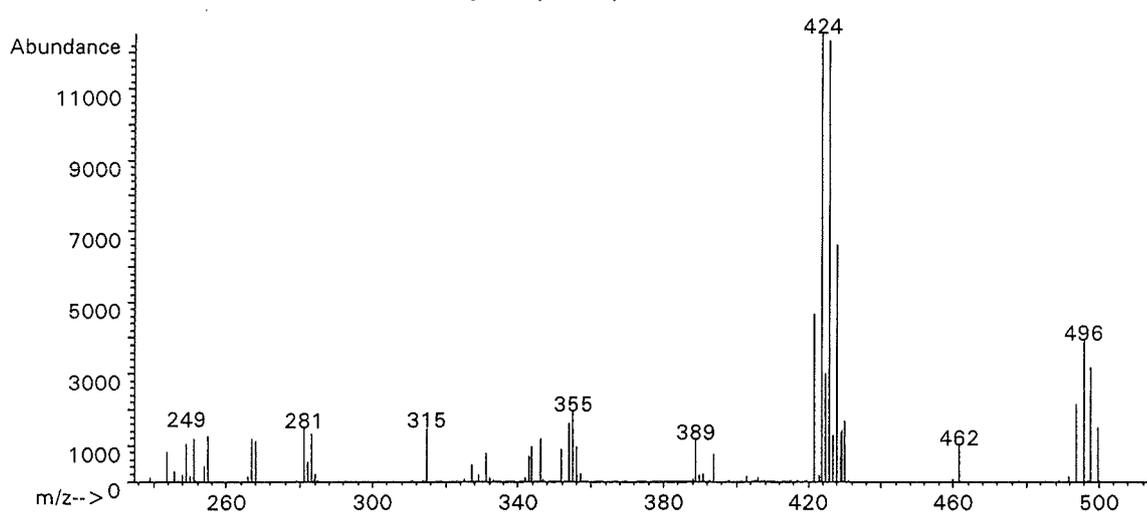
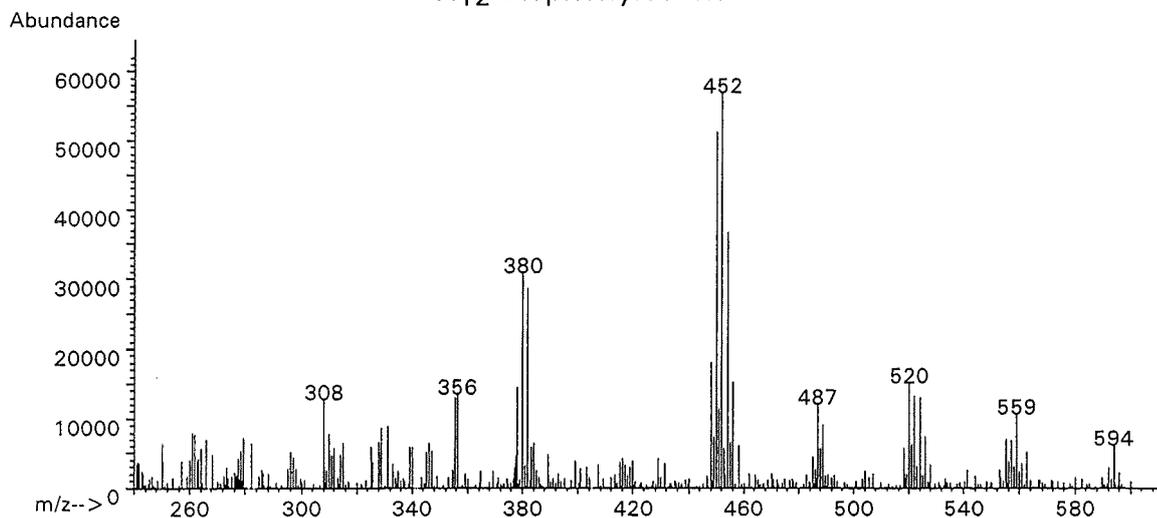
- [16] Luijk R., H.A.J. Govers, (1992)  
„The Formation of polybrominated Dibenzo-p-dioxins (PBDDs) and Dibenzofurans (PBDFs) during pyrolysis of polymer blends containing brominated flame retardants“  
Chemosphere, No. 25, pp 361-374
- [17] Luijk R., J. Jansen, H.A.J. Govers, (1992)  
„The Exchange of Bromine and Chlorine in 2,3,7,8-Tetrabromodibenzo-p-dioxin“  
Organohalogen Compounds, 8, 273
- [18] Schwarz G., (1991)  
„Bildung und Verhalten von organischen Spurenstoffen auf Flugaschen der Müllverbrennung“  
Dissertation, Universität Heidelberg
- [19] Buser H.R., C. Rappe, (1991)  
„Determination of Polychlorodibenzothiophenes, the Sulfur Analogues of Polychlorodibenzofurans, using various Gas Chromatographic/Mass Spectrometric Techniques“  
Anal. Chem., Vol. 63, No. 13, July 1
- [20] Buser H.R., C. Rappe, (1991)  
„Polychlorodibenzothiophenes, the Sulfur Analogues of the Polychlorodibenzofurans identified in Incineration Samples“  
Environ. Sci. Technol., Vol. 25, No. 9, pp1637-1643
- [21] Sinkkonen S., J. Koistinen, (1991)  
„Tetra- and Pentachlorodibenzothiophenes are formed in Waste Combustion“  
Chemosphere, Vol. 23, No. 5, pp583-587
- [22] Sinkkonen S., A. Vattulainen, J.-P. Aittola, J. Paasivirta, J. Tarhanen and M. Lahtiperä, (1994)  
„Metal Reclamation produces Sulphur Analogues of toxic Dioxins and Furans“  
Chemosphere, Vol. 28, No. 7, pp1279-1288
- [23] Hilker D.R., K.M. Aldous, R.M. Smith, P.W. O`Keefe, J.F. Gierthy, J. Jurusik, S.W. Hibbins, D. Spink and R.J. Parillo, (1985)  
„Detection of Sulfur Analog of 2,3,7,8-TCDD in the Environment“  
Chemosphere, Vol. 14, No. 9, pp1275-1284
- [24] Benz T., H. Hagenmaier, (1992)  
„Occurrence of the Sulphur Analogue of Octachlorodibenzo-p-dioxin in the environment and investigations on its potential source“  
Fresenius J. Anal. Chem. 3444, S. 286-291
- [25] Mandl B., (1993)  
„Die Bildung organischer Verbindungen bei der Reaktion von Toluol mit Flugasche in flüssiger Phase und Gasphase“  
Dissertation, Universität Heidelberg
- [26] Unveröffentlichte Ergebnisse Forschungszentrum Karlsruhe (LIT) (1991)
- [27] Klärschlammverordnung von Deutschland (15. April 1992)
- [28] Busch K.W., T.J. Vickers, (1972)  
„Fundamental properties characterizing low-pressure microwave-induced plasmas as excitation sources for spectroanalytical chemistry“  
Spectrochimica Acta, Vol. 28B, pp 85-104

- 
- [29] Beenakker C.I.M., (1976)  
„A cavity for microwave-induced plasmas operated in helium and argon at atmospheric pressure“  
Spectrochimica Acta, Vol. 31 B, pp 483-486
- [30] Beenakker C.I.M., (1977)  
„Evaluation of a microwave-induced plasma in helium at atmospheric pressure as an element-selective detector for gas chromatography“  
Spectrochimica Acta, Vol. 32 B, pp 173-187
- [31] Stieglitz L., et.al., (1995), unveröffentlichte Ergebnisse
- [32] Stieglitz L., M. Eichberger, J. Schleihauf, J. Beck, G. Zwick, R. Will, (1993),  
„The oxidative Degradation of Carbon and its Role in the De-Novo-Synthesis of organohalogen Compounds in Fly Ash“  
Chemosphere Vol. 27, No.1-3, pp 343-350
- [33] Schwarz G., L. Stieglitz, (1992)  
„Formation of Organohalogen Compounds in Fly Ash by Metal-Catalyzed Oxidation of residual Carbon“  
Chemosphere, Vol. 25, No. 3, pp 277-282
- [34] Laine N.R., F.J. Vastola, P.L. Walker jr., (1963)  
„The importance of active surface area in the carbon-oxygen-reaction“  
J. Phys. Chem. 67, pp 2030-2034
- [35] Kleine Enzyklopädie Mathematik, (1980)  
Verlag Harri Deutsch, Thun und Frankfurt/Main  
ISBN 387 144 323 9
- [36] Jay K., L. Stieglitz, (1991)  
„On the Mechanism of Formation of Polychlorinated Aromatic Compounds with Copper (II) Chloride“  
Chemosphere, Vol. 22, pp 987-995
- [37] Stieglitz L., M. Eichberger, H. Bautz, W. Roth, J. Römer, D. Schild, (1994),  
„Investigation of Chloride Transfer and Oxydation as Processes in the De-Novo-Synthesis of PCDD/PCDF on fly ash“  
Organohalogen Compounds, Vol. 20, pp 391-396
- [38] James G. Speight, (1983)  
„The Chemistry and Technology of Coal“  
Chemical Industries, v. 12; TP325.S714 1983; ISBN 0-8247-1915-8  
Copyright 1983 by Marcel Dekker, Inc.  
270 Madison Avenue, New York, New York 10016
- [39] K. Ballschmiter, (1988)  
„Polychlorbiphenyle: Chemie, Analytik und Umweltchemie“  
W. Fresenius (Hrsg.), Analytiker-Taschenbuch 7 (1988) 393-433,  
Springer Verlag, Berlin/Heidelberg

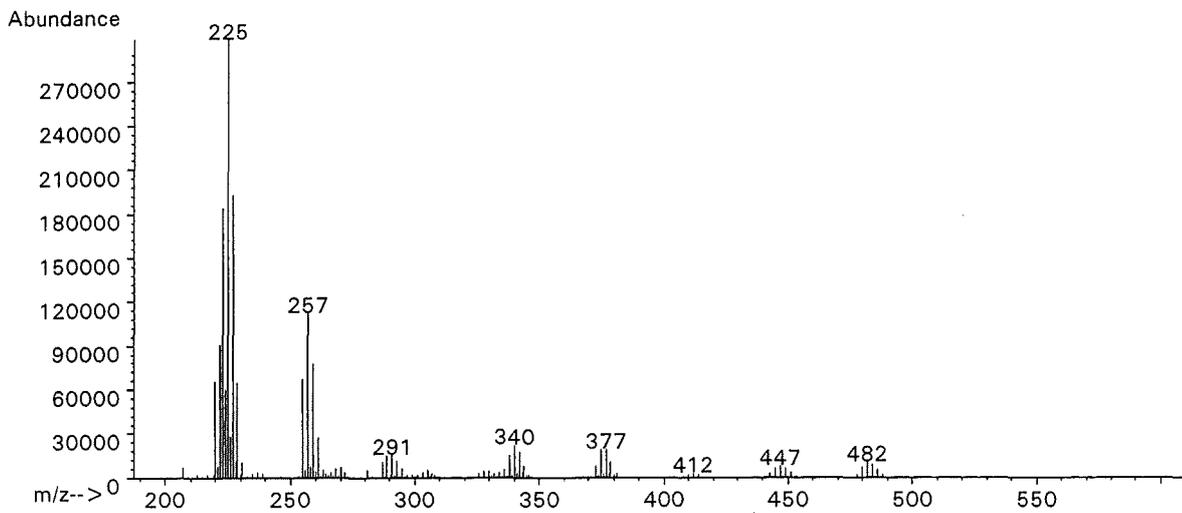
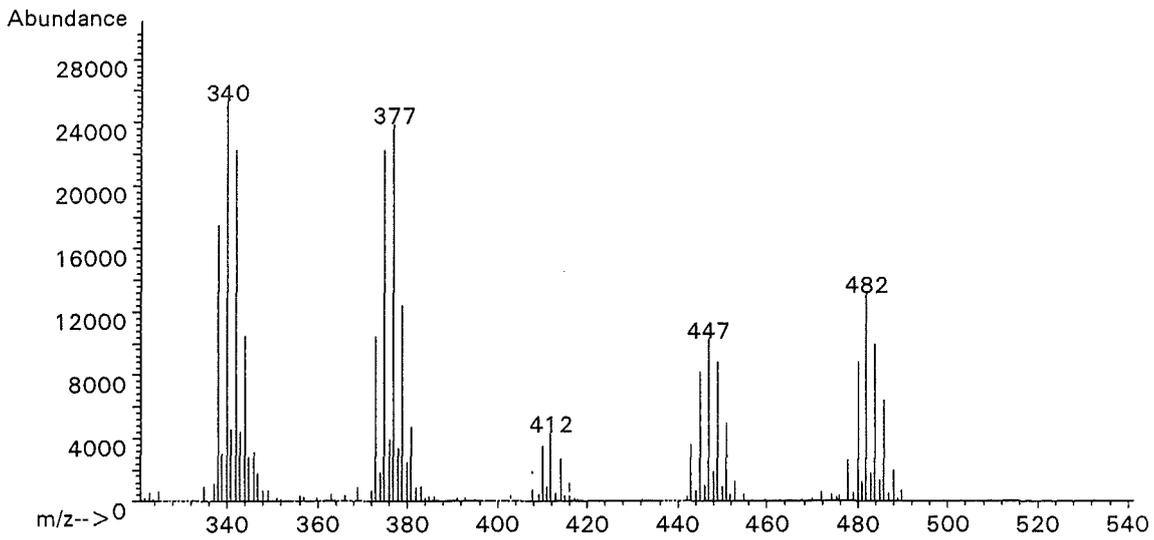
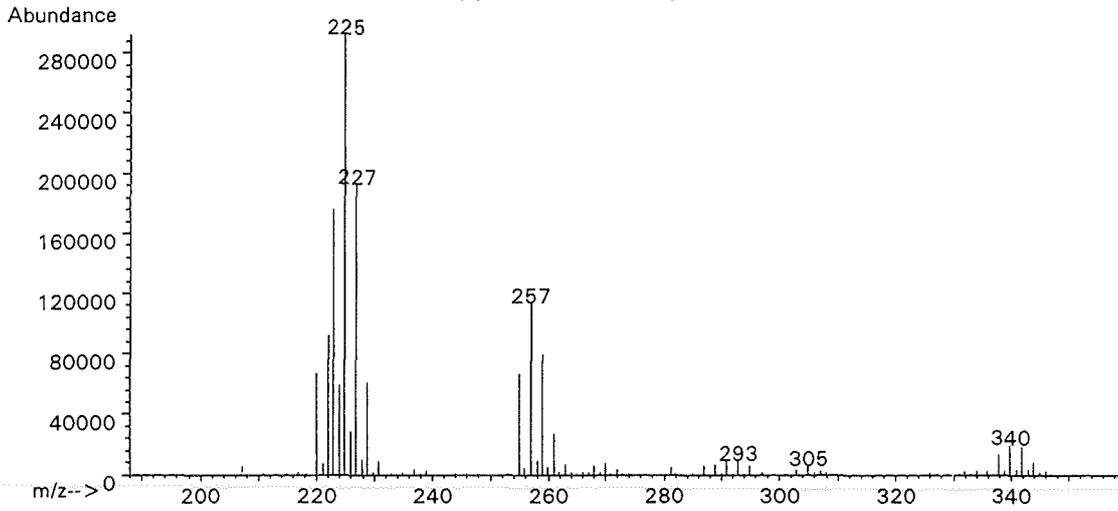
- [40] Eichberger M., (1995)  
„Zusammenhang zwischen der Kohlenstoffstruktur und der Bildung organischer  
Spurenstoffe auf Flugaschen“  
Dissertation, Universität Heidelberg
- [41] Heinbuch D., L. Stieglitz, (1992)  
„Formation of brominated Compounds on fly ash“  
Organohalogen Compounds, Vol 8, pp257-260
- [42] Bansal S.R., Nonhebel D.C., Mancilla J.M., (1973)  
„Reactions of copper[II]halides with aromatic compounds-IX“  
Tetrahedron 29, pp993-999
- [43] Bechtler R., G. Zwick, K. Hedwig, W. Roth, L. Stieglitz, (1995)  
„Formation of Polychlorinated Aromatic and Aliphatic Compounds on Fly-Ash in the  
Presence of Sulfur“  
Organohalogen Compounds, Vol. 23, pp353-356
- [44] Keil B., (1996)  
„Die experimentelle Untersuchung und Modellierung der Zersetzung von poly-  
chlorierten Dibenzodioxinen und -furanen auf Flugasche“  
Dissertation, Universität Heidelberg
- [45] Bechtler R., L. Stieglitz, G. Zwick, R. Will, (1996)  
„The Influence of Elemental Sulfur on the De-Novo-Synthesis and the Oxidation of  
Residual Carbon on Fly-Ash“  
Organohalogen Compounds, Vol. 27, pp10-13
- [46] Walker jr. P.L., Shelef M., Anderson R.A., (1968)  
„Catalysis of carbon gasification“ In: Chemistry and Physics of carbon.  
Walker jr. P.L. (edt.), Edward Arnold, London (1968) pp287-383
- [47] McKee D.W., (1970)  
„Metal oxides as catalysts in the oxidation of graphite“  
Carbon 8, (1970), pp623-635
- [48] Altwicker E. R., Milligan M.S., (1993)  
„Formation of dioxins: competing rates between chemically similar precursors and  
the de-novo-reactions“  
Chemosphere, Vol. 27, pp301-307
- [49] L. Stieglitz, H. Bautz, W. Roth, G. Zwick, (1995)  
„Investigation of Precursor Reactions in the De-Novo-Synthesis of PCDD/PCDF  
on Fly Ash“  
Organohalogen Compounds, Vol.23, pp319-322
- [50] L. Stieglitz, H. Bautz, G. Zwick, R. Will, (1996)  
„On the Dual Role of Metal Catalysts in the De-novo-Synthesis of Organochlorine  
Compounds on Fly Ash from Municipal Waste Incinerators“  
Organohalogen Compounds, Vol. 27, pp5-9

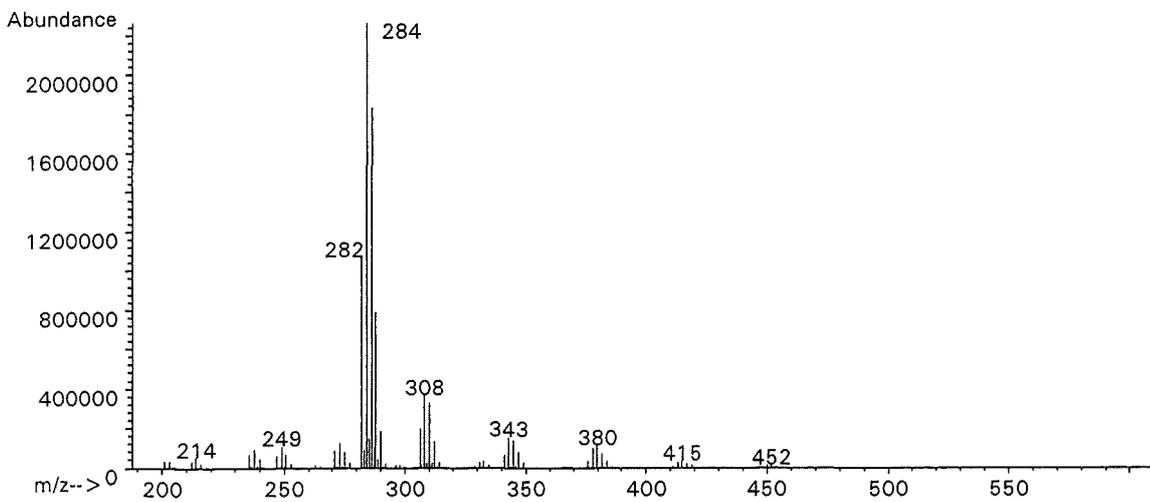
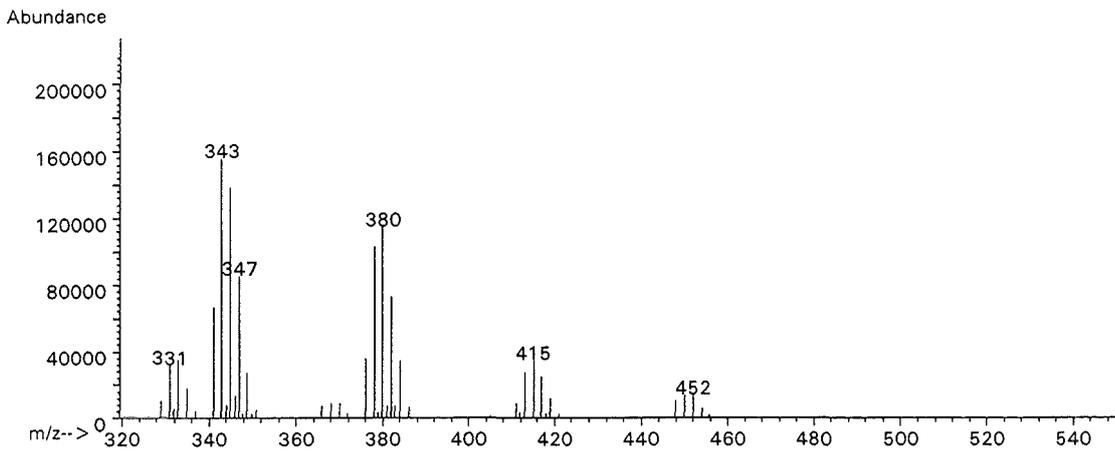
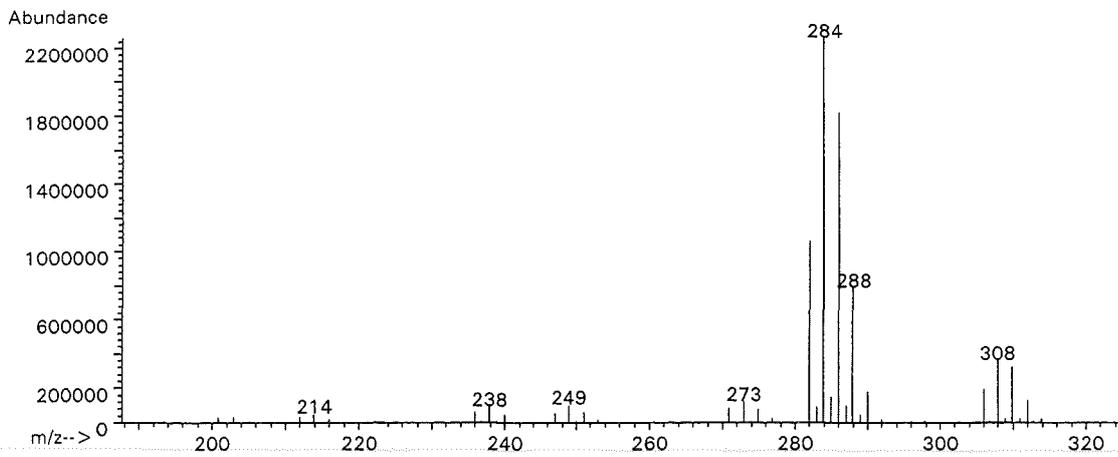
## 11.1 Massenspektren einiger identifizierter Verbindungen

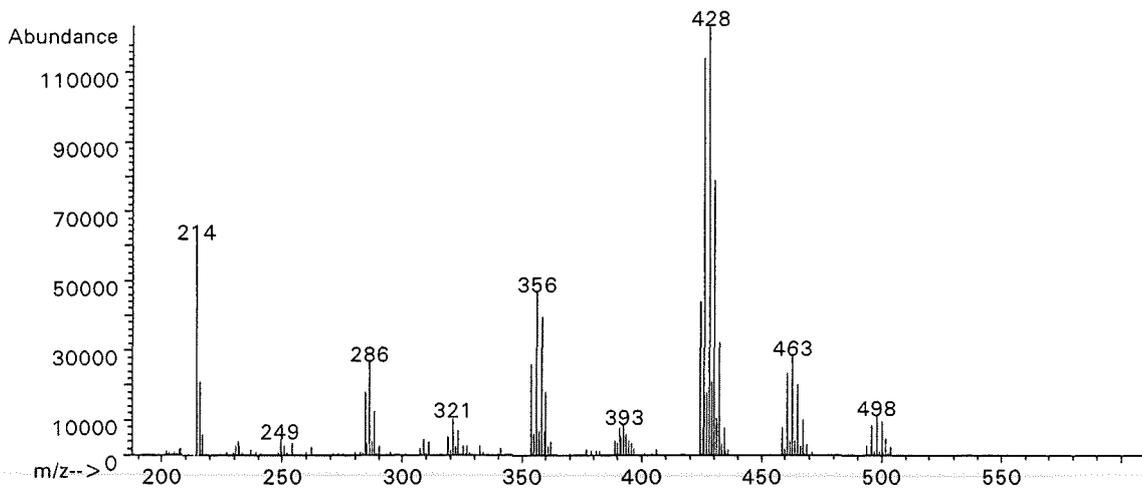
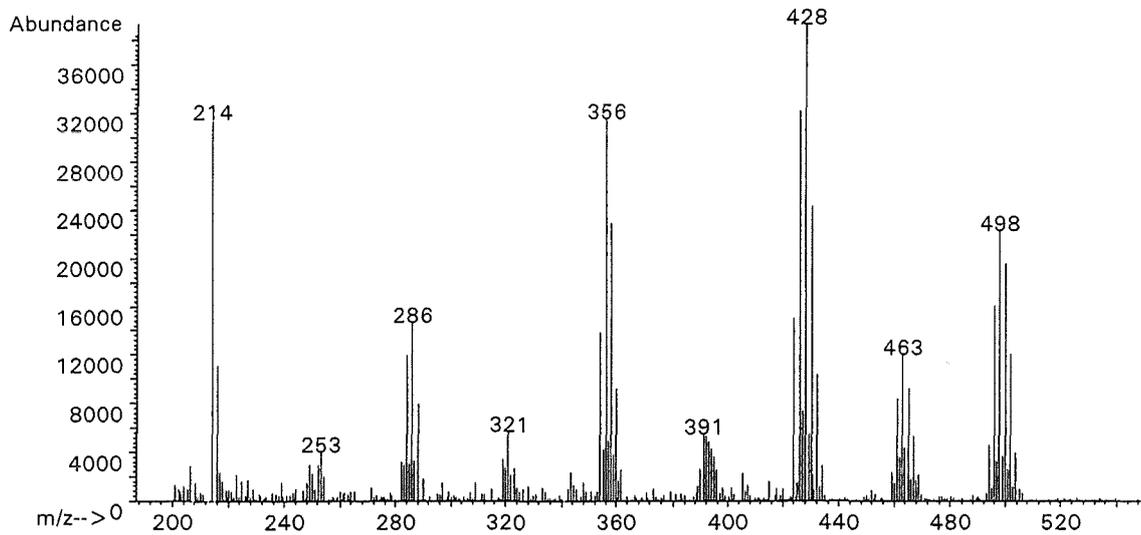
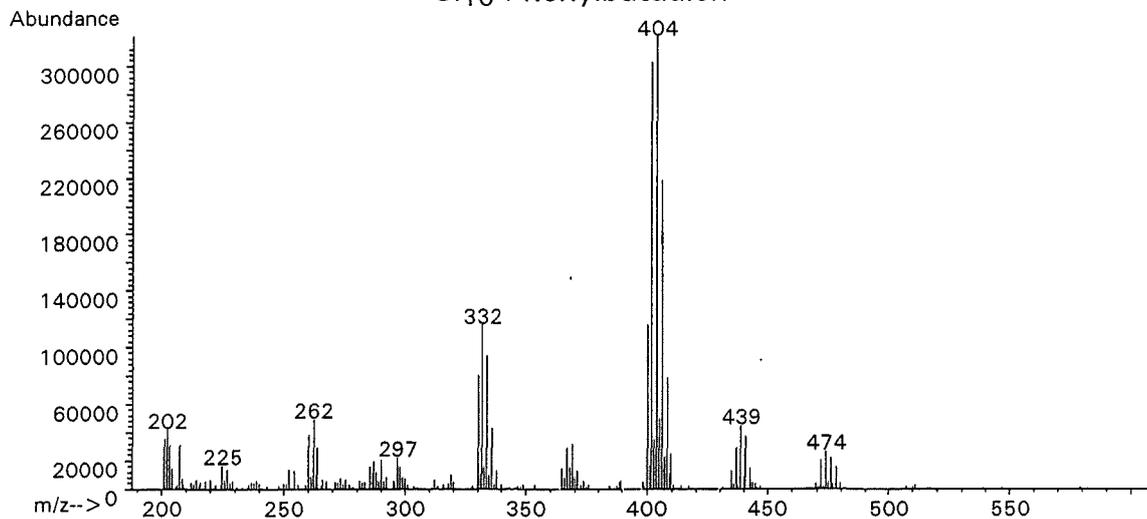
Cl<sub>7</sub>-StyrolCl<sub>8</sub>-StyrolCl<sub>8</sub>-Phenylthiophen

Cl<sub>8</sub>-BisphenylsulfidCl<sub>9</sub>-BisphenylsulfidCl<sub>12</sub>-Bisphenylethen

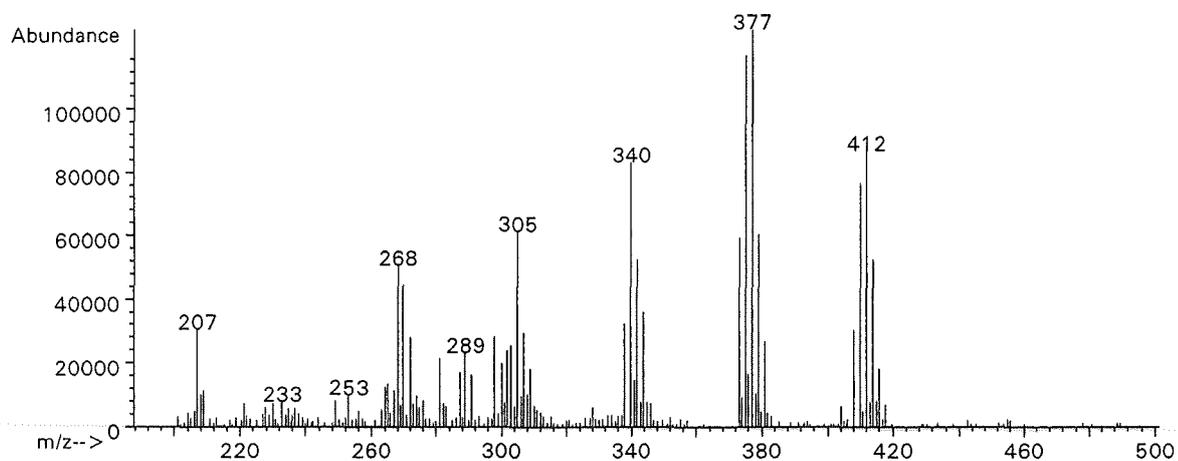
Cl<sub>10</sub>-Bisbutadienylsulfid



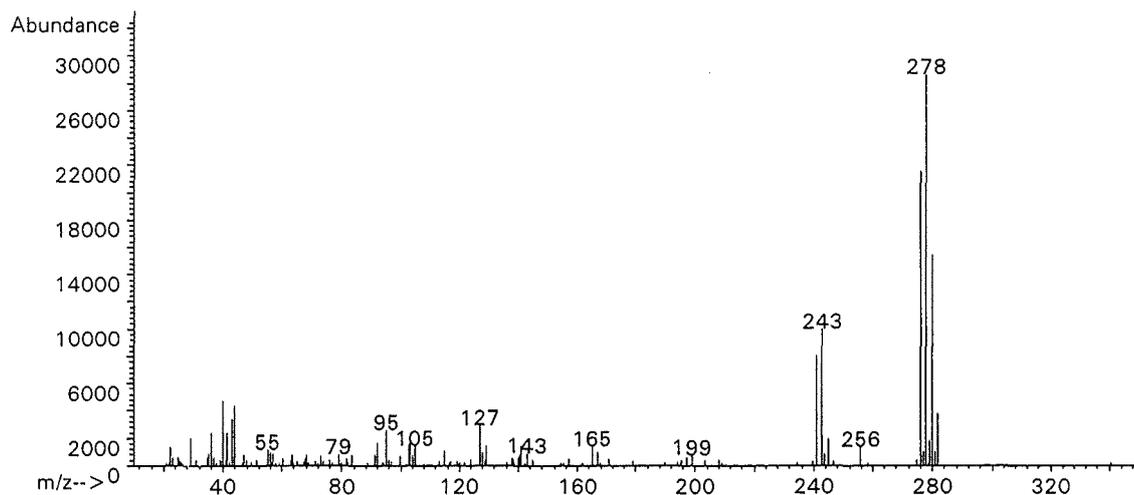
Cl<sub>10</sub>-Oktatetraen

Cl<sub>10</sub>-Vinylnaphthalin ( I )Cl<sub>10</sub>-Vinylnaphthalin ( II )Cl<sub>10</sub>-Phenylbutadien

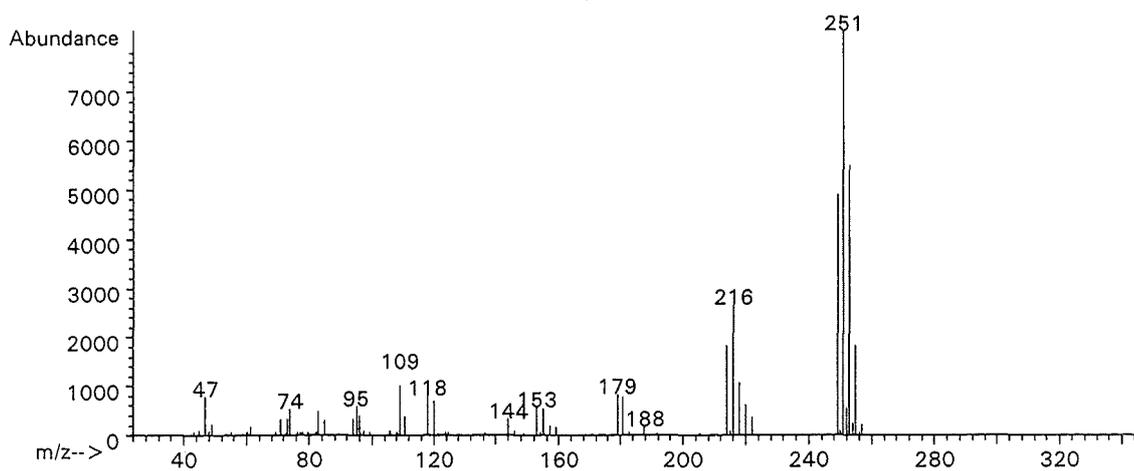
### Cl<sub>8</sub>-Dihydrobenzothiophen

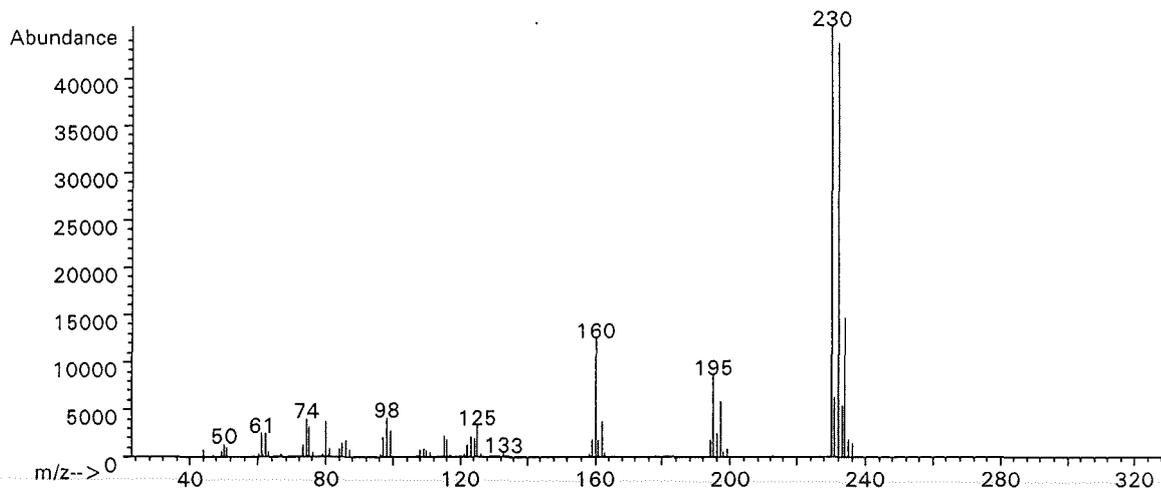
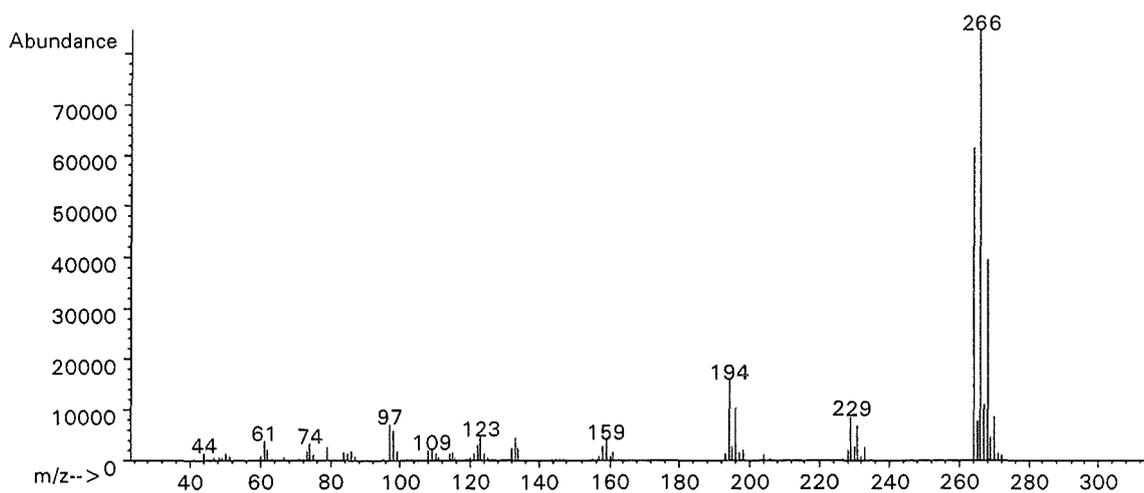
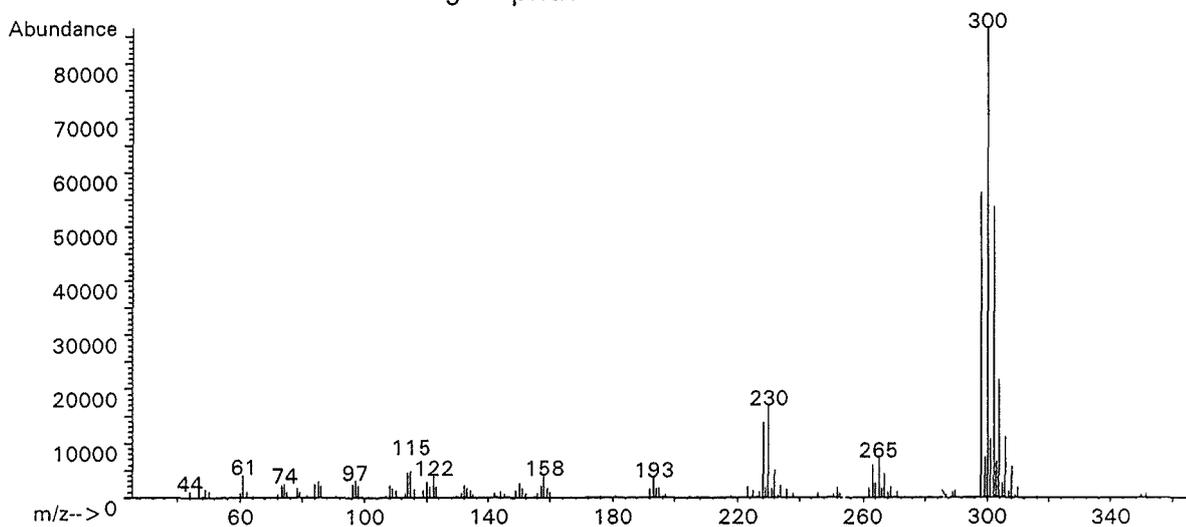


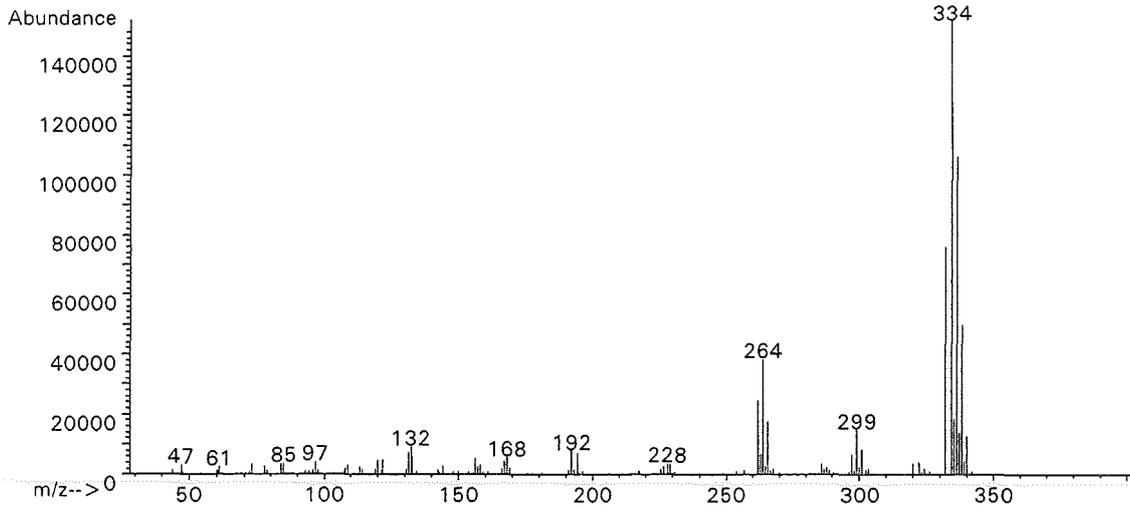
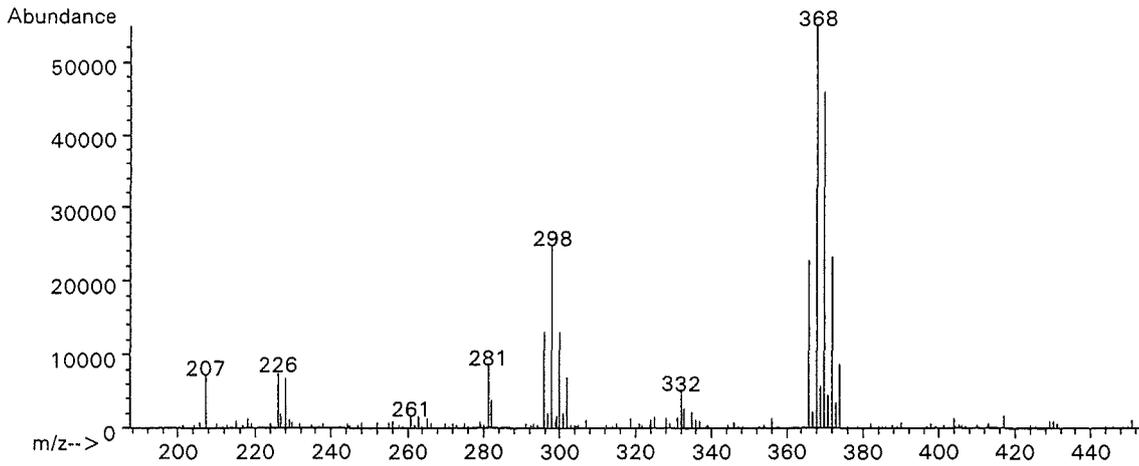
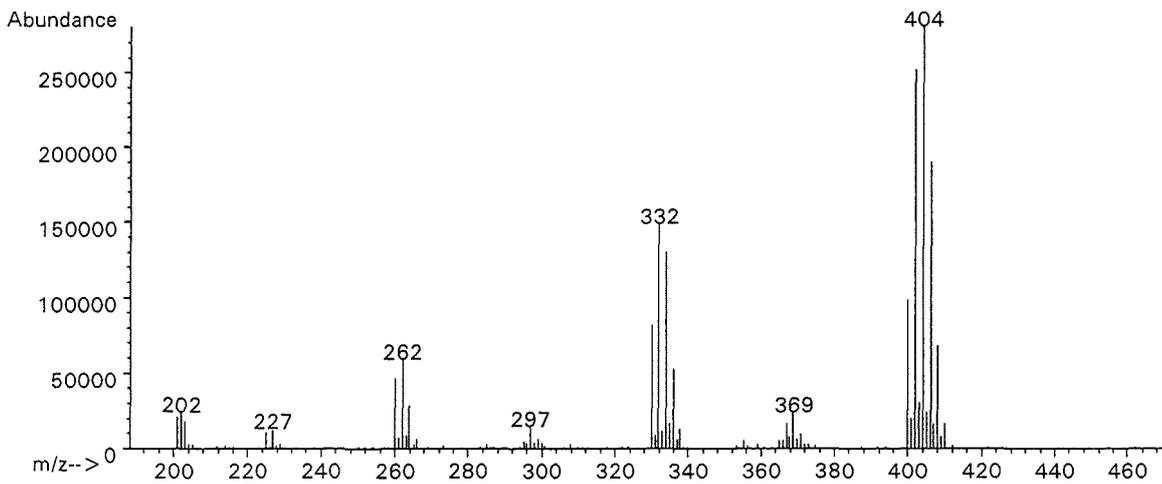
### Cl<sub>4</sub>-Thienothiophen

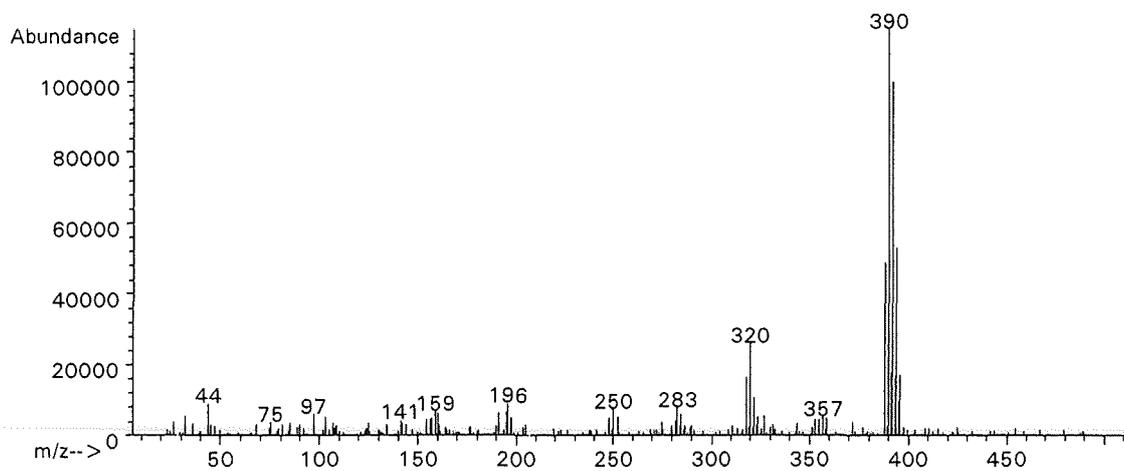
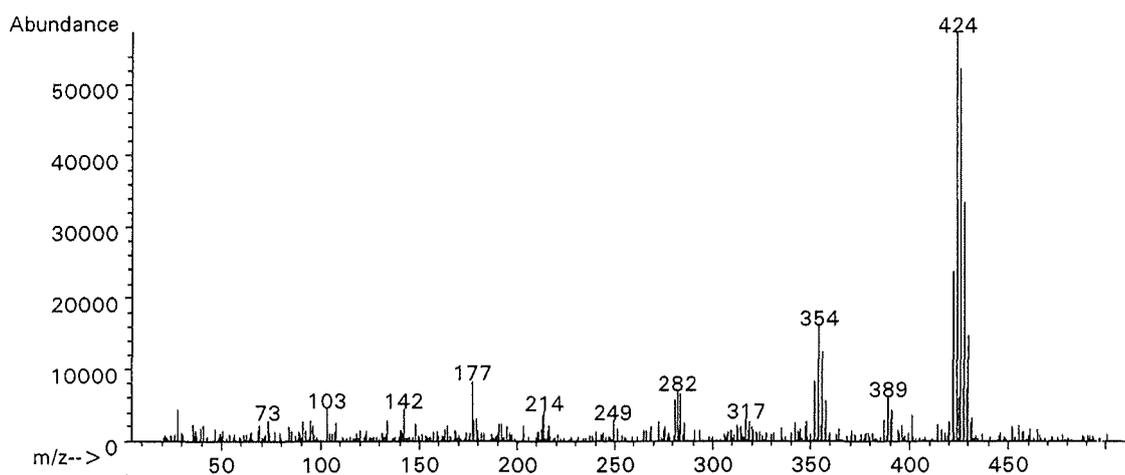
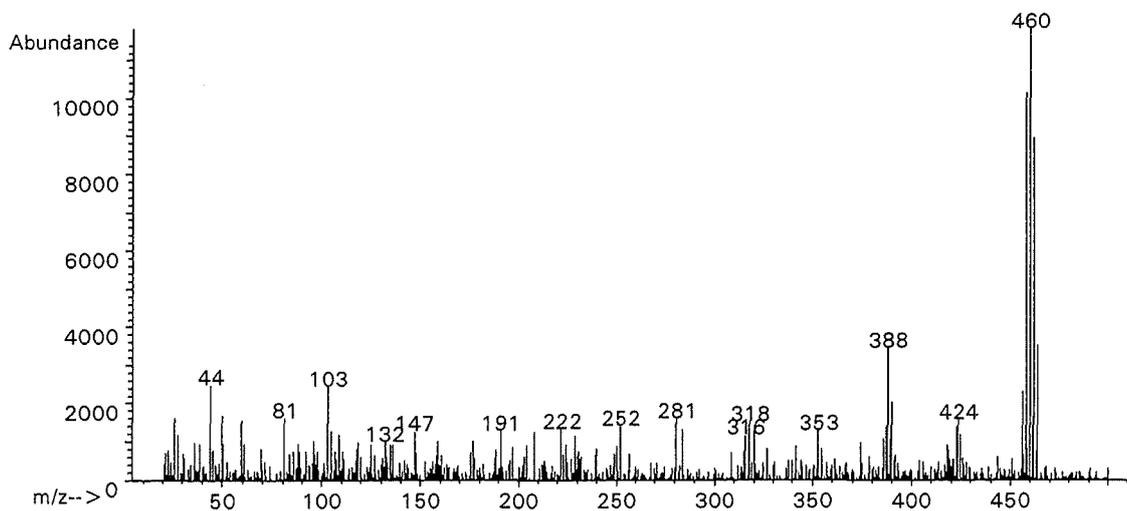


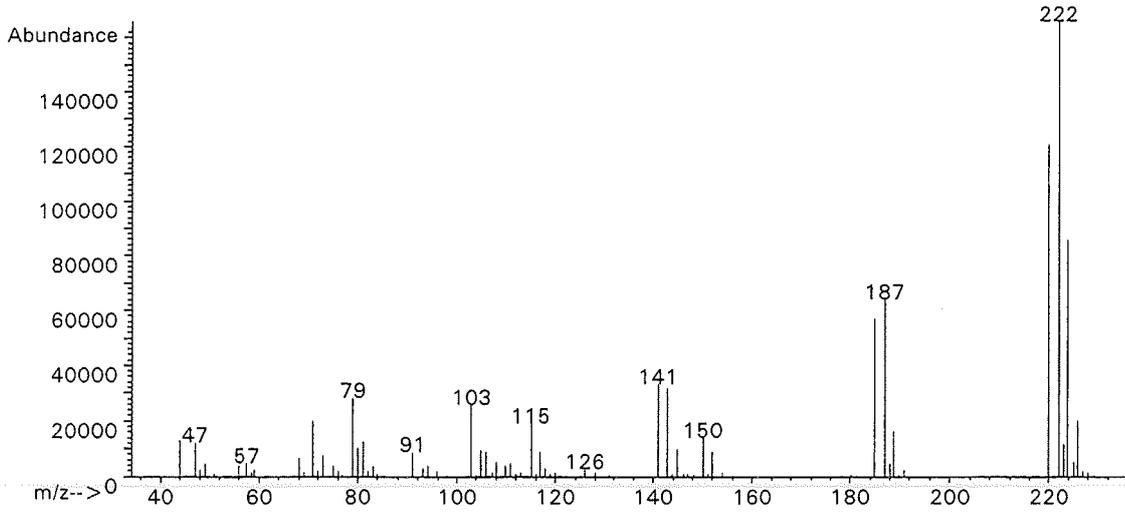
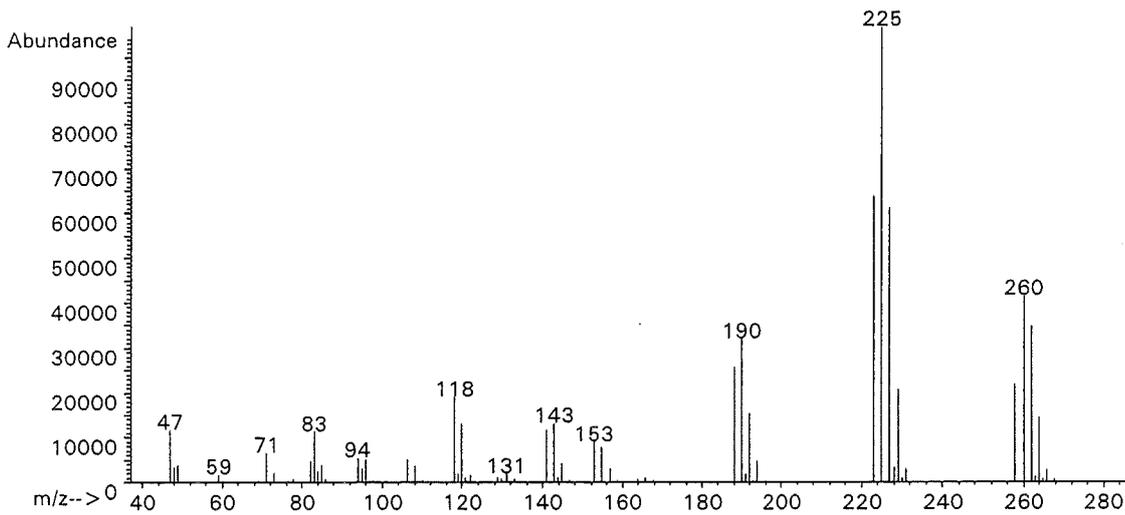
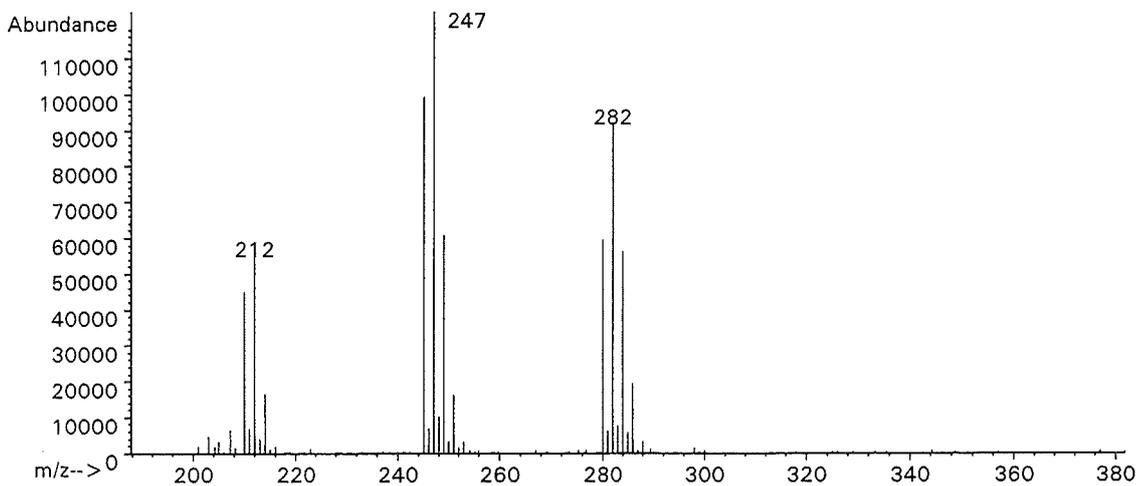
### Cl<sub>5</sub>-Pyridin

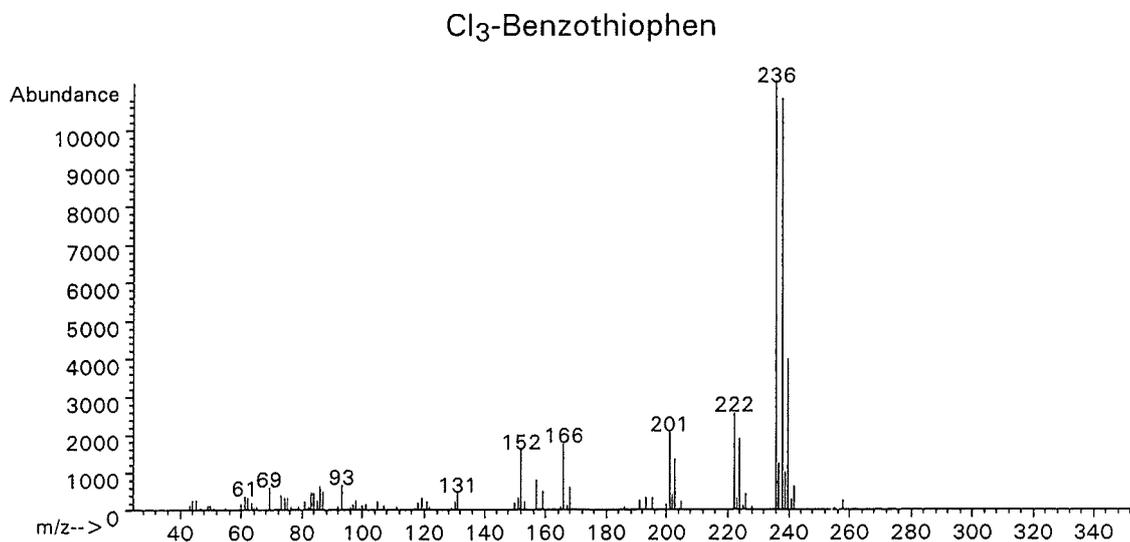
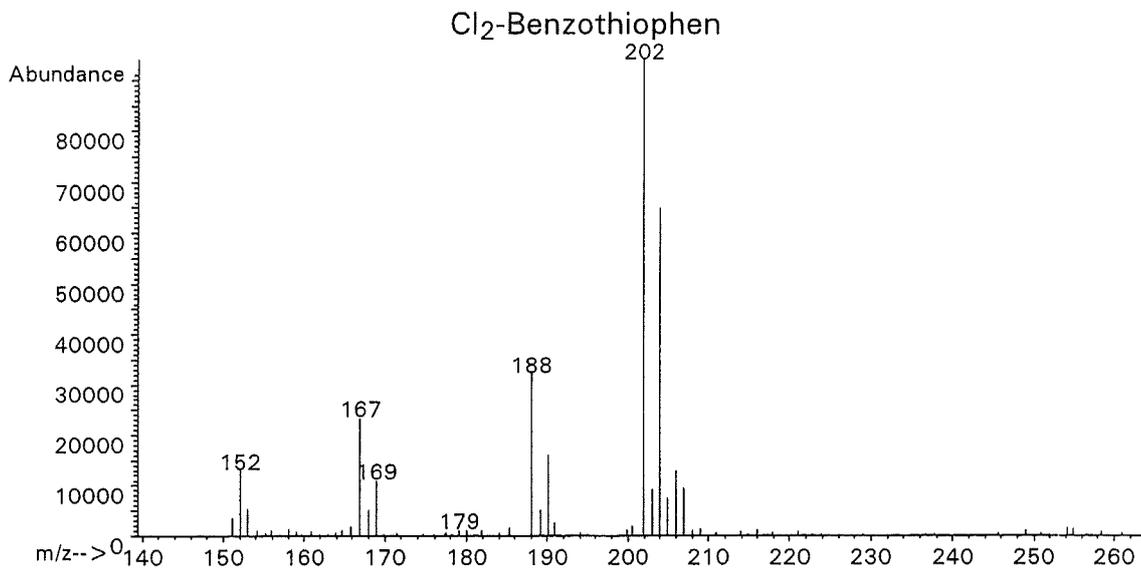
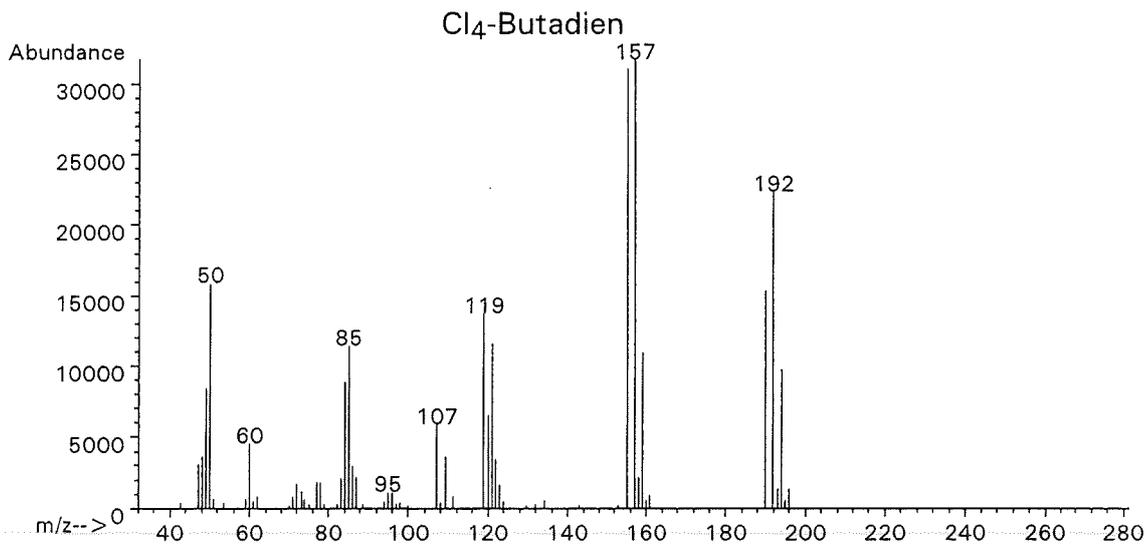


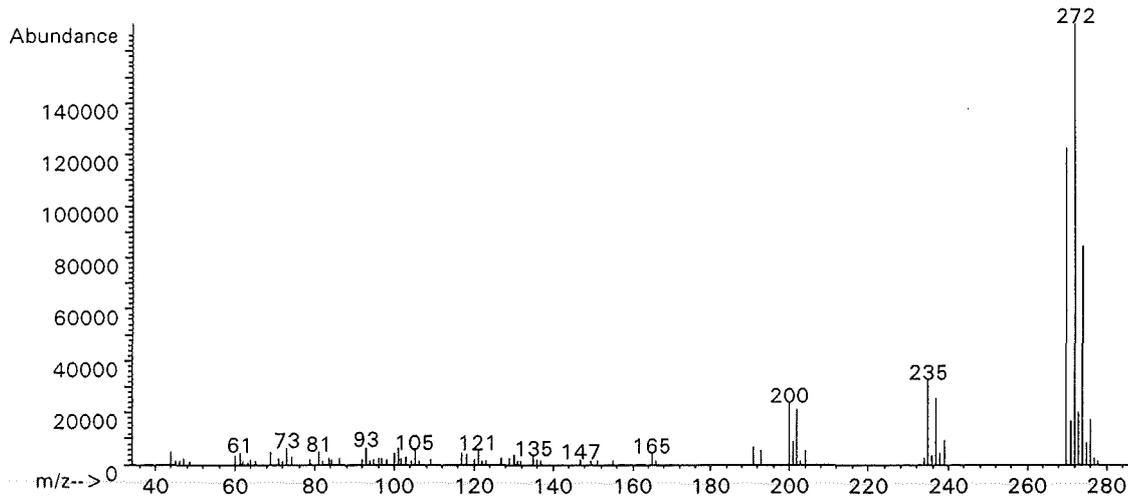
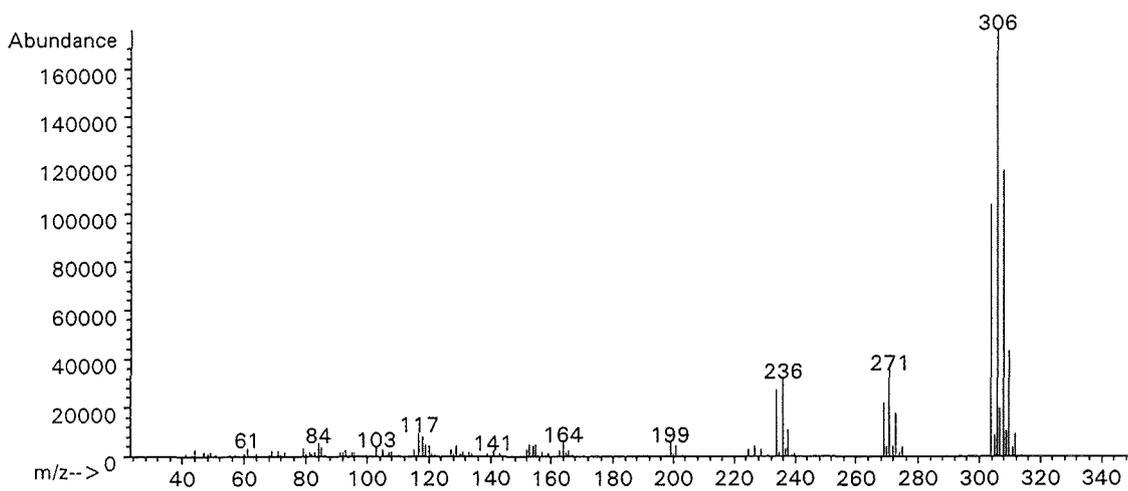
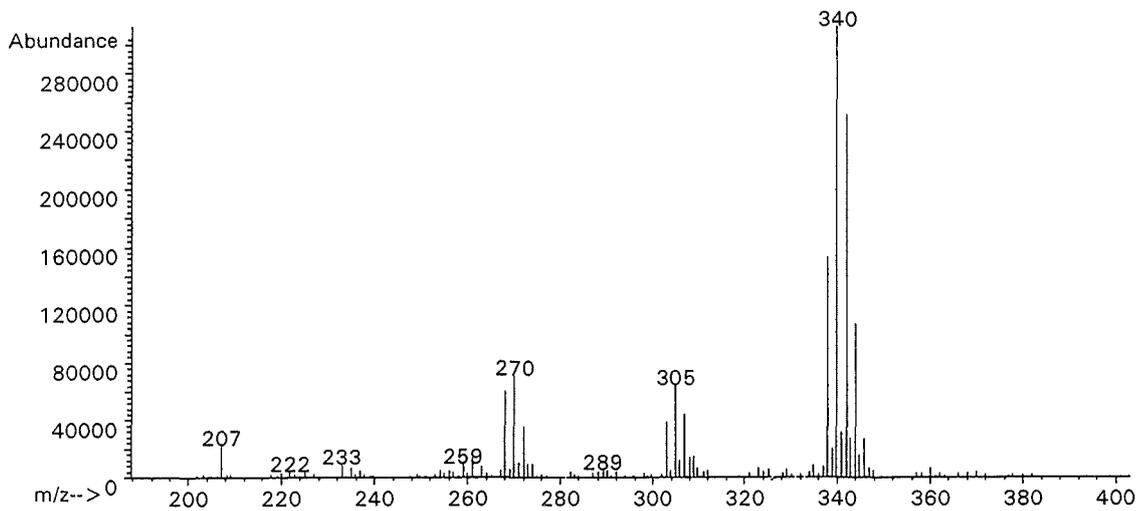
Cl<sub>3</sub>-NaphthalinCl<sub>4</sub>-NaphthalinCl<sub>5</sub>-Naphthalin

Cl<sub>6</sub>-NaphthalinCl<sub>7</sub>-NaphthalinCl<sub>8</sub>-Naphthalin

Cl<sub>6</sub>-DibenzothiophenCl<sub>7</sub>-DibenzothiophenCl<sub>8</sub>-Dibenzothiophen

Cl<sub>4</sub>-ThiophenCl<sub>6</sub>-ButadienCl<sub>5</sub>-Thiophenol



Cl<sub>4</sub>-BenzothiophenCl<sub>5</sub>-BenzothiophenCl<sub>6</sub>-Benzothiophen

---

## 11.2 Liste der verwendeten Geräte und Chemikalien

### Gaschromatographie (GC):

Carlo Erba, Serie Vega 2, Mod. 6000, On Column Injektor,  
ECD/FID Tandem Detektor  
Integrator: Chromstar V.2.05

### GC-Kapillarsäule:

Vorsäule: unbelegte, desaktivierte fused-Silicasäule, 1-5m  
Chromatographiesäule: DB-5; 30m x 0,25 mm ID; 0,2  $\mu$ m Filmdicke; Firma J&W

### GC/AES:

Gaschromatographie: Hewlett Packard Mod. 5890  
Injektor: Split/Splitless  
Atomemissionsspektrometrie: Hewlett Packard Mod.

### GC/MS-Full Scan:

Gaschromatographie: Carlo Erba, Serie Vega 2, Mod. 6000  
Injektor: On-Column  
Auswertung: Incos 50 Datensystem  
Auswertesoftware: Finnigan Mat, PCDS Version 4.00, (1985-1988)  
Massenspektrometrie: Finnigan-Mat Mod. 4500 Quadrupol Massenspektrometer

### GC/MS-SIM-Mode:

Gaschromatographie: Hewlett Packard Mod. 5890 Series II  
Injektor: Split/Splitless  
Massenspektrometrie: Hewlett Packard Mod. 5970 MSD (Massenbereich 1-800)  
Autosampler: Hewlett Packard Mod. 7673 A  
Auswertung: Hewlett Packard Mod. 9816, 9122, 9144, 7957  
Auswertesoftware: Hewlett Packard G1034C Version C.02.00 (1989-1993)

**Differenzthermoanalyse (DTA):**

Differential-Scanning Calorimetry (DSC): Netzsch DSC 444, Programmer 413

Thermoelemente: Ni-Cr-Konstantan

Auswertung: Hewlett Packard Mod. 86B

**Kohlenstoff-Bestimmung:**

C-Mat 550 PC der Firma Ströhlein GmbH + Co.

Girmeskreuzstraße 55, D-41546 Kaarst

**Apparativer Aufbau zur thermischen Behandlung von Flugasche:**

Rohröfen: Ströhlein Eurotherm, ID: 30 mm, Länge: 35 cm, mit integriertem Leistungsregler

Thermoelement: Ni-Cr-Ni Länge: 30cm, Durchmesser: 0,1 mm

Messgerät: P-919-1 Trithermscanner, PME-GmbH, 6456 Langenselbold

Gasflußmesser: nach oben konisch verlaufender Glasreaktor mit Kugel

Reaktor: Eigenbau aus Quarzglas

**Ultraschallbad:**

Sonorex TK 52 der Firma Bandelin, Berlin 45

**Präzisionswaage:**

Mettler AE - 200

**Gefriertrockner:**

Alpha 2-4 und Steuerung LDC-1M ; Firma Christ GmbH - D-3360 Osterode/Harz

**Lösungsmittel:**

Benzol	Merck „Uvasol“
Cyclohexan	Merck „zur Rückstandsanalyse“
Dichlormethan	Merck „zur Analyse“, vor Verwendung destilliert,
n-Hexan	Merck „zur Rückstandsanalyse“
Tetrachlorkohlenstoff	Merck „uvasol“
Tetradecan	Merck „zur Rückstandsanalyse“
Toluol	Merck „Suprasolv“

**Chemikalien:**

Aluminiumoxid, ICN Alumina B super 1, wasserfrei

$^{13}\text{C}_6$ - Benzol-Standards, Dichlor- bis Hexachlorbenzol, Promochem

$^{13}\text{C}_{12}$ -Dioxin-Standards, Tetra- bis Octachlorodibenzodioxin, Promochem

Dibenzothiophen, 99 + %, Aldrich

Dibenzothiophen-S,S-dioxid, 97%, Aldrich

Florisil Rotichrom 60-100mesh, Roth

Helium, 6.0, Praxair

Hexachloro-1,3-butadien, 97%, Aldrich

Natriumsulfat wasserfrei p.A., Merck

Natriumsulfit wasserfrei, zur Analyse, Merck

Schwefel, 99,999%, Smp. 112°C, Aldrich

synthetische Luft, 5.9, Praxair

Tetrabutylammonium-hydrogensulfat, >99%, Fluka

Tetrachlorothiophen, 99%, Aldrich

Thianthren, 99 + %, Aldrich

Kupfer-(II)-chlorid, zur Analyse, Merck

**Flugasche:**

aus dem Elektrofilter der Hausmüllverbrennungsanlage in Göppingen,  
homogenisiert durch Mahlen in einer Kugelmühle,

### 11.3 Verzeichnis der Abkürzungen

$C_0$	Anfangskonzentration des partikulären Restkohlenstoffs der Flugasche
$C_{Cl-V}$	Kohlenstoffkonzentration polychlorierter organischer Verbindungen
$C_{Cl-V q}$	Kohlenstoffkonzentration der quantifizierten polychlorierten organischen Verbindungen
$C_{Cl,S-V q}$	Kohlenstoffkonzentration der quantifizierten polychlorierten organischen Schwefel-Verbindungen
$Cl_{Cl-V}$	Chlorkonzentration polychlorierter organischer Verbindungen
$Cl_{Cl-V q}$	Chlorkonzentration der quantifizierten polychlorierten organischen Verbindungen
$Cl_4-T$	Tetrachloro- <u>t</u> hiophen
$Cl_4-Th-T$	Tetrachloro- <u>t</u> hieno- <u>t</u> hiophen
$Cl_8-PT$	Octachloro- <u>p</u> henyl- <u>t</u> hiophen
$Cl_{10}-BBS$	Decachloro- <u>b</u> is <u>b</u> utadienyl- <u>s</u> ulfid
$Cl_8-DiHBT$	Octachloro- <u>d</u> ihydro- <u>b</u> enzo <u>t</u> hiophen
$Cl_7-Sty$	Heptachloro- <u>s</u> tyrol
$Cl_8-Sty$	Octachloro- <u>s</u> tyrol
$Cl_{10}-PB$	Decachloro- <u>p</u> henyl- <u>b</u> utadien
$Cl_{10}-VN$	Decachloro- <u>v</u> inyl- <u>n</u> aphthalin
$Cl_{10}-OT$	Decachloro- <u>o</u> cta <u>t</u> etraen
$Cl_{12}-BPE$	Dodecachloro- <u>b</u> is <u>p</u> henyl- <u>e</u> then
DTA	<u>D</u> ifferenz <u>t</u> hermo <u>a</u> lyse
DSC	<u>D</u> ifferential- <u>S</u> canning- <u>C</u> alorimetry
GC/AES	<u>G</u> aschromatography - <u>A</u> tomic <u>E</u> mission <u>S</u> pectrometry
GC/MS	<u>G</u> aschromatography - <u>M</u> ass <u>S</u> pektrometry
GC/HRMS	<u>G</u> aschromatography - <u>H</u> igh <u>R</u> esolution <u>M</u> ass <u>S</u> pektrometry
h	Stunden
Hrsg.	Herausgeber
HP	<u>H</u> ewlett <u>P</u> ackard
ID	<u>I</u> nnendurchmesser
$k_1$ bis $k_9$	Geschwindigkeitskonstanten der Bildung und der Folgereaktionen unterschiedlicher Produkte des Kohlenstoffabbaus
Kongenerere	eine nach K. Ballschmiter <sup>(39)</sup> verwendete Bezeichnung für Einzelverbindungen polychlorierter Substanzklassen, die die Einteilung in Strukturisomere und Chlorhomologe zusammenfasst.
MSD	<u>m</u> assenselectiver <u>D</u> etector
org.	<u>o</u> rganische

---

PCBPS	polychlorierte Bisphenylsulfide
PCBT	Polychlorierte Benzothiophene
PCDBT	Polychlorierte Dibenzothiophene
PCDD	Polychlorierte Dibenzo-p-dioxine
PCDF	Polychlorierte Dibenzofurane
PCIBz	Polychlorierte Benzole
PCTA	Polychlorierte Thianthrene
PFTBA	Perfluorotributylamin
polychlor.	polychlorierte
ppm	part per million, $1/10^6$
PVC	Polyvinylchlorid
sec.	Sekunden
SIM	Selective Ion Monitoring
$S_{Cl,S-V q}$	Schwefelkonzentration der quantifizierten polychlorierten organischen Schwefel-Verbindungen
Smp.	Schmelzpunkt
TBA	Tetrabutylammoniumhydrogensulfat
$\mu\text{mol}$	$10^{-6}$ mol
$\mu\text{l}$	$10^{-6}$ Liter
nmol	$10^{-9}$ mol
Verb.	Verbindung
2'	zwei Minuten
$\Sigma$	mathematisches Summenzeichen