

Forschungszentrum Karlsruhe  
in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6873

Gas- /Partikelwechselwirkung chlorierter  
Aromaten bei der Rauchgasreinigung  
von Müllverbrennungsanlagen

Berit Becker

Institut für Technische Chemie

Von der Fakultät für Maschinenbau der Universität Stuttgart  
genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

2003

**Impressum der Print-Ausgabe:**

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

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

**Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft  
Deutscher Forschungszentren (HGF)**

**ISSN 0947-8620**

# Gas- /Partikelwechselwirkung chlorierter Aromaten bei der Rauchgasreinigung von Müllverbrennungsanlagen

Von der Fakultät für Maschinenbau der Universität Stuttgart zur Erlangung der  
Würde eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von  
Berit Becker  
aus Quedlinburg

Hauptberichter: Prof. Dr.-Ing. H. Seifert  
Mitberichter: Prof. Dr.-Ing. habil. G. Baumbach  
Tag der mündlichen Prüfung: 28.03.2003

Institut für Technische Chemie  
Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

2003



## ZUSAMMENFASSUNG

### **Gas-/ Partikelwechselwirkung chlorierter Aromaten bei der Rauchgasreinigung von Müllverbrennungsanlagen**

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die Bedingungen zu finden, unter denen sich die zum Teil gasförmig vorliegenden Dioxine und Furane in die Feststoffphase einbinden und gemeinsam mit den Flugstäuben an der Entstaubungseinheit der Rauchgasreinigung abscheiden lassen.

Im Rahmen der Tätigkeiten wurde zunächst eine Messmethode entwickelt, mit deren Hilfe es möglich ist, die Verteilung der Dioxine und Furane zwischen der Gas- und der Partikelphase bei verschiedenen Temperaturen zu messen. Anhand von Untersuchungen am Flugstaubfestbett erfolgte die Bestimmung der Beladungen des Flugstaubes, bei welcher sich ein Adsorptions- Desorptionsgleichgewicht einstellt.

Unter definierten Bedingungen in Bezug auf den Volumenstrom und die Temperatur des Rauchgases, sowie die Konzentrationen an Flugstaub und einem Referenzdioxin fanden Messungen zur Ermittlung der Einflussparameter auf die Beladung der Flugstäube an Dioxin statt. Es ergab sich, dass die Verteilung des Dioxins zwischen der Feststoff und der Gasphase von der Temperatur des Rauchgases, dem Gehalt der Flugstäube an Kohlenstoff und deren spezifischen Oberfläche abhängt.

Als optimale Bedingungen für eine Einbindung der gasförmigen Dioxine in die Flugstaubphase erwiesen sich eine Rauchgastemperatur von  $T = 120^{\circ}\text{C}$  bis  $150^{\circ}\text{C}$  und ein Kohlenstoffgehalt der Flugstäube zwischen 1 Gew.-% und 2 Gew.-%.

## **ABSTRACT**

### **Gas-/ Particle Partitioning of Chlorinated Aromatics in Waste Incineration**

The objective of this thesis is to determine under which conditions the partially gaseous pollutants, dioxins and furans, are incorporated into their particulate phase and deposited in concert with fly ash at the flue gas cleaning filter of a waste incinerator.

Within the scope of the investigation, a method was devised by which it was possible to measure the partitioning of dioxins and furans in transition from the gaseous to the particulate phase at different temperatures. An analysis of the tests carried out at a fixed ash bed revealed the equilibration load of the fly ash between adsorption and desorption.

Under defined terms of reference in regard to cubic capacity stream flow and temperature of the flue gas as well as regarding the concentration of fly ash and reference dioxin, measurements were made to establish the parameter of influence for the fly ash load on dioxin.

The test result identified three parameters controlling the gas/particle ratio, these being: flue gas temperature, residual carbon content in the fly ash, and the available surface of these particles.

The conditions that are optimal for maximizing the incorporation of gaseous diocins into the particulate phase constitute temperature between 120°C and 150°C and fly ash with a residual carbon content of between 1 vol.-% and 2 vol.-%.

## VORWORT

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich bei der Entstehung der vorliegenden Arbeit unterstützt haben.

Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Seifert für die Überlassung der Aufgabenstellung und die Betreuung der Arbeit.

Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. G. Baumbach für die freundliche Übernahme des Mitberichtes.

Herrn D. H. Mätzing und Herrn Dr. H.-R. Paur für die kritischen und anregenden Diskussionen.

Herrn Dipl.-Ing. W. Baumann für sein Arrangement bei der Planung und dem Aufbau der Versuchsanlagen.

Herrn D. K. Jay und Herrn Dr. S. Kreis für die Durchführung und die Diskussionen im Rahmen der chemischen Analysen.

Frau M. Hauser und Herrn K. Woletz für die hilfreiche Unterstützung bei der Durchführung der Experimente.

Herrn M. Magenheimer und Herrn M. Mackert bei der Durchführung der chemischen Analysen.

Meinem Lebensgefährten Herrn Dipl.-Ing. M. Wagner für die Unterstützung und das Verständnis während der Anfertigung meiner Dissertation.

Mein spezieller Dank gebührt meinen Eltern, die mich während meiner gesamten Ausbildung tatkräftig unterstützt haben.

Ihnen ist diese Arbeit gewidmet.

## INHALTSVERZEICHNIS

<b>INHALTSVERZEICHNIS</b> .....	I
<b>ABBILDUNGSVERZEICHNIS</b> .....	V
<b>TABELLENVERZEICHNIS</b> .....	XI
<b>ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS</b> .....	XVIII
<b>1. EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG</b> .....	1
<b>2. THEORETISCHE GRUNDLAGEN</b> .....	4
<b>2.1. Molekülstruktur und Nomenklatur der Dioxine und Furane</b> .....	4
<b>2.2. Physikalische Eigenschaften der Dioxine und Furane</b> .....	7
<b>2.3. Thermodynamische Eigenschaften der Dioxine und Furane</b> .....	9
2.3.1. Standardbildungsenthalpie .....	9
2.3.2. Der Sättigungsdampfdruck .....	10
<b>2.4. Modelltheoretische Grundlagen</b> .....	12
2.4.1. Thermodynamischer Ansatz: Adsorptionsisotherme nach Langmuir .....	13
2.4.2. Kinetischer Ansatz.....	16
2.4.3. Temperaturabhängigkeit der Gas-/ Partikel- Verteilung .....	20
<b>2.5. Kinetische Betrachtung der Minimierung der PCDD/F im         Rauchgas vor dem Filter einer Rauchgasreinigungsanlage</b> .....	23
<b>3. TECHNIK DER DIOXIN- UND FURANMINDERUNG BEI DER RAUCHGASREINIGUNG VON MÜLLVERBRENNUNGSANLAGEN</b> .....	24
<b>3.1. Stand der Technik bei der Abscheidung von PCDD/F aus dem         Rauchgas</b> .....	26
<b>3.2. Neuentwicklungen bei der Abscheidung von PCDD/F aus dem         Rauchgas von Müllverbrennungsanlagen</b> .....	28
3.2.1. Veränderung von Filtermaterialien.....	29



3.2.2.	Verbesserte Adsorbentien.....	30
<b>4</b>	<b>EXPERIMENTELLE METHODE.....</b>	<b>32</b>
<b>4.1.</b>	<b>Beschreibung der Versuchsanlagen.....</b>	<b>33</b>
4.1.1.	Laboranlage.....	33
4.1.2.	Technikumsanlage AEOLA.....	36
4.1.3.	Rauchgaszusammensetzung.....	38
4.1.4.	Halbtechnische Versuchsanlage TAMARA.....	40
4.1.5.	Müllverbrennungsanlage HKW Mannheim.....	42
4.1.6.	Müllverbrennungsanlage Stuttgart Münster.....	43
<b>4.2.</b>	<b>Dosiereinheiten.....</b>	<b>44</b>
4.2.1.	Eindosierung des Dioxins.....	44
4.2.2.	Aerosolerzeugung.....	44
<b>4.3.</b>	<b>Gasmesstechnik.....</b>	<b>46</b>
4.3.1.	Überprüfung der eingegebenen Menge an HxCDD über den Massenverlust an HxCDD-n-Hexan-Lösung.....	46
4.3.2.	Messung des Gesamtkohlenstoffgehaltes im Rauchgas.....	47
<b>4.4.</b>	<b>Partikelmesstechnik.....</b>	<b>48</b>
4.4.1.	Ermittlung der Partikelkonzentration durch Filterbelegung.....	48
4.4.2.	Ermittlung der Partikelkonzentration und der Partikelgrößen- verteilung mittels verschiedener Messverfahren.....	48
4.4.3.	Darstellung der gemessenen Partikelgrößenverteilungen.....	56
<b>4.5.</b>	<b>Probenahme.....</b>	<b>62</b>
4.5.1.	PCDD/F-Probenahme mittels Glasprobenahmesonde.....	62
4.5.2.	Probenahme mit Impaktor.....	65
<b>4.6.</b>	<b>Die Analyse der PCDD/F.....</b>	<b>66</b>
4.6.1.	Analyse des Anlagenhintergrundes an PCDD/F.....	66
4.6.2.	Analysevorschrift zur Ermittlung der Mengen des Referenzdioxins.....	67
4.6.3.	Interner Standard.....	68
4.6.4.	Extraktion des Filter- und Adsorptionsmaterials.....	69
4.6.5.	Säulenchromatographische Reinigung der Proben.....	70
4.6.6.	Gaschromatographische Quantifizierung der PCDD/F mittels GC-ECD.....	72
4.6.7.	Nachweis- und Quantifizierungsgrenze der Methode.....	74
4.6.8.	Überprüfung der gesamten Analysevorschrift.....	75

<b>4.7.</b>	<b>Durchgeführte Experimente .....</b>	<b>77</b>
4.7.1.	Adsorptions- und Desorptionsuntersuchungen am staubfreien Filtermaterial.....	77
4.7.2.	Adsorptions- und Desorptionsuntersuchungen am Flugstaubfestbett.....	78
4.7.3.	Messungen zur Gas-/ Partikel- Wechselwirkung des HxCDD an AEOLA .....	79
<b>4.8.</b>	<b>Fehlerbetrachtung .....</b>	<b>81</b>
4.8.1.	Partikelmesstechnik .....	81
4.8.2.	Verlustarten des Staubes und des Dioxins .....	83
4.8.3.	Analyse .....	89
4.8.4.	Fehler der Gesamtmethode .....	91
<b>5</b>	<b>ERGEBNISSE.....</b>	<b>96</b>
<b>5.1.</b>	<b>Charakterisierung der verwendeten Flugstäube .....</b>	<b>96</b>
5.1.1.	Chemische Zusammensetzung der Flugstäube .....	96
5.1.2.	Dioxingehalt der Flugstäube .....	100
5.1.3.	Physikalische Eigenschaften.....	102
5.1.3.1.	Partikelgrößenverteilung der ungesichteten Flugstäube .....	102
5.1.3.2.	Partikelgrößenverteilung der gesichteten Flugstäube .....	103
5.1.3.3.	Berechnung der spezifischen Partikeloberfläche .....	106
5.1.3.4.	Vergleich der Partikelgrößenverteilung des redispersierten Flugstaubes mit Ergebnissen von Messungen im Rohgaskanal der TAMARA .....	107
<b>5.2.</b>	<b>Untersuchung der Auswirkung des Filtermaterials und des XAD-Adsorbens auf die Probenahme an der Laboranlage.....</b>	<b>109</b>
5.2.1.	Adsorption des HxCDD auf dem Filtermaterial.....	109
5.2.2.	Desorption vom Filtermaterial.....	110
5.2.3.	Adsorption des gasförmigen HxCDD auf dem Adsorberharz.....	111
<b>5.3.</b>	<b>Adsorptions- und Desorptionsuntersuchungen im Flugstaubfestbett an der Laboranlage.....</b>	<b>115</b>
5.3.1.	Bestimmung der Adsorptionsraten des HxCDD auf den Flugstaub in Abhängigkeit von der Verweilzeit und der Ausgangskonzentration des gasförmigen Dioxin .....	115
5.3.2.	Ermittlung der Gleichgewichtsbeladung der Flugstäube.....	118

<b>5.4.</b>	<b>Messung der Gas-/ Partikel- Verteilung des HxCDD an der Technikumsanlage AEOLA.....</b>	125
5.4.1.	TAMARA-Flugstaub .....	125
5.4.2.	Flugasche der MVA Stuttgart .....	128
5.4.3.	Flugstaub der MVA Mannheim .....	129
5.4.4.	Einfluss der spezifischen Oberfläche .....	130
<b>6.</b>	<b>INTERPRETATION DER ERGEBNISSE.....</b>	133
<b>6.1.</b>	<b>Beschreibung der Gas-/ Partikel- Wechselwirkung des HxCDD mit dem Flugstaub .....</b>	133
<b>6.2.</b>	<b>Parameteruntersuchungen.....</b>	141
6.2.1.	Abhängigkeit der Gas-/ Partikel- Verteilung des HxCDD von der Temperatur .....	141
6.2.2.	Abhängigkeit der Gas-/ Partikel- Verteilung von der spezifischen Oberfläche .....	150
6.2.3.	Abhängigkeit der Gas-/ Partikel- Verteilung vom Kohlenstoffgehalt.....	154
<b>7.</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....</b>	158
<b>8.</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS.....</b>	165

## ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 2-1	Strukturformel der polyhalogenierten Dibenzo- p- Dioxine und Dibenzofurane mit systematischer Nummerierung der Substituenten nach IUPAC; x, y = 1- 4 .....	4
Abbildung 2-2	Dioxingehalt in der Muttermilch.....	6
Abbildung 2-3	Temperaturabhängigkeit des Sättigungsdampfdruckes verschiedener HxCDD.....	12
Abbildung 3-1	Grundfließbild der Rauchgasreinigung der Sondermüllverbrennung Herten.....	25
Abbildung 3-2	Prinzipskizze 4D-Verfahren von Von Roll.....	29
Abbildung 3-3	Schematischer Schnitt und Funktionsweise des katalytischen Filtersystems .....	30
Abbildung 4-1	Übersicht über die verwendeten Anlagen und die durchgeführten Messungen.....	32
Abbildung 4-2	Prinzipskizze des Bestäubungsreaktors der Laborapparatur.....	34
Abbildung 4-3	Prinzipskizze des Glasreaktors der Laborapparatur .....	35
Abbildung 4-4	Fließbild der Anlage AEOLA.....	36
Abbildung 4-5	Fliessbild der Müllverbrennungsanlage TAMARA.....	41
Abbildung 4-6	Fliessbild der Rauchgasreinigung der MVA Mannheim.....	43
Abbildung 4-7	Fliessbild der Rauchgasreinigung der MVA Stuttgart.....	43
Abbildung 4-8	Aufbauskitze der Zweistoffdüse zur Eindosierung des HxCDD.....	44
Abbildung 4-9	Funktionsskizze Bürstendosierer .....	45
Abbildung 4-10	Prinzip der Impaktion von Partikeln .....	49

## ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 4-11	Impaktor.....	50
Abbildung 4-12	Abhängigkeit des Partikeldurchmessers der auf den einzelnen Stufen abgeschiedenen Partikel vom Volumenstrom .....	51
Abbildung 4-13	Statistischer Durchmesser.....	52
Abbildung 4-14	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Partikelkollektivs des TAMARA-Flugstaubes .....	52
Abbildung 4-15	Querschnitt durch ein Messvolumen des PCS 2000 .....	54
Abbildung 4-16	Klassierer des Mobilitätsanalysators .....	55
Abbildung 4-17	Kondensationskernzähler Mobilitätsanalysator .....	56
Abbildung 4-18	Verteilungssummenkurve $Q_r(d_p)$ .....	57
Abbildung 4-19	Verteilungsdichtefunktion $q_r(d_p)$ .....	58
Abbildung 4-20	Gemessene Partikelgrößenverteilung mit log-Normalverteilung als Kurvenanpassung.....	60
Abbildung 4-21	Häufigkeitssummenverteilung der Anzahlverteilung.....	60
Abbildung 4-22	Schema der Glasprobenahmesonde zur Probenahme der PCDD/F an der Technikumsanlage .....	63
Abbildung 4-23	Reproduzierbarkeit der mittels GC-HRMS durchgeführten PCDD/F-Analysen.....	66
Abbildung 4-24	Allgemeines Fließbild der Dioxinanalytik .....	68
Abbildung 4-25	Beispiel für das Clean-up einer Abgasprobe aus einer Abfallverbrennungsanlage, bestehend aus einem beladenen Filter und Feststoffadsorbens .....	71
Abbildung 4-26	Bestimmung der Nachweisgrenze des 1,2,3,4,6,8-HxCDD.....	74
Abbildung 4-27	Schematische Darstellung des Flugstaubfestbettes für die Messungen in der Laboranlage .....	78

## ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 4-28	Schema der Versuchsdurchführung.....	80
Abbildung 4-29	Vergleich der mit Impaktor gemessenen $Q_0$ -Verteilung des gesichteten, in AEOLA redispergierten TAMARA-Flugstaubes bei verschiedenen Temperaturen .....	82
Abbildung 4-30	Partikelgrößenverteilung ( $q_0$ ) über dem Querschnitt AEOLA, gemessen mit PCS .....	85
Abbildung 4-31	Anzahlkonzentration über dem Querschnitt der AEOLA, gemessen mit PCS und Filterbelegung.....	85
Abbildung 4-32	Einfluss der Elektrostatik auf die Glasprobenahme.....	86
Abbildung 4-33	Messung der Partikelgrößenverteilung ( $q_0$ ) im Reaktor und hinter der Glasprobenahmesonde (GPS), gemessen mit PCS.....	86
Abbildung 4-34	Partikelgrößenverteilung ( $Q_0$ ) hinter der Glasprobenahmesonde (GPS) und im Reaktor, gemessen mit PCS .....	87
Abbildung 4-35	Kalibriergerade für das HxCDD, gemessen mit GC-ECD.....	89
Abbildung 4-36	Abweichung zwischen den pro Versuchspunkt durchgeführten Parallelmessungen der Konzentration an partikelgebundenen HxCDD.....	92
Abbildung 4-37	Überprüfung der Gesamtmethode, Konzentration des partikelgebundenen und gasförmig vorliegenden Anteils des HxCDD; gemessen mit Flugstaub der MVA Mannheim .....	93
Abbildung 4-38	Temperaturabhängigkeit der Wiederfindungsrate des HxCDD auf XAD, gemessen hinter GPS und Impaktor an AEOLA.....	94
Abbildung 5-1	Kohlenstoffkonzentration verschiedener Siebfractionen des Flugstaubes des HKW Mannheim .....	97
Abbildung 5-2	Häufigkeitsdichteverteilung ( $q_0$ ) des gesichteten, redispergierten Flugstaubes der TAMARA 2/98, gemessen mit SMPS und PCS .....	104

## ABBILDUNGSVERZEICHNIS

---

Abbildung 5-3	Häufigkeitssummenverteilung ( $Q_0$ ) des gesichteten, redispersierten Flugstaubes von TAMARA 2/98, gemessen mit SMPS, Impaktor und PCS .....	104
Abbildung 5-4	Impaktormessung der Häufigkeitssummenverteilung ( $Q_3$ ) des TAMARA-Flugstaubes im Rohgaskanal sowie nach der Redispersierung des Feinanteils in die AEOLA .....	108
Abbildung 5-5	Wiederfindung des HxCDD für Filterartefaktuntersuchungen an Quarzfasern .....	110
Abbildung 5-6	Abhängigkeit der Beladung des partikelfreien Filtermaterials von der Zeit .....	111
Abbildung 5-7	Temperaturabhängigkeit der wiedergefundenen Menge an gasförmigen HxCDD, ermittelt über die Adsorption an XAD, gemessen an der Laboranlage .....	112
Abbildung 5-8	Temperaturabhängigkeit der Wiederfindung des gasförmigen HxCDD auf XAD, gemessen hinter GPS und Impaktor an AEOLA .....	113
Abbildung 5-9	Wiederfindung des HxCDD auf XAD-Harz in Abhängigkeit von der Temperatur .....	114
Abbildung 5-10	Abhängigkeit der Adsorptionsrate von der Verweilzeit .....	117
Abbildung 5-11	Abhängigkeit der Adsorptionsrate von der HxCDD-Konzentration .....	118
Abbildung 5-12	Temperaturabhängigkeit der Adsorptionsrate des Flugstaubes der MVA Stuttgart .....	120
Abbildung 5-13	Temperaturabhängigkeit der Desorptionsrate des Flugstaubes der MVA Stuttgart .....	121
Abbildung 5-14	Temperaturabhängigkeit der Adsorptionsrate, Flugstaub MVA Mannheim .....	122

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 5-15	Temperaturabhängigkeit der Desorptionsrate, Flugstaub MVA Mannheim.....	122
Abbildung 5-16	Partikelgrößenverteilung ( $Q_0$ ) des in AEOLA redispergierten $SiO_2$ .....	130
Abbildung 5-17	Partikelgrößenverteilung ( $Q_0$ ) der in AEOLA redispergierten Mischung aus 84% Flugstaub der MVA Stuttgart und 16% $SiO_2$ .....	131
Abbildung 6-1	Gleichgewichtsbeladungen des Flugstaubes der MVA Stuttgart in Abhängigkeit von der Ausgangskonzentration an gasförmigen HxCDD bei verschiedenen Temperaturen.....	133
Abbildung 6-2	Schematische Darstellung des Bilanzraumes.....	135
Abbildung 6-3	Abhängigkeit der HxCDD-Beladung des auf dem Filter abgeschiedenen Flugstaubes der MVA Stuttgart von der Konzentration an gasförmigen HxCDD bei einer Temperatur von 125°C.....	138
Abbildung 6-4	Abhängigkeit der HxCDD-Beladung von der Konzentration an gasförmigen HxCDD für den Flugstaub der MVA Mannheim bei einer Temperatur von 125°C.....	139
Abbildung 6-5	Gasförmiger Anteil in Abhängigkeit von der Staubmenge des Flugstaubes TAMARA 2/98 bei verschiedenen Temperaturen.....	144
Abbildung 6-6	Temperaturabhängigkeit des Verteilungskoeffizienten $K_Y$ , gemessen mit TAMARA 2/98- Flugstaub in einem Temperaturbereich zwischen $T = 25^\circ C$ und $T = 200^\circ C$ .....	145
Abbildung 6-7	Abhängigkeit der Konzentration an gasförmigen HxCDD von der Temperatur.....	147
Abbildung 6-8	Temperaturabhängigkeit der Gas-/ Partikel- Verteilung des HxCDD auf dem Flugstaub der MVA Stuttgart, gemessen mit Glasprobenahmesonde .....	148



## ABBILDUNGSVERZEICHNIS

---

Abbildung 6-9	Temperaturabhängigkeit der Gas-/ Partikel- Verteilung des HxCDD auf dem Flugstaub der MVA Mannheim, gemessen mit Glasprobenahmesonde.....	149
Abbildung 6-10	Konzentration partikelgebundenes HxCDD in Abhängigkeit von der Partikelgröße, atmosphärische Messungen.....	150
Abbildung 6-11	Beladung des Flugstaubes TAMARA 2/98 an HxCDD in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser bei T = 25°C.....	152
Abbildung 6-12	Beladung des Flugstaubes TAMARA 2/98 an HxCDD in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser bei T = 125°C.....	152
Abbildung 6-13	Änderung der Beladung des Flugstaubes an HxCDD mit der spezifischen Oberfläche .....	153
Abbildung 6-14	Abhängigkeit der Beladung des Flugstaubes vom Kohlenstoffgehalt und der Temperatur .....	155
Abbildung 6-15	Abhängigkeit der Beladung des Flugstaubes vom Kohlenstoffgehalt bei verschiedenen Temperaturen.....	156

**TABELLENVERZEICHNIS**

Tabelle 2-1	Toxizitätsäquivalenzfaktoren für PCDD/F nach NATO-CCMS und WHO- ECEH 1997.....	5
Tabelle 2-2	Berechnete molare Volumina und Molmassen für PCDD .....	8
Tabelle 2-3	Flächenbedarf eines 2,3,7,8-TCDD- Moleküls bei verschiedenen Anlagerungsgeometrien.....	9
Tabelle 2-4	Standardbildungsenthalpie verschiedener PCDD in der Gasphase, bezogen auf $T = 25^{\circ}\text{C}$ und $p = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ .....	10
Tabelle 2-5	Sättigungsdampfdrücke des kristallinen Feststoffes und der unterkühlten Schmelze verschiedener PCDD bei einer Temperatur von $25^{\circ}\text{C}$ .....	11
Tabelle 3-1	Beispiele für die verfahrenstechnische Umsetzung der verschiedenen Prozessschritte in einer Rauchgasreinigung.....	24
Tabelle 3-2	Abscheidegrade für PCDD/F aus dem Rohgas über Sprühadsorber mit nachgeschaltetem Filter .....	26
Tabelle 3-3	Ergebnisse der PCDD/F-Abscheidung an kohlestoffhaltigen Adsorbentien mittels Flugstromadsorber und ZWS-Technik.....	27
Tabelle 3-4	Vergleich ausgewählter Eigenschaften von kohlenstoffhaltigen Adsorbentien mit Zeolithen.....	28
Tabelle 3-5	Zusammensetzung, Oberfläche und Porenvolumen verschiedener neuentwickelter Adsorbentien.....	31
Tabelle 4-1	Strömungsverhältnisse im Reaktor (Reaktordurchmesser $\varnothing = 600\text{mm}$ ).....	37
Tabelle 4-2	Rauchgaszusammensetzung aus Emissionsmessungen.....	38
Tabelle 4-3	Wassergehalte des Rauchgases für verschiedene Lastbetriebe .....	38

## TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 4-4	Dioxin- bzw. Furangrundbelastung der Versuchsanlage AEOLA.....	39
Tabelle 4-5	Rauchgaszusammensetzung der Müllverbrennungsanlage TAMARA.....	41
Tabelle 4-6	Mengenart, Index und Messverfahren zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung über verschiedene Partikeleigenschaften.....	58
Tabelle 4-7	Kenngrößen der Partikelgrößenverteilung und deren Beschreibung.....	61
Tabelle 4-8	Kohlenstoffgehalte der verwendeten Filtermaterialien.....	64
Tabelle 4-9	Vergleich verschiedener Extraktionsverfahren für flugstaubelegte Filter.....	69
Tabelle 4-10	Wiederfindungsraten der verwendeten Dioxine für die Soxhletextraktion des XAD.....	69
Tabelle 4-11	Wiederfindungsgraten für die Aufreinigung der Proben über die Siliziumdioxid- und Aluminiumoxidsäule.....	72
Tabelle 4-12	Wiederfindungsraten des HxCDD und TCDD aus der Analyse des partikelfreien bzw. staubelegten Filtermaterials sowie des XAD-Harzes.....	75
Tabelle 4-13	Wiederfindungsraten des TCDD und HxCDD aus den Einzelschritten der Analyse und Berechnung der Gesamtwiederfindungsrate.....	76
Tabelle 4-14	Versuchsdauer und HxCDD-Ausgangskonzentration für die Messung der Adsorptionsrate in Abhängigkeit von der Versuchsdauer.....	77
Tabelle 4-15	Verweilzeitänderung durch Variation der Anströmgeschwindigkeit und der Festbetthöhe an der Laboranlage.....	79

TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 4-16	Vergleich der Partikelanzahlkonzentrationen, gemessen über Impaktor, Filter der Glasprobenahme, Filterbelegung und Streulichtmessgerät .....	84
Tabelle 4-17	Eindosierte HxCDD-Konzentration in den Reaktor, gemessen über Wägung und HxCDD-Konzentration an der Probenahmestelle, ermittelt aus dem über den FID gemessenen Gesamtkohlenstoffgehalt.....	88
Tabelle 4-18	Relative Standardabweichungen der einzelnen Analyseschritte.....	90
Tabelle 4-19	Relative Standardabweichungen der Analysen der verschiedenen Probenmatrizes sowie der berechnete Gesamtfehler der Analyse .....	90
Tabelle 4-20	Fehler der Einzelschritte der Methode.....	91
Tabelle 4-21	Ausgangskonzentration, Konzentrationen des partikelgebundenen und gasförmig vorliegenden Anteils des HxCDD und Wiederfindungsrate für die Versuche zur Ermittlung des Fehlers der Gesamtmethode.....	93
Tabelle 4-22	Mittelwerte der Gesamtwiederfindungsraten, partikelgebundener und gasförmiger Anteil, für alle durchgeführten Experimente.....	94
Tabelle 4-23	Wiederfindungsraten des partikelgebundenen und des gasförmigen Anteils des HxCDD für die Experimente mit den verwendeten Flugstäuben sowie des gasförmigen Anteils für die Messung ohne Staub bei einer Temperatur von $T = 125^{\circ}\text{C}$ und einer Ausgangskonzentration an HxCDD von $c_{\text{HxCDD}} \approx 100 \text{ ng/m}_N^3$ .....	95
Tabelle 5-1	Elementaranalyse des unbehandelten Flugstaubes.....	98
Tabelle 5-2	Elementaranalyse der Feinfraktion des gesichteten Flugstaubes $d_{\text{Partikel}} < 20\mu\text{m}$ .....	99

TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 5-3	Dioxin- und Furangrundbeladung der unbehandelten Flugstäube, Toluolaufschluss .....	100
Tabelle 5-4	Dioxin- und Furangrundbeladung der unbehandelten Flugstäube, Hochdruckextraktion (HFI) .....	100
Tabelle 5-5	Dioxin- und Furangrundbeladung der gesichteten Flugstäube, Hochdruckextraktion (HFI).....	101
Tabelle 5-6	Modalwerte und Verteilungsbreiten der ungesichteten Flugstäube TAMARA, MVA Stuttgart und MVA Mannheim, gemessen über REM, PCS und SMPS .....	103
Tabelle 5-7	Modalwerte und Verteilungsbreiten der gesichteten, redispergierten Flugstäube TAMARA, TAMARA 2/98, MVA Stuttgart und MVA Mannheim, gemessen mit Impaktor, PCS, SMPS und REM .....	105
Tabelle 5-8	Mittlere Oberfläche und mittleres Volumen der gesichteten Flugstäube TAMARA, TAMARA 2/98, MVA Stuttgart und MVA Mannheim.....	106
Tabelle 5-9	Berechnete und gemessene spezifische Oberfläche der Flugstäube TAMARA, TAMARA 2/98, MVA Stuttgart und MVA Mannheim.....	107
Tabelle 5-10	Vergleich des Einflusses der verschiedenen Filtermaterialien, Quarzfaser und Glasfaser, auf die Probenahme.....	109
Tabelle 5-11	Desorption vom Filtermaterial Abhängigkeit der Beladung des staubfreien Filtermaterials von der Zeit, Ausgangsmenge HxCDD $m_{\text{HxCDD}} = 100 \cdot n_{\text{gabs}}$ , Masse des Filters $m_{\text{Filter}} = 380$ mg.....	110
Tabelle 5-12	Temperaturabhängigkeit der wiedergefundenen Menge an gasförmigen HxCDD, ermittelt über die Adsorption an XAD-Harz, gemessen an der Laboranlage.....	112

TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 5-13	Temperaturabhängigkeit der mittels XAD-Messung bestimmten Menge an gasförmigen HxCDD, gemessen an AEOLA .....	113
Tabelle 5-14	Abhängigkeit der Gas-/ Partikel- Wechselwirkung des HxCDD von der Verweilzeit, Variation des Volumenstromes .....	115
Tabelle 5-15	Abhängigkeit der Gas-/ Partikel- Wechselwirkung des HxCDD von der Verweilzeit, Variation der Festbetthöhe .....	116
Tabelle 5-16	Abhängigkeit der Adsorptionsrate von der Verweilzeit im Festbett .....	116
Tabelle 5-17	Abhängigkeit der Gas-/ Partikel- Wechselwirkung des HxCDD von der Ausgangskonzentration an gasförmigen HxCDD .....	117
Tabelle 5-18	Messung der Adsorption des HxCDD auf den Flugstaub der MVA Stuttgart in Abhängigkeit von der Temperatur .....	119
Tabelle 5-19	Messung der Desorption des HxCDD vom Flugstaub der MVA Stuttgart in Abhängigkeit von der Temperatur .....	119
Tabelle 5-20	Messung der Adsorption des HxCDD auf den Flugstaub der MVA Mannheim in Abhängigkeit von der Temperatur .....	119
Tabelle 5-21	Messung der Desorption des HxCDD vom Flugstaub der MVA Mannheim in Abhängigkeit von der Temperatur .....	120
Tabelle 5-22	Aus den Messwerten des gasförmigen und partikelgebundenen Anteils des HxCDD berechnete Gleichgewichtsbeladungen der Flugstäube der MVA Stuttgart und Mannheim in Abhängigkeit von der Temperatur bei einer Ausgangskonzentration an gasförmigem HxCDD von $c_{\text{HxCDD}} = 100 \text{ ng/m}_N^3$ .....	123
Tabelle 5-23	In der Laboranlage gemessene HxCDD-Beladungen der Flugstäube der MVA Stuttgart und Mannheim in Abhän-	

TABELLENVERZEICHNIS

---

	gigkeit von der Temperatur nach einer Versuchszeit von t = 2h.....	124
Tabelle 5-24	Gas-/ Partikel- Verteilung des HxCDD auf TAMARA- Flugstaub, gemessen mit Impaktor und XAD .....	126
Tabelle 5-25	Gas-/ Partikel- Verteilung des HxCDD auf dem Flugstaub TAMARA 2/98, gemessen mit Impaktor und XAD .....	127
Tabelle 5-26	Gas-/ Partikel- Verteilung des HxCDD auf dem Flugstaub der MVA Stuttgart, gemessen mit der Glasprobenahme .....	128
Tabelle 5-27	Gas-/ Partikel- Verteilung des HxCDD auf dem Flugstaub der MVA Mannheim, gemessen mit der Glasprobenahme .....	129
Tabelle 5-28	Partikelmaterial, Mischungsverhältnis und daraus resultie- rende Partikeloberfläche im luftgetragenen Raum.....	131
Tabelle 5-29	Gas-/ Partikel- Verteilung des HxCDD in Abhängigkeit von der spezifischen Oberfläche, gemessen bei einer Temperatur von T = 125°C mit der Glasprobenahme .....	132
Tabelle 6-1	Gemessene Ges-/ Partikel- Verteilung für den Flugstaub der MVA Stuttgart.....	137
Tabelle 6-2	Gemessene Gas-/ Partikel- Verteilung für den Flugstaub der MVA Mannheim.....	139
Tabelle 6-3	Berechnete Dampfdrücke und daraus resultierende maximale Konzentrationen an gasförmigen HxCDD in Abhängigkeit von der Temperatur.....	142
Tabelle 6-4	Gemessene Konzentration an partikelgebundenen und gasförmigen HxCDD auf dem Flugstaub TAMARA 2/98, gemessen mit Impaktor und XAD.....	143
Tabelle 6-5	Verteilungskoeffizient $K_Y$ in Abhängigkeit von der Temperatur, berechnet aus den Steigungen der Ausgleichs- geraden in Abbildung 6-5 .....	144

## TABELLENVERZEICHNIS

---

Tabelle 6-6	Beladung des TAMARA-Flugstaubes an HxCDD, Konzentration an gasförmigen HxCDD und Verteilungskoeffizient .....	145
Tabelle 6-7	Vergleich des in der Atmosphäre und während der Experimente mit TAMARA-Flugstaub gemessenen partikelgebundenen Anteils verschiedener HxCDD bei $T = 25^{\circ}\text{C}$ .....	146
Tabelle 6-8	Vergleich der Gleichgewichtskonstanten des Flugstaubes der MVA Stuttgart und des Verteilungskoeffizienten des Flugstaubes TAMARA 2/98 .....	146
Tabelle 6-9	Adsorptionenthalpien verschiedener organischer Verbindungen.....	145
Tabelle 6-10	Aerodynamischer Durchmesser und spezifische Oberfläche der auf den verschiedenen Stufen des Impaktors abgeschiedenen Partikel des TAMARA-Flugstaubes.....	151
Tabelle 6-11	Berechnete Anzahlkonzentration und Beladung der einzelnen Partikelgrößenfraktionen der Impaktormessung bei $T = 25^{\circ}\text{C}$ und $T = 125^{\circ}\text{C}$ , Flugstaub TAMARA 2/98 .....	151
Tabelle 6-12	Änderung der Beladung des Flugstaubes an HxCDD mit der spezifischen Oberfläche .....	153
Tabelle 6-13	Zusätzliche Oberfläche durch die Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes .....	154
Tabelle 6-14	Kohlenstoffgehalt, spezifische Oberfläche und Beladung der verwendeten Flugstäube für eine Temperatur von $T = 125^{\circ}\text{C}$ .....	155
Tabelle 6-15	Korrelation der Beladung der Flugstäube mit deren Kohlenstoffgehalt bei verschiedenen Temperaturen .....	156



## VERWENDETE ABKÜRZUNGEN UND FORMELZEICHEN

### ABKÜRZUNGEN

PCDD	Polychlorierte Dibenzo-p-dioxine
PXDD	Polyhalogenierte Dibenzo-p-dioxine
TCDD	Tetrachlordibenzo-p-dioxin
PeCDD	Pentachlordibenzo-p-dioxin
HxCDD	Hexachlordibenzo-p-dioxin
HpCDD	Heptachlordibenzo-p-dioxin
OCDD	Octachlordibenzo-p-dioxin
PCDF	Polychlordibenzofurane
PXDF	Polyhalogenierte Dibenzofurane
TCDF	Tetrachlordibenzofuran
PeCDF	Pentachlordibenzofuran
HxCDF	Hexachlordibenzofuran
HpCDF	Heptachlordibenzofuran
OCDF	Octachlordibenzofuran
PAH	polyaromatische Kohlenwasserstoffe
PCB	polychlorierte Biphenyle
PCBz	polychlorierte Benzole
PCN	polychlorierte Naphtaline
PCDE	polychlorierte Diphenylether
AEOLA	Aerosol- Labor
BAT	Best Available Technique
BFC	Biokonzentrationsfaktor
BImSchV	Bundesimmissionsschutzverordnung

## ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

---

BET	Brunauer-Emmet-Teller
DENOX	Entstickung von Rauchgasen
FID	Flammenionisationsdetektor
GC-ECD	Gaschromatograph mit Elektroneneinfangdetektor
GC-MS	Gaschromatograph mit Massenspektrometer
GPS	Glasprobenahmesonde
HOK	Herdofenkoks
IUPAC	International Union of particular and applied Chemistry
KG	Körpergewicht
K <sub>OC</sub>	Wasser- Sediment- Verteilungskoeffizient (Bodensorptionskonstante)
K <sub>OW</sub>	n- Octanol- Wasser- Verteilungskoeffizient
LD <sub>50</sub>	Dosis, bei der 50% der Versuchsorganismen innerhalb eines betrachteten Zeitraumes sterben
MVA	Müllverbrennungsanlage
NATO- CCMS	NATO- Committee on the Challenges of the Modern Society
PCS	Particle Counting System
PTFE	Polytetrafluorethylen
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SCR	Selektive Katalytische Reduktion (Stickstoffminderung)
TAMARA	Testanlage zur Müllverbrennung, Abgasreinigung, Rückstandsverwertung, Abwasserbehandlung
TCR	Total Cleaning Recycling (von Rauchgasen)
TEQ	Toxizitätsäquivalent
TEF	Toxizitätsäquivalenzfaktor
TRFA	Total reflektierende Röntgenfluoreszenzanalyse
WHO- ECEH	World Health Organisation- European Center for Environment and Health
ZWS	Zirkulierende Wirbelschicht

**ARABISCHE ZEICHEN**

$A_0$	Flächenbedarf eines Moleküls .....	$[m^2]$
$A_V$	Querschnittsfläche des Vorratsbehälters des Bürstendosierers .....	$[m^2]$
$A_S$	spezifische Oberfläche .....	$[m^2/g]$
$c_{\text{Staub}}$	Staubkonzentration.....	$[g/m^3_N]$
$a$	Temperaturleitfähigkeit.....	$[m^2/s]$
$A'$	Molare Fläche .....	$[m^2/mol]$
$c$	Konzentration.....	$[ng/m^3_N]$
$c_{\text{ads}}$	Konzentration an partikelgebundenem HxCDD.....	$[ng/m^3_N]$
$c_{\text{gas}}$	Konzentration an gasförmigem HxCDD .....	$[ng/m^3_N]$
$c$	Parameter .....	
$d_p$	Partikeldurchmesser.....	$[m]$
$d_g$	Modalwert der Partikelgrößenverteilung .....	$[m]$
$d_{50}$	Partikeldurchmesser beim 50%- Wert der Summenverteilung .....	$[m]$
$d_{84}$	Partikeldurchmesser beim 84%- Wert der Summenverteilung .....	$[m]$
$d_{\text{sph}}$	sphärischer Moleküldurchmesser.....	$[m]$
$D$	Diffusionskoeffizient .....	$[m^2/sec]$
$H$	Henry- Konstante .....	$[10^3 Pa/mol]$
$\Delta h$	Höhe des Staubes im Vorratsbehälter des Bürstendosierers .....	$[mm]$
$\Delta h_{\text{ads}}$	Adsorptionsenthalpie .....	$[J/mol]$
$\Delta h_B$	Bindungsenthalpie.....	$[J/mol]$
$\Delta h_{\text{des}}$	Desorptionsenthalpie.....	$[J/mol]$
$\Delta h_F^0$	Standardbildungsenthalpie .....	$[J/mol]$
$\Delta h_v$	Verdampfungsenthalpie .....	$[J/mol]$

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

---

$k_{ads}$	Geschwindigkeitskonstanten der Adsorption.....	$[1/h \cdot g_{Staub}]$
$k_{des}$	Geschwindigkeitskonstanten der Desorption.....	$[1/h \cdot m_N^3]$
$K_D$	Gleichgewichtskonstante .....	$[g/m_N^3]$
$K_y$	Verteilungskoeffizient .....	$[g/m_N^3]$
$l'$	charakteristische oder Anströmlänge .....	$[m]$
$M$	Molmasse .....	$[g/mol]$
$\dot{M}$	Massenstrom.....	$[g/h]$
$m_p$	Beladung des Feststoffes; adsorbierte Masse pro g Flugstaub bzw. Adsorbens .....	$[ng/g]$
$m_{Staub}$	Masse an Feststoff im Vorratsbehälter des Bürsten- dosierers .....	$[g]$
$m^*$	Flächenspezifische Masse.....	$[g/m^2]$
$m_\infty^*$	Flächenspezifische Masse bei monomolekularer Belegung.....	$[g/m^2]$
$N$	Partikelanzahlkonzentration .....	$[1/cm^3]$
$p_D$	Dampfdruck[Pa]	
$p_0^D$	Sättigungsdampfdruck .....	$[Pa]$
$p_0^1$	Sättigungsdampfdruck der unterkühlten Schmelze .....	$[Pa]$
$p_0^S$	Sättigungsdampfdruck des kristallinen Festkörpers .....	$[Pa]$
$p$	Partialdruck.....	$[Pa]$
$O_2$ -QuE	Sauerstoffquerempfindlichkeit des FID	
$S_K$	mittlere Oberfläche eines Partikels .....	$[cm^2]$
$T$	Temperatur.....	$[K]$
$T_m$	Schmelzpunkt .....	$[K]$
$T_c$	Kritische Temperatur .....	$[K]$
$V^*$	Molares Volumen .....	$[cm^3/mol]$
$\dot{V}$	Volumenstrom .....	$[m^3/h]$
$V_K$	mittleres Volumen eines Partikels .....	$[cm^3]$
$w_A$	Anströmgeschwindigkeit .....	$[m/s]$

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

---

$w_s$	Strömungsgeschwindigkeit .....	[m/s]
$w_v$	Vorschubgeschwindigkeit .....	[m/s]
$\bar{w}$	mittlere thermische Geschwindigkeit .....	[m/s]
X	Anzeige des FID	

**GRIECHISCHE ZEICHEN**

$\alpha$	Wärmeübergangskoeffizient .....	[W/(m <sup>2</sup> *K)]
$\beta$	Stoffübergangskoeffizient .....	[m/s]
$\delta_{12}$	Diffusionskoeffizient .....	[m <sup>2</sup> /s]
$\lambda$	Wärmeleitfähigkeit des Fluides .....	[W/(m*K)]
$\lambda_g$	mittlere freie Weglänge .....	[m]
$\nu$	kinematische Viskosität .....	[m <sup>2</sup> /s]
$\mu$	dynamische Viskosität .....	[Ns/m <sup>2</sup> ]
$\rho_s$	mittlere Stopfdichte des Feststoffes .....	[g/cm <sup>3</sup> ]
$\sigma_g$	Standardabweichung	
$\Theta$	Feststoffoberflächenanteil .....	[m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> ]
$\Phi$	Feststoffgebundener Anteil der Substanz	

**KENNZAHLEN**

Nu	Nusseltzahl .....	$\frac{\alpha * l'}{\lambda}$
Pr	Prandtlzahl .....	$\frac{\nu}{a}$
Re	Reynoldzahl .....	$\frac{w * l'}{\nu}$
Sh	Sherwoodzahl .....	$\frac{\beta * l'}{\delta_{12}}$
Sc	Schmidt- Zahl .....	$\frac{\nu}{\delta_{12}}$

**KONSTANTEN**

$N_A$	Avogadro-Konstante $6,022 \cdot 10^{23}$ [1/mol]
R	allgemeine Gaskonstante 8,314 [J/mol K]

## 1. EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG

Erstmals wurde das 2,3,7,8- Tetrachlordibenzo-p-dioxin 1957 als ein Nebenprodukt während der Pyrolyse von Pentachlorphenol synthetisiert [SANDERMANN et al. 1957]. Obwohl bereits im gleichen Jahr Erkenntnisse über das hohe humantoxische Potential durch KIMMIG und SCHULZ (1957) vorlagen, dauerte es fast 20 Jahre, bis SANDERMANN (1974) über die ökotoxischen Wirkungsweisen des Giftes berichtete. Zunächst war davon ausgegangen worden, dass Dioxine und Furane (PCDD/F) nur als Nebenprodukte bei der Herstellung von Chlorphenolen auftreten [BUSER und BOSSHARD 1974]. In die öffentliche Diskussion gelangten die hochtoxischen Chemikalien nach der Publikation einer Reihe von Chemieunfällen [SANDERMANN 1984]. Erstmals wiesen Wissenschaftler im Jahr 1977 [OLIE et al., 1977] Dioxine und Furane im Rauchgas von Müllverbrennungsanlagen nach. Eine erste Quantifizierung der Verbindungen im Flugstaub und Rauchgas konnte 1978 durch BUSER (1976, 1978) durchgeführt werden. Als Quellen der Entstehung von Dioxinen und Furanen gelten Produktionsprozesse in der chemischen Industrie [WINTERMEYER und ROTARD, 1994], während der Papierherstellung [HAGENMAIER und BRUNNER, 1991; RAPPE, 1994; SANT et al., 1994, in der Textilproduktion [HORSTMANN et al., 1993; THE EUROPEAN DIOXIN INVENTORY, 1997] und in der Metallindustrie [THE EUROPEAN DIOXIN INVENTORY, 1997]. Des Weiteren werden die Verbindungen bei Verbrennungsprozessen im Autoverkehr [DJEN LIEM und VAN ZORGE, 1995], bei der Hausbrandfeuerung [BRÖKER et al., 1994; PFEIFFER et al., 2000] und in der Müllverbrennung [BRÖKER et al., 1994; JANOSITZ, 1996; BRÖKER et al., 1999] gebildet. In geringen Mengen entstehen Dioxine und Furane auch bei Bränden in der Natur, z.B. Waldbrände, [SCHATOWITZ, 1994] und bei der enzymatischen Kondensation von Chlorphenolen in Böden [MORIMOTO und KENJI, 1994].

Aufgrund der hohen Toxizität der Dioxine und Furane wurden in den letzten Jahren die Emissionsgrenzwerte von Seiten des Gesetzgebers immer weiter gesenkt. Mit dem Inkrafttreten der 17. BImSchV darf die Konzentration an Dioxinen und Furanen im Abgas von Müllverbrennungsanlagen seit dem Jahr 1996 den Grenzwert von  $0,1 \text{ ngTEQ/m}_N^3$  nicht überschreiten. Durch die Einführung des strengen Grenzwertes gelten die Müllverbrennungsanlagen heute als Dioxinsenken [VEHLOW, 1997].

Das Einhalten des Grenzwertes für PCDD/F ist allerdings mit hohen Kosten für die Betreiber verbunden. Außerdem entsteht weiterer Sondermüll in Form von verbrauchten Adsorbentmaterialien und Katalysatoren. In den meisten Müllverbrennungsanlagen wurde nach dem End-of-Pipe-Prinzip eine Adsorptionseinheit für die PCDD/F an das Ende der Rauchgasreinigung gestellt. Neben einer Erhöhung der Kosten besteht bei dieser Art der Rauchgas-

reinigung die Möglichkeit, dass die Dioxine und Furane alle vorgeschalteten Komponenten kontaminieren.

Unter wirtschaftlichen Aspekten wäre es sinnvoller, entweder die Bildung der Dioxine und Furane zu vermeiden oder die Einbindung der Dioxine und Furane in eine Feststoffphase an den Anfang der Rauchgasreinigung zu stellen. Eine weitere Alternative ist die Zerstörung der PCDD/F an Katalysatoren, die auf der Oberfläche von Filtermaterialien angebracht sind. Zur Vermeidung zusätzlicher Abfälle in Form von verbrauchten Adsorbentmaterialien stellt die Einbindung der Dioxine und Furane in die Flugstaubmatrix eine bessere Alternative dar.

In der vorliegenden Arbeit soll eine Möglichkeit der Einbindung der PCDD/F in den Flugstaub und die anschließende gemeinsame Abscheidung an der Entstaubungseinheit einer Müllverbrennungsanlage untersucht werden. Aus dieser Aufgabenstellung ergeben sich folgende Themenschwerpunkte:

- Entwicklung einer Messtechnik zur Ermittlung der Gas-/ Partikel- Verteilung der Dioxine und Messungen mit einer Referenzverbindung unter definierten Bedingungen
- Bestimmung der für die Einbindung der PCDD/F in die Flugstaubphase verantwortlichen Parameter
- Modelltheoretische Interpretation der Ergebnisse mit Hilfe des am Institut für technische Chemie des Forschungszentrums Karlsruhe entwickelten Aerosol-codes [MÄTZING, 1997]

Für die Einbindung der PCDD/F in den Flugstaub sind die Temperatur, die Konzentration des Dioxins in der Gasphase sowie die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Flugstaubes verantwortlich. Nachdem in vorangegangenen Arbeiten das atmosphärische Verhalten [EITZER und HITES, 1989; HIPPELEIN et al., 1996] sowie die Gas-/ Partikel- Wechselwirkungen bei Temperaturen unter 130°C nach dem Filter gemessen wurden [SMOLKA, 1996], fanden die Untersuchungen dieser Arbeit in einem Temperaturbereich zwischen 25°C und 200°C statt. Damit können Erkenntnisse über die Wechselwirkung der chlorierter Aromate mit den im Bereich vor der Entstaubungseinheit einer Rauchgasreinigung vorkommenden Partikeln gewonnen werden.

Im zweiten Teil der Arbeit sollen Parameteruntersuchungen zum Einfluss des Kohlenstoffs und der Konzentration des Dioxins in der Gasphase durchgeführt werden.

Der Einfluss des Kohlenstoffes auf die Adsorptionsfähigkeit des Materiales wird durch die Verwendung von Flugstäuben unterschiedlicher MVAs mit verschiedenen Kohlenstoffgehalten untersucht.



Um die Wirkungsweise der Vergrößerung der spezifischen Oberfläche näher beleuchten zu können, werden für weitere Experimente Mischungen aus Flugstaub und einem Inertmaterial verwendet.

Aus den Kenntnissen der Abhängigkeit der Adsorption von der Temperatur, dem Kohlenstoffgehalt und der spezifischen Oberfläche werden Aussagen zur Umsetzung in ein technisches Verfahren gemacht. Dabei ist der Gehalt des Flugstaubes an Kohlenstoff zu ermitteln, bei dem eine höchstmögliche Menge an PCDD/F auf der Oberfläche adsorbiert, ohne dass es zu einer Neubildung der Schadstoffe kommt.

## 2. THEORETISCHE GRUNDLAGEN

### 2.1. MOLEKÜLSTRUKTUR UND NOMENKLATUR DER DIOXINE UND FURANE

Unter dem Trivialnamen Dioxine und Furane sind alle Vertreter der polyhalogenierten Dibenzo-p-Dioxine und Dibenzofurane zusammengefasst. Bei beiden, zu den trizyklischen, fast planaren aromatischen Ethern gehörenden Verbindungen, können zwischen einem und acht der am Grundgerüst befindlichen Wasserstoffatome durch Halogenatome, vorwiegend Brom oder Chlor, ersetzt werden. Je nach Halogenierungsgrad und Stellung der Halogene ergeben sich 44 Homologengruppen, Verbindungen gleichen Halogenierungsgrads, und eine große Anzahl von Stellungsisomeren. Die einzelnen Vertreter einer Homologenreihe werden als Kongenere (aus dem Latein Con genus: mit gleichem Stamm) bezeichnet. In Abbildung 2-1 sind die Strukturformeln eines Dioxin- und eines Furanmoleküls dargestellt.

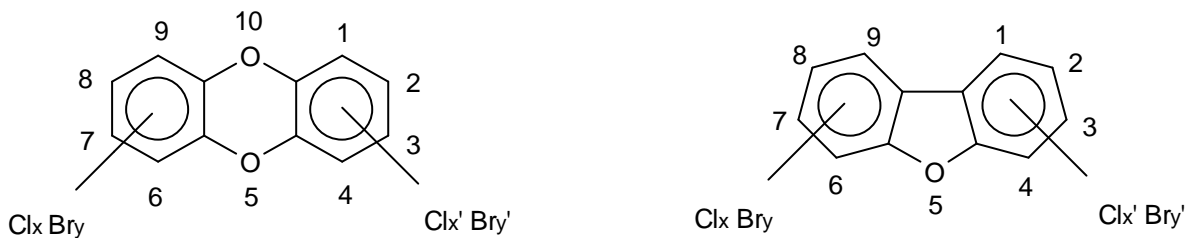


Abbildung 2-1 Strukturformel der polyhalogenierten Dibenzo-p-Dioxine (links) und Dibenzofurane (rechts) mit systematischer Nummerierung der Substituenten nach IUPAC; x, y = 1 bis 4

Neben dem auf der hohen Persistenz und der geringen Wasserlöslichkeit beruhenden ökotoxikologischen Faktor besitzt ein Teil der PCDD/F ein hohes humantoxikologisches Potenzial. In verschiedenen Untersuchungen [CYCRIT, 1995; POHJANVIRTA und TUOMISTO, 1994] wurde festgestellt, dass die Kongenere mit einer 2,3,7,8- Stellung der Halogene ein besonders hohes toxisches Potenzial besitzen.

Zur vergleichenden Quantifizierung des toxischen Potenzials der in der Natur nur in Gemischen auftretenden PCDD/F wurden in den 80-er Jahren verschiedene Systeme von Toxizitätsäquivalenzfaktoren für PCDD/F (EADON [BELIN und BARNES, 1989], NORDIC [AHLBORG, 1989], BGA [UMWELTBUNDESAMT, 1985], NATO (I-TEF) [KUTZ et al., 1990]) und für die den Dioxinen ähnlichen PCBs [AHLBORG et al., 1994] eingeführt. Das international gültige System der NATO-CCMS wurde 1990 in Deutschland übernommen.

Die relative Toxizität eines jeden Kongeners wird in Relation zum 2,3,7,8-TCDD als Referenzkomponente gesetzt, dem der Äquivalenzfaktor 1 zugeordnet ist.

$$TEQ = \sum_i (TEF)_i * c_i \quad (2-1)$$

TEQ Toxizitätsäquivalentkonzentration  
 TEF Toxizitätsäquivalenzfaktor des Kongeners i  
 c<sub>i</sub> Konzentration des Kongeners i

In Tabelle 2-1 sind die Toxizitätsfaktoren nach NATO-CCMS und nach WHO-ECEH zusammengefasst.

Tabelle 2-1 Toxizitätsäquivalenzfaktoren für PCDD/F nach NATO- CCMS und WHO- ECEH 1997 [JOHNKE, 1998]

Kongener	TEF nach NATO-CCMS	TEF nach WHO-ECEH
2,3,7,8- TCDD	1	1
1,2,3,7,8- PCDD	0,5	1
1,2,3,4,7,8- HxCDD	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9- HxCDD	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8- HxCDD	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8- HpCDD	0,01	0,01
OCDD	0,001	0,0001
2,3,7,8- TCDF	0,1	0,1
2,3,4,7,8-PCDF	0,5	0,5
1,2,3,7,8-PCDF	0,05	0,05
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,01	0,01
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,01	0,01
OCDF	0,001	0,0001

In die Ermittlung der TEF fließen Informationen zur akuten Toxizität und zum kanzerogenen Potenzial aus In-vitro-Tests, immunotoxischen und teratogenen Untersuchungen sowie aus Langzeitstudien ein.

Durch bisher nicht im ausreichenden Masse vorliegende Langzeituntersuchungen ist bei der Bewertung der TEF zu beachten, dass die Informationen meist aus der Beurteilung der akuten Toxizität stammen. Weiterhin finden eventuelle Synergien, antagonistische Effekte, aber auch verschiedene toxikokinetische Aspekte keine Beachtung.

Aufgrund ihres hohen toxischen Potenzials, der LD<sub>50</sub>-Wert des 2,3,7,8-TCDD liegt bei 1 µg/kg<sub>KG</sub>, wurden in der letzten Zeit verschiedene Studien an Zellkulturen und an Tieren

durchgeführt, in denen die akute und chronische Wirkung der Dioxine und Furane ermittelt wurde. Zur Zeit wird die Übertragbarkeit der in Tierversuchen beobachteten chronischen Wirkung auf den Menschen kontrovers diskutiert. Aus verschiedenen Langzeitstudien nach Unfällen:

- Boehringer- Werke [MANZ et al., 1991; NEUBERGER et al., 1998 ]
- BASF AG [ZOBER und OTT, 1994]
- Seveso [ESKENAZY et al., 2000]

ließ sich ein erhöhtes Auftreten verschiedener Krebsarten beobachten. Wie stark dieses Verhalten auf eine Intoxikation mit dem 2,3,7,8-TCDD zurückzuführen ist, konnte aufgrund fehlender Informationen über die Lebensweise der exponierten Menschen nicht geklärt werden.

Die Hauptquelle der täglichen Aufnahmemenge von circa 2 pgTEQ/kg<sub>KG</sub> [EIKMAN et al., 1996; SCHLATTER und POIGER, 1989] sind zu 95% tierische Fette. Nur geringe Mengen an Dioxinen und Furanen gelangen über den Verzehr von Fisch in den menschlichen Körper. In die Nahrungskette gelangen PCDD/F durch ihre Neigung zur Adsorption an atmosphärischen Aerosolen und die anschließende Deposition auf Pflanzenoberflächen.

Ein nicht unerheblicher Anteil der von Kindern aufgenommenen Menge an Dioxinen und Furanen stammt aus der Muttermilch. Aufgrund verbesserter Rauchgasreinigungen und verschärfter Abgasgrenzwerte konnte in den letzten Jahren ein Rückgang der Dioxingehalte in der Muttermilch von 32,5 pgTEQ/g<sub>Fett</sub> im Jahr 1987 auf 17,0 pgTEQ/g<sub>Fett</sub> im Jahr 1994 festgestellt werden, Abbildung 2-2.

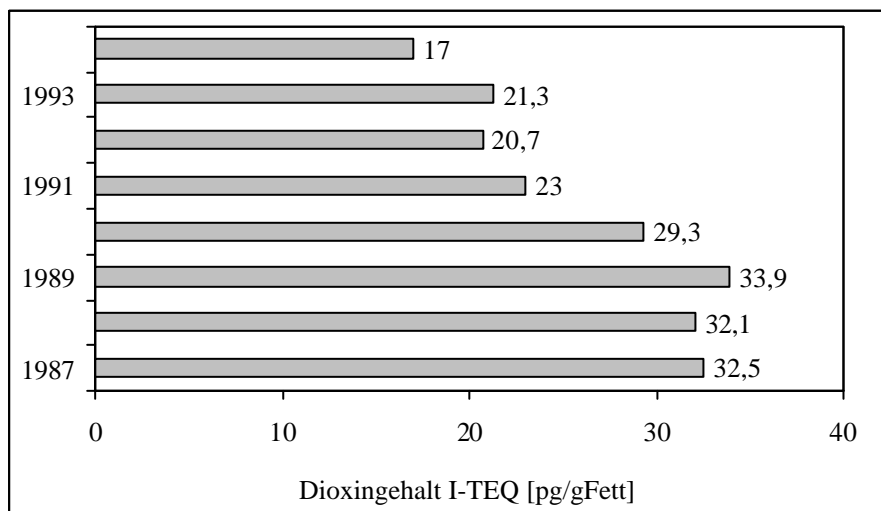


Abbildung 2-2 Dioxingehalt der Muttermilch [PÄPKE et al., 1996]

Nur etwa 5% der täglichen Gesamtaufnahme erfolgt pulmonal über lungengängige Aerosole.

Im menschlichen Körper gelten das Fettgewebe, die Leber und das Muskelgewebe als Hauptanlagerungsstellen der PCDD/F. SCHUHMACHER et al. (1999); DEML et al. (1996) und PÄPKE et al. (1996) untersuchten den Gehalt des Blutes, der Muttermilch und des Körperfettes an PCDD/F und ermittelten eine Menge von etwa 27,0 pgI-TEQ/g<sub>Fett</sub> im menschlichen Körper. Die Ergebnisse einer in Japan durchgeführten Vergleichsstudie über den Dioxingehalt des Blutes von Arbeitern in einer Müllverbrennungsanlage sowie den Einwohnern einer Vergleichsstadt zeigen keine wesentlichen Unterschiede [KUMAGAI et al., 2000]. Demzufolge lag die Menge an PCDD/F im Blut der Arbeiter der MVA zwischen 6,6 pgTEQ/g<sub>Fett</sub> und 14,4 pgTEQ/g<sub>Fett</sub> und bei den Einwohnern der Vergleichsstadt zwischen 5,5 pgTEQ/g<sub>Fett</sub> und 24,5 pgTEQ/g<sub>Fett</sub>. Eine weitläufige Verteilung der PCDD/F in der Atmosphäre ist zum einen auf ihre geringe Löslichkeit in Wasser und zum anderen auf die starke Neigung zur Adsorption an atmosphärischen Aerosolen zurückzuführen.

## 2.2. PHYSIKALISCHE EIGENSCHAFTEN DER DIOXINE UND FURANE

Eine modelltheoretische Interpretation der gemessenen Gas-/ Partikel-Wechselwirkung der PCDD/F ist nur mit Kenntnis der physikalischen Eigenschaften möglich.

Die strukturellen Eigenschaften des Moleküls, insbesondere das Länge-Breite-Verhältnis, haben einen wesentlichen Einfluss auf die Retention während der chromatographischen Identifikation und Quantifizierung in der Analyse [SWEREV, 1988; FRIESEN und WEBSTER, 1991; MACKAY et al., 1991; HÖKEL und HAGENMAIER, 1995]. Informationen über die räumlichen Dimensionen der einzelnen Moleküle werden für die Ermittlung der für die Adsorption benötigten freien Oberfläche auf dem Flugstaub und für die Berechnung des Parameter  $a$  benötigt. Der Parameter  $a$  verknüpft in der aus der Theorie von Langmuir hergeleiteten Gleichung für die Gas-/ Partikelverteilung der Dioxine die Stoffeigenschaften des Flugstaubes mit der Temperaturabhängigkeit der Gas-/ Partikel- Verteilung, siehe Kapitel 2.4.1.

Die Bestimmung der Geometrie eines PCDD/F-Moleküls wird beispielhaft für das 2,3,7,8-TCDD wiedergegeben. Bei diesem Molekül sind zwei Benzolringe über zwei Sauerstoffbrücken miteinander verbunden. An den Stellen 2,3,7 und 8 sind die jeweiligen Wasserstoffatome durch Chloratome substituiert. Mittels eines Computerprogramms können aus der bekannten Molekülstruktur die Atomkoordinaten aus den Koordinaten der außenliegenden Atome und deren van der Waal'schen Radien bestimmen werden [SMOLKA, 1996]. In Gleichung (2-2) sind die Abmessungen des 2,3,7,8-TCDD wiedergegeben. Zur Vereinfachung der Berechnung des Flächenbedarfes kann das 2,3,7,8-TCDD-Molekül als Quader angesehen werden.

$$V = (13,8 \overset{\circ}{\text{Å}} \times 7,2 \overset{\circ}{\text{Å}} \times 3,6 \overset{\circ}{\text{Å}}) = 358 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3 \quad (2-2)$$

V            Volumen eines Moleküls

Über die Multiplikation mit der Avogadro-Konstante  $N_a$  ergibt sich ein molares Volumen von:

$$V' = V \times N_a = 216 \text{ cm}^3 / \text{mol} \quad (2-3)$$

V'            molares Volumen  
V            Volumen eines Moleküls  
 $N_a$         Avogadro-Konstante

In Tabelle 2-2 sind die molaren Volumina und die dazugehörigen Molmassen verschiedener Dioxine zusammengefasst.





Tabelle 2-2        Berechnete molare Volumina und Molmassen für PCDD [SMOLKA, 1996]

Kongener	Molares Volumen [cm <sup>3</sup> /mol]	Molmasse [g/mol]
2,3,7,8- TCDD	216	322
1,2,3,7,8- PeCDD	226	358
1,2,3,4,7,8- HxCDD	236	393
1,2,3,4,6,7,8- HpCDD	246	428
OCDD	256	464

Eine weitere charakteristische Größe für ein sich im Luftstrom bewegendes Molekül ist der sphärische Moleküldurchmesser. Zur Bestimmung dieser Größe lässt man das Molekül fiktiv um die x-, y- und z-Achse rotieren und misst den Durchmesser der dadurch entstehenden Kugel. Den maximalen sphärischen Durchmesser von  $d_{\text{sph}} = 15,6 \cdot 10^{-10} \text{ m}$  besitzen alle PCDD/F deren Halogenatome sich in 2,3,7,8- Stellung befinden.

Für die Bestimmung des Flächenbedarfes eines Moleküls auf der Flugstauboberfläche ist die Größe der Fläche von Interesse, mit welcher sich das Molekül auf der Oberfläche anlagert. In Tabelle 2-3 sind die Flächebedarfe eines 2,3,7,8-TCDD-Moleküls bei verschiedenen Anlagerungsgeometrien zusammengefasst.

Tabelle 2-3 Flächenbedarf des 2,3,7,8 HxCDD- Moleküls bei verschiedenen Anlagerungsgeometrien [SMOLKA, 1996]

Geometrie	Flächenbedarf $A_0$ eines Moleküls [m <sup>2</sup> ]
 (y-z-Ebene)	$0,3 \cdot 10^{-18}$
 (x-z-Ebene)	$0,5 \cdot 10^{-18}$
 (x-y-Ebene)	$1,0 \cdot 10^{-18}$
 Sphäre	$1,9 \cdot 10^{-18}$

Obwohl die vereinfachte Darstellung des Moleküls als Quader zu einem geringfügig größeren Volumen führt, kann diese Form zur Abschätzung des für die Adsorption benötigten Flächenbedarfes genutzt werden.

### 2.3. THERMODYNAMISCHE EIGENSCHAFTEN DER DIOXINE UND FURANE

Aus der Kenntnis der physikochemischen Eigenschaften lassen sich Aussagen über das Verhalten der Dioxine und Furane in der Umwelt, die Transportmechanismen in den verschiedenen Umweltkompartimenten sowie über die Verteilung auf die Gas- und die Partikelphase machen.

#### 2.3.1. STANDARDBILDUNGSENTHALPIE

Anhand der thermodynamischen Eigenschaften lassen sich Rückschlüsse auf die thermische Bildung in der Gasphase und die relative Stabilität der Kongenere untereinander ziehen. Damit ist eine Deutung der Substanzmuster aus der Verbrennung möglich. Während bei höheren Temperaturen eine Gleichverteilung zwischen stabilen und instabilen Verbindungen innerhalb einer Homologengruppe vorliegt, dominieren bei niedrigeren Temperaturen die stabilen Kongenere.

Aufgrund ihrer höheren thermischen Stabilität besitzen die PCDD eine größere Standardbildungsenthalpie als die PCDF. Für beide Substanzklassen nimmt diese Kennzahl mit dem Chlorierungsgrad und der Temperatur zu.

In Tabelle 2-4 sind die Standardbildungsenthalpien von jeweils zwei tetra- bzw. hexachlorierten Dioxinen dargestellt.

Tabelle 2-4 Standardbildungsenthalpie verschiedener PCDD in der Gasphase, bezogen auf  $T = 25^\circ\text{C}$  und  $p = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  [KOESTER und HITES, 1988; THOMSON, 1995; DOROFEEVA et al., 1999]

Kongener	Standardbildungsenthalpie ( $\Delta h_f^0$ ) [kJ/mol]
1,2,3,4-TCDD	-155
2,3,7,8-TCDD	-158
1,2,3,4,6,9-HxCDD	-180
1,2,3,4,7,8-HxCDD	-220

### 2.3.2. DER SÄTTIGUNGSDAMPFDRUCK

Neben der Masse und dem molaren Volumen übt der Sättigungsdampfdruck als Maß für die Flüchtigkeit einer Substanz einen wesentlichen Einfluss auf die Verteilung der PCDD/F zwischen der Gas- und der Partikelphase aus.

Eine Abhängigkeit der Gas-/ Partikel- Verteilung organischer Substanzen vom Dampfdruck wurde anhand verschiedener atmosphärischer Messungen nachgewiesen [JUNGE, 1977; YAMASAKI et al., 1982; BIDLEMAN, 1987; PANKOW und BIDLEMAN, 1987]. Hierbei zeigte es sich, dass Substanzen mit einem geringen Dampfdruck,  $p_D < 10^{-6} \text{ Pa}$ , vorwiegend in der Feststoffphase gebunden und Verbindungen mit einem hohem Dampfdruck,  $p_D > 10 \text{ Pa}$ , meist in der Gasphase vorliegen. Dioxine und Furane besitzen bei Temperaturen von  $25^\circ\text{C}$  einen geringen Dampfdruck und liegen somit unter atmosphärischen Bedingungen hauptsächlich in der Feststoffphase gebunden vor, Tabelle 2-5 auf Seite 11. Reine PCDD/F liegen bei einer Temperatur von  $25^\circ\text{C}$  als farblose, kristalline Feststoffe vor.

Durch die Erhöhung des Dampfdruckes mit der Temperatur, Abbildung 2-3 auf Seite 12, werden für den Temperaturbereich zwischen  $125^\circ\text{C}$  und  $200^\circ\text{C}$  100% der Dioxine und Furane in der Gasphase erwartet.

Die Berechnung der Gas-/ Partikel- Verteilung der PCDD/F über verschiedene Modelle, z.B.:

- Junge-Pankow-Gleichung [PANKOW, 1987; PANKOW und BIDLEMAN, 1992]
- Beschreibung der Adsorption auf den Feststoffpartikeln über Adsorptionsisothermen [KAST, 1988]

erfolgt direkt über den Sättigungsdampfdruck.



Aufgrund der hohen Toxizität und der niedrigen Dampfdrücke ist es nur schwer möglich, die Dampfdruckkurve mittels Gassättigung [RORDORF, 1986], Gaseffusion [SPENCER und CLIATH, 1983] oder Gaschromatographie [BIDLEMAN, 1984] experimentell zu ermitteln.

Anhand eigener Messungen und über Korrelationsrechnungen stellte Rordorf [RORDORF, 1985; RORDORF und SARNA, 1986; RORDORF, 1989; RORDORF et al., 1990] eine Datenbank mit Werten von Sättigungsdampfdrücken des kristallinen Feststoffes bei verschiedenen Temperaturen auf. Die Dampfdrücke der unterkühlten Schmelze für verschiedene Temperaturen sind von EITZER und HITES (1988) gemessen worden, Tabelle 2-5. Der Dampfdruck der unterkühlten Schmelze ist der auf den Schmelzpunkt extrapolierte Dampfdruck der Flüssigkeit.

Über den bekannten Schmelzpunkt einer Substanz lassen sich der Dampfdruck der unterkühlten Schmelze sowie der Sublimationsdampfdruck ineinander überführen [BIDLEMAN, 1984].

$$\ln(p_0^1 / p_0^s) = 6,8 * (T_m - T) / T \quad (2-4)$$

- $p_0^1$  Dampfdruck der unterkühlten Schmelze
- $p_0^s$  Sättigungsdampfdruck des kristallinen Festkörper (Sublimationsdampfdruck)
- $T_m$  Schmelzpunkt
- $T$  Umgebungstemperatur

Der Faktor 6,8 ist eine aus der Schmelzentropie und der allgemeinen Gaskonstante berechnete Konstante.

Tabelle 2-5 Sättigungsdampfdrücke des kristallinen Feststoffes und der unterkühlten Schmelze verschiedener PCDD bei einer Temperatur von 25°C

Kongener	Sättigungsdampfdruck $p_0^s$ Kristalliner Festkörper [RORDORF, 1989] [Pa]	Sättigungsdampfdruck $p_0^1$ Unterkühlte Schmelze [Pa]	
		Gemessen [EITZER und HITES, 1988]	Berechnet nach (2-4) [BALLSCHMITER, 1996]
1,2,3,4- TCDD	$6,4 * 10^{-6}$	$1,0 * 10^{-4}$	$2,7 * 10^{-4}$
2,3,7,8- TCDD	$6,2 * 10^{-7}$		$1,2 * 10^{-4}$
1,2,3,4,7,8- HxCDD	$5,1 * 10^{-9}$	$4,0 * 10^{-6}$	$1,5 * 10^{-6}$
1,2,3,6,7,8- HxCDD	$4,9 * 10^{-9}$		$1,9 * 10^{-6}$

Wie aus Tabelle 2-5 ersichtlich ist, nehmen die Dampfdrücke mit dem Halogenierungsgrad ab. Innerhalb einer Homologenreihe können zum Teil starke Unterschiede zwischen den verschiedenen Isomeren auftreten.

Abbildung 2-3 zeigt die Abhängigkeit des Dampfdruckes von der Temperatur.

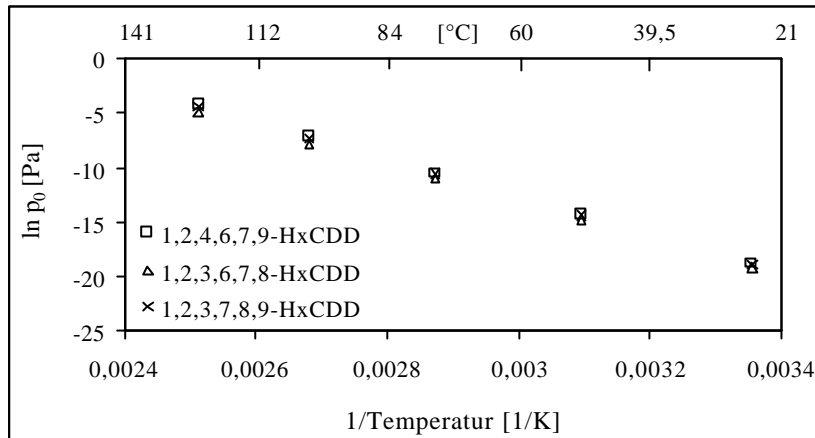


Abbildung 2-3 Temperaturabhängigkeit des Sättigungsdampfdruckes verschiedener HxCDD [RORDORF, 1989]

## 2.4. MODELLTHEORETISCHE GRUNDLAGEN

Für die modelltheoretische Betrachtung der Gas-/ Partikel- Wechselwirkung des Dioxins mit dem Flugstaub können zwei Ansätze gewählt werden. Die thermodynamische Beschreibung basiert auf den physikalischen Grundlagen der Adsorptionstheorie. Eine wesentliche Voraussetzung dieser Theorie ist das sich einstellende Gleichgewicht zwischen Adsorption der Substanz an die Feststoffoberfläche und deren Desorption in die Gas- bzw. Flüssigkeitsphase. Hierbei wird davon ausgegangen, dass sich bereits während des gasgetragenen Zustandes ein Gleichgewicht einstellt, auf welches die Probenahme über ein sich auf dem Filter aufbauendes Festbett keinen Einfluss ausübt.

Mit dem kinetischen Ansatz können zusätzlich die Gas-/ Partikel- Wechselwirkungen beschrieben werden, die während der Probenahme auftreten, falls sich für das aus Dioxin und Flugstaub bestehende System während des gasgetragenen Zustandes kein Adsorptions-Desorptionsgleichgewicht eingestellt hat.

Ziel der Betrachtungen ist die Berechnung des Verhältnisses der gasförmigen zu den an der Feststoffoberfläche adsorbierten PCDD/F.

### 2.4.1. THERMODYNAMISCHER ANSATZ: ADSORPTIONSISOTHERME NACH LANGMUIR

Auf Grundlage des sich einstellenden Gleichgewichtes zwischen Adsorption und Desorption einer Komponente auf bzw. von einer Feststoffoberfläche entwickelte Langmuir eine Isothermengleichung für die physikalische Einkomponentenadsorption bei monomolekularer Beladung. Später wurde diese Theorie durch Brunauer, Emmet und Teller für die Mehrschichtbeladung erweitert [KAST, 1988].

Zur Abschätzung der Beladungsart lässt sich mit Hilfe des Flächenbedarfes eines PCDD-Moleküls, siehe Tabelle 2-3, die Fläche bestimmen, die von der Gesamtheit der Dioxinmoleküle auf der Flugstauboberfläche eingenommen werden würden.

$$A' = A \cdot N_a \quad (2-5)$$

$$A' = 6,02 \cdot 10^5 \text{ m}^2/\text{mol}$$

$A'$  molare Fläche

$$A_0 \text{ Fläche eines Moleküls} = 1,0 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$$

$N_a$  Avogadro-Konstante

Während der Durchführung der später beschriebenen Experimente betrug die Massenkonzentration des HxCDD üblicherweise  $c_{\text{HxCDD}} = 100 \text{ ng}/\text{m}_N^3$ . Der für diesen Wert berechnete Flächenbedarf liegt bei  $A_{\text{HxCDD}} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{m}_N^3$ . Dem gegenüber steht, bei einer verwendeten Massenkonzentration des TAMARA-Flugstaubes von  $q_{\text{staub}} = 100 \text{ mg}/\text{m}_N^3$ , siehe Kapitel 5, eine freie Oberfläche von  $\Theta = 0,35 \text{ m}^2/\text{m}_N^3$ .

Unter Beachtung, dass ein Teil der freien Adsorptionsplätze durch andere organische Bestandteile des Flugstaubes und des Rauchgases belegt sind, kann, aufgrund des großen Überangebotes an freien Stellen, trotzdem von einer monomolekularen Belegung ausgegangen werden.

Zur Beschreibung der Adsorption nahm Langmuir folgende Vereinfachungen an:

- Moleküle können sich nur an freien Adsorptionsstellen anlagern.
- Jeder Adsorptionsplatz wird nur einmal vergeben.
- Die Feststoffoberfläche ist bezogen auf die Wahrscheinlichkeit der Anlagerung homogen.
- Die Bindungsenergien sind für alle Plätze gleich groß.
- Eine Wechselwirkung zwischen zwei adsorbierten Teilchen findet nicht statt.
- Zwischen der Gas- und der Sorbatphase besteht ein dynamisches Gleichgewicht.

Für die Adsorption wird weiterhin angenommen, dass die aus dem Gas in das Sorbat gelangte Menge proportional dem Partialdruck der Komponente im Gas und dem noch freien Flächenanteil auf der Adsorberoberfläche  $(1-\Theta)$  ist. Eine Adsorption der Moleküle ist bis zu einer monomolekularen Bedeckung der Oberfläche möglich ( $\Theta = 1$ ), wobei in diesem Fall der Massenstrom der Adsorption Null wird. Die Gleichungen (2-6) und (2-7) geben die Berechnung des flächenspezifischen Massenstromes für die Adsorption und die Desorption wieder.

$$m_{ads}^* = k_1 * (1 - \Theta) * p \quad (2-6)$$

$$m_{des}^* = k_2 * \Theta * p_D^0 * \exp\left(-\frac{\Delta h_{ads}}{R * T}\right) \quad (2-7)$$

$k_1, k_2$	Geschwindigkeitskonstanten
$m_{ads}^*, m_{des}^*$	flächenspezifische Masse der Adsorption bzw. Desorption
$\Theta$	auf ein Gasvolumen bezogener Feststoffoberflächenanteil
$p$	Partialdruck
$p_D^0$	Sättigungsdampfdruck
$\Delta h_{ads}$	Adsorptionsenthalpie
$R$	allgemeine Gaskonstante
$T$	Umgebungstemperatur

Unter Gleichgewichtsbedingungen  $m_{ads}^* = m_{des}^*$  ergibt sich für die spezifische Beladung einer Feststoffoberfläche folgende Isothermengleichung (2-8) und (2-9):

$$\frac{m_{ads}^*}{m_{ads\infty}^*} = \frac{b * \frac{p}{p_D^0}}{1 + b * \frac{p}{p_D^0}} \quad (2-8)$$

$$\text{mit } b = \frac{k_1}{k_2} * \exp\left[\frac{\Delta h_{ads}}{R * T}\right] \quad (2-9)$$

$m_{ads\infty}^*$  maximal mögliche flächenspezifische Masse an adsorbierten Molekülen bei  $\Theta = 1$

Unter der Bedingung, dass der Partialdruck sehr viel kleiner als der Sättigungsdampfdruck ist ( $p \ll p_D^0 \Rightarrow b * \frac{p}{p_D^0} \ll 1$ ), wird Gleichung (2-8) zu Gleichung (2-10):

$$m_{\text{ads}}^* = m_{\text{ads}\infty}^* \cdot b \cdot \frac{p}{p_D^0} \quad (2-10)$$

Aus der flächenbezogenen adsorbierten Masse  $m_{\text{ads}}^*$  und dem in einem Gasvolumen vorliegenden Feststoffoberflächenanteil  $\Theta$  kann die an der Feststoffoberfläche adsorbierte und auf das Gasvolumen bezogene Menge an partikelgebundenem Dioxin,  $c_{\text{ads}}$ , ermittelt werden, Gleichung (2-11).

$$c_{\text{ads}} = \Theta \cdot m_{\text{ads}}^* \quad (2-11)$$

$c_{\text{ads}}$       Konzentration partikelgebundene Dioxine

Über das Daltonsche Gesetz für ideale Gasgemische lässt sich mit Hilfe des Partialdrucks  $p$  und der molaren Masse  $M$  der Komponente die Konzentration des Dioxins in der Gasphase,  $c_{\text{gas}}$ , bestimmen, Gleichung (2-12).

$$c_{\text{gas}} = \frac{p \cdot M}{R \cdot T} \quad (2-12)$$

$c_{\text{gas}}$       Konzentration gasförmiges Dioxin

Anhand der Gleichungen für den partikelgebundenen Anteil, Gleichung (2-11), und den gasförmigen Anteil, Gleichung (2-12), Anteil sowie dem Verhältnis der flächenbezogenen adsorbierten Masse der Komponente zur maximalen bei monomolekularer Belegung möglichen Masse, kann man die Gas-/ Partikel-Verteilung der Komponente bestimmen, Gleichung (2-13).

$$\frac{c_{\text{gas}}}{c_{\text{ads}}} = \frac{1 \cdot k_2}{a \cdot \Theta \cdot k_1} \cdot p_D^0 \quad (2-13)$$

$$\text{mit } a = \frac{m_{\text{ads}\infty}^* \cdot R \cdot T}{M} \cdot \exp\left(\frac{\Delta h_{\text{ads}}}{R \cdot T}\right) \quad (2-14)$$

Mit Hilfe des Flächenbedarfes eines Moleküls und der Avogadro-Konstante lässt sich die maximal mögliche flächenspezifische Masse an adsorbierten Molekülen für die monomolekulare Beladung ermitteln, Gleichung (2-15).

$$\frac{m_{\infty\text{ads}}^*}{M} = \frac{1}{A_0 \cdot N_A} \quad (2-15)$$

$A_0$       Flächenbedarf eines Moleküls

$N_A$       Avogadro-Konstante

Damit ergibt sich für den Parameter  $a$  folgende Gleichung (2-16):

$$a = \frac{R * T}{A_0 * N_A} \exp\left(\frac{\Delta h_{ads}}{R * T}\right) \quad (2-16)$$

Die Stoffabhängigkeit des Parameters  $a$  ist über den Flächenbedarf  $A_0$  und die Adsorptionenthalpie  $\Delta h_{ads}$  gegeben. Während sich der Flächenbedarf  $A_0$  relativ einfach aus den bekannten Geometrien des jeweiligen Moleküls berechnen lässt, ist die Adsorptionenthalpie  $\Delta h_{ads}$  im allgemeinen von der Temperatur, den Eigenschaften der Feststoffoberfläche und den adsorbierenden Stoffen abhängig. Die damit für jede Stoffpaarung charakteristische Größe lässt sich über den Ansatz von Clausius-Clayperon anhand der Adsorptionsisotherme nach Gleichung (2-17) bestimmen.

$$\frac{d(\ln p)}{d(1/T)} = -\frac{\Delta h_{ads}}{R} \quad (2-17)$$

In den meisten Fällen wird die Temperaturabhängigkeit der Adsorptionenthalpie allerdings vernachlässigt. Für geringe Partialdrücke kann  $\Delta h_{ads}$  als konstante Adsorptionenthalpie der ersten Schicht angenommen werden.

Für eine rein physikalische Einkomponentenadsorption wird neben dem Ausschluss weiterer bereits an der Oberfläche angelagerter, nicht an der Gleichgewichtseinstellung beteiligter Komponenten von einer homogenen Feststoffmatrix mit gleichwertigen Feststoffeigenschaften ausgegangen. In einem System aus Rauchgas und Flugstaub besitzt der Feststoff eine poröse, ungleichmäßige Oberfläche, auf der bereits verschiedene Verbindungen adsorbiert bzw. in die Flugstaubmatrix eingebunden sind. In eine Berechnung der Gas-/Partikel-Verteilung müssen somit die Partikelgrößenverteilung, die Oberflächenbeschaffenheit, die Porosität und die Partikelform einbezogen werden.

#### 2.4.2. KINETISCHER ANSATZ

Bei der Adsorption kann das Adsorptiv über Diffusion, Strömung oder Molekularbewegung aus der Gasphase an die Partikeloberfläche transportiert werden. Neben den Abmessungen der Poren ist dieser Transport auch von der Höhe des Partialdruckes abhängig.

Ist der Partikeldurchmesser kleiner als die freie Weglänge, die ein Gasmolekül zwischen zwei Zusammenstößen zurück legen kann, so bestimmt die Molekularbewegung den Massenstrom im Gas.

Anhand der Knudsen-Zahl (2-18):

$$\text{Kn} = \frac{\lambda_g}{l'} \quad (2-18)$$

$\lambda_g$       mittlere freie Weglänge  
 $l'$         charakteristische Länge

wird der Partikeltransport sowie der Gas- Partikelaustausch in drei Bereiche untergliedert:

$1 \geq \text{Kn}$	Kontinuumsbereich (Diffusion)
$1 < \text{Kn} < 10$	Übergangsbereich (Molekularbewegung)
$\text{Kn} \geq 10$	Bereich der freien Moleküle (Strömung)

Die Knudsen-Zahl für den verwendetet TAMARA- Flugstaub liegt im Bereich von  $\text{Kn} = 0,2 \pm 0,5$  [MÄTZING et al., 1998], d. h. im Kontinuumsbereich. Damit ist der Massentransport diffusionskontrolliert und lässt sich durch ein Zeitgesetz erster Ordnung beschreiben, Gleichung (2-19).

$$\frac{dc_{\text{gas}}}{dt} = -2 * \pi * D * d_p * c_{\text{gas}} * N \quad (2-19)$$

$c_{\text{gas}}$       Konzentration an gasförmigem Dioxin  
 $D$          Diffusionskoeffizient  
 $d_p$         Partikeldurchmesser  
 $N$          Partikelanzahlkonzentration

Über die mittlere freie Weglänge des Gases  $\lambda_g$  und die mittlere thermische Geschwindigkeit  $\bar{w}$  kann der Diffusionskoeffizient nach Gleichung (2-20) abgeschätzt werden.

$$D \approx \frac{1}{3} * \lambda_g * \bar{w} = \frac{1}{3} * \lambda_g * \sqrt{\frac{8 * R * T}{\pi * M}} \quad (2-20)$$

$\lambda_g$       mittlere freie Weglänge  
 $\bar{w}$         mittlere thermische Geschwindigkeit  
 $R$         allgemeine Gaskonstante  
 $T$         Umgebungstemperatur  
 $M$         Molmasse

Nach Gleichung (2-21) lautet die Geschwindigkeitskonstante für den Transport des gasförmigen Dioxins auf die Partikeloberfläche:

$$k_{hin} = 2 * \pi * D * d_p * N \quad (2-21)$$

Das sich einstellende Gleichgewicht zwischen der Adsorption und Desorption lässt sich durch folgende Gleichung (2-22) beschreiben [YAMASAKI et al., 1982]:

$$c_{ads} \leftrightarrow c_{gas} + c_{Staub} \quad (2-22)$$

Die Gleichgewichtskonstante für Gleichung (2-22) lautet:

$$K = \frac{c_{gas} * c_{Staub}}{c_{ads}} \quad (2-23)$$

K	Gleichgewichtskonstante [g/m <sup>3</sup> <sub>N</sub> ]
c <sub>gas</sub> ; c <sub>ads</sub>	Konzentration an gasförmigem bzw. partikelgebundenem Dioxin [ng/m <sup>3</sup> <sub>N</sub> ]
c <sub>Staub</sub>	Staubkonzentration [g/m <sup>3</sup> <sub>N</sub> ]

Für das System gasförmiges Dioxin und Flugstaub kann die Gleichgewichtskonstante als Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten für den Transport an die Partikeloberfläche bzw. von dieser weg definiert werden.

$$K = \frac{k_{weg}}{k_{hin}} \quad (2-24)$$

k <sub>hin</sub> ; k <sub>weg</sub>	Geschwindigkeitskonstanten für den Transport an die bzw. weg von der Partikeloberfläche [1/sec] bzw. [g/m <sup>3</sup> <sub>N</sub> * sec]
-------------------------------------	--

Für den Fall, dass jedes Molekül, das zur Partikeloberfläche transportiert wird, auch adsorbiert, ist die Geschwindigkeitskonstante k<sub>hin</sub> gleich der Geschwindigkeitskonstante k<sub>ads</sub>. Gleiches gilt im umgekehrten Fall auch für die Geschwindigkeitskonstante der Desorption. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Partikel auf der Flugstauboberfläche adsorbiert, wird über den dimensionslosen Akkomodationsfaktor α beschrieben, welcher Werte zwischen 0 und 1 annimmt und experimentell bestimmbar ist.



Damit lassen sich folgende Gleichungen für die Geschwindigkeitskonstanten der Adsorption (2-25) und Desorption (2-26) aus den in (2-21) und (2-24) vorgestellten Zusammenhängen aufstellen:

$$k_{\text{ads}} = \alpha * 2 * \pi * D * d_p * N \quad (2-25)$$

$$k_{\text{des}} = K * \alpha * 2 * \pi * D * d_p * N \quad (2-26)$$

$\alpha$  Akkomodationskoeffizient

Die Gleichgewichtskonstante für die Adsorption und Desorption lautet, Gleichung (2-27):

$$K = \frac{k_{\text{des}}}{k_{\text{ads}}} \quad (2-27)$$

Unter der Annahme, dass das Filtermaterial als solches keinen Einfluss auf das sich einstellende Verhältnis zwischen Adsorption und Desorption ausübt, kann die Änderung der Konzentration an gasförmigem Dioxin durch folgende Differentialgleichung (2-28) berechnet werden:

$$\frac{dc_{\text{gas}}}{dt} = k_{\text{des}} * c_{\text{ads}} * m_{\text{Staub}} - k_{\text{ads}} * c_{\text{gas}} * m_{\text{Staub}} \quad (2-28)$$

$m_{\text{Staub}}$  Masse Staub [g]

Im Gleichgewichtszustand bleibt die Konzentration in der Gasphase konstant, da pro Zeiteinheit die gleiche Menge an Substanz auf die Feststoffoberfläche adsorbiert, wie durch Desorption in den gasförmigen Zustand übergeht, Gleichung (2-29):

$$k_{\text{des}} * c_{\text{ads}} * m_{\text{Staub}} = k_{\text{ads}} * c_{\text{gas}} * m_{\text{Staub}} \quad (2-29)$$

Damit ist die Konzentration an gasförmigem bzw. partikelgebundenem Dioxin im Gleichgewicht keine Funktion der Staubmenge, Gleichung (2-30). In einem sich auf dem Filter aufbauenden Flugstaubfestbett hat die sich ändernde Masse keinen Einfluss auf die Gas-/Partikel-Verteilung des Dioxins.

$$c_{\text{ads}} = \frac{k_{\text{ads}}}{k_{\text{des}}} * c_{\text{gas}} \quad (2-30)$$

### 2.4.3. TEMPERATURABHÄNGIGKEIT DER GAS-/ PARTIKEL-VERTEILUNG

In verschiedenen Untersuchungen wurde die Gas-/ Partikel-Verteilung von polyzyklischen, aromatischen Kohlenwasserstoffverbindungen (PAK), Chlorbenzolen und polychlorierten Biphenyle (PCB) [BIDLEMAN et al., 1986; BIDLEMAN, 1988; UMLAUF und KAUPP, 1993; SUBRAMANYA et al., 1994] aber auch von PCDD/F [EITZER und HITES, 1989; KAUPP et al., 1994; LEE und JONES, 1999; LOHMANN et al., 2000 ] unter atmosphärischen Bedingungen bestimmt.

Anhand der Messergebnisse stellten JUNGE (1977) und YAMASAKI et al. (1982) erste theoretische Ansätze zur quantitativen Beschreibung der Gas-/ Partikel- Verteilung auf.

Unter der Annahme einer rein physikalischen Adsorption bestimmte JUNGE die Gas-/ Partikel-Verteilung aus der Partikelkonzentration und dem Sättigungsdampfdruck der Substanz bei einer definierten Temperatur, Gleichung (2-31):

$$\Phi = \frac{c_J * \Theta}{p_0^D + c_J * \Theta} \quad (2-31)$$

- $\Phi$       feststoffgebundener Anteil der Substanz
- $c_J$      substanz- und temperaturabhängiger Parameter der Junge-Gleichung
- $\Theta$       Feststoffoberflächenanteil
- $p_0^D$     Sättigungsdampfdruck

In der Gleichung nach Junge wurde der Parameter  $c_J$  als Konstante angesehen. Somit ergab sich eine Temperaturabhängigkeit der Gas-/ Partikel-Verteilung nur über die Temperaturabhängigkeit des Sättigungsdampfdruckes, wobei nicht näher spezifiziert ist, ob es sich um den Sättigungsdampfdruck der unterkühlten Schmelze oder den Sublimationsdampfdruck handelt.

1987 stellte Pankow [PANKOW, 1987] den in Gleichung (2-32) dargestellten Zusammenhang für den Parameter  $c_j$  auf:

$$c_j = 760 * R * T * N_s * \exp\left(\frac{\Delta h_{des} - \Delta h_v}{R * T}\right) \quad (2-32)$$

- R      allgemeine Gaskonstante
- $N_s$     Anzahl der auf der Partikeloberfläche sorbierten Mole der Substanz [mol/m<sup>2</sup>]
- $\Delta h_{des}$     Desorptionsenthalpie [J/mol]
- $\Delta h_v$     Verdampfungsenthalpie der flüssigen Reinsubstanz [J/mol]

Damit bewies Pankow, dass die Verteilung der organischen Verbindungen zwischen der Gas- und der Partikelphase temperaturabhängig ist.

Unter der Annahme, die Adsorption der untersuchten PAKs ist durch eine lineare Adsorptionsisotherme nach Langmuir zu beschreiben, stellte YAMASAKI (1982) folgenden Zusammenhang zwischen dem Verteilungskoeffizienten und dem Sättigungsdampfdruck auf, (2-33):

$$K_y = \frac{p_D^0}{n_\infty^* * A_s * R * T * \exp\left[\frac{\Delta h_{ads}}{R * T}\right]} \quad (2-33)$$

- $n_\infty^*$     flächenbezogene Molmenge
- $A_s$     spezifische Oberfläche
- T      Temperatur
- $\Delta h_{ads}$     Adsorptionsenthalpie

Über folgende Beziehung (2-34) und (2-35) erhält man Gleichung (2-13) für die Gas-/ Partikel-Verteilung bei monomolekularer Belegung:

$$A_s = \frac{\Theta}{c_{staub}} \quad (2-34)$$

$$n_\infty^* = \frac{m_{ads\infty}^*}{M} \quad (2-35)$$

- $c_{staub}$     Staubkonzentration
- $\Theta$       Feststoffoberflächenanteil
- $m_{ads\infty}^*$     flächenspezifische Masse bei monomolekularer Beladung
- M      Molmasse

Aus der Auftragung des  $\ln K_y = f(1/T)$  fanden YAMASAKI et al. (1982) folgende Korrelation, Gleichung (2-36):

$$\ln K_y = m * \frac{1}{T} + a \quad (2-36)$$

Für einen Temperaturbereich zwischen 5°C und 30°C konnte die Gültigkeit des Ansatzes von YAMASAKI et al., (1982) anhand von atmosphärischen Messungen gezeigt werden [YAMASAKI et al., 1982; BIDLEMAN et al., 1986; LIGOCKI und PANKOW, 1989; FOREMAN AND BIDLEMAN, 1990 PANKOW, 1991].

Der Verteilungskoeffizient nach YAMASAKI et al. (1982) kann mit Hilfe der in den Gleichungen (2-22) und (2-23) dargestellten Beziehungen als das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten beschrieben werden, Gleichung (2-37).

$$c_{ads} \Leftrightarrow c_{gas} + c_{Staub} \quad (2-22)$$

$$K_y = \frac{c_{gas} * c_{Staub}}{c_{ads}} \quad (2-23)$$

$$K_y = \frac{k_{des}}{k_{ads}} \quad (2-37)$$

$K_y$	Verteilungskoeffizient nach Yamasaki [ $g/m_N^3$ ]
$c_{gas}; c_{ads}$	Konzentration an gasförmigem bzw. partikelgebundenem Dioxin [ $ng/m_N^3$ ] bzw. [ $ng/g$ ]
$c_{Staub}$	Konzentration des Staubes [ $g/m_N^3$ ]

Die Temperaturabhängigkeit des Verteilungskoeffizienten lässt sich über die freie Adsorptionenthalpie direkt aus der Auftragung  $\ln K_y = f(1/T)$  abschätzen, Gleichung (2-38).

$$K_y = \exp \left[ - \frac{\Delta G_{ads}^0}{R * T} \right] \quad (2-38)$$

$\Delta G_{ads}^0$  freie Adsorptionssenthalpie

Aus der Auftragung des unter atmosphärischen Bedingungen gemessenen Verteilungskoeffizienten ermittelten EITZER und HITES (1989) einen Bereich für die Adsorptionenthalpie der PCDD/F zwischen 46 kJ/mol und 134 kJ/mol. Neben der über den Verteilungskoeffizienten eingebrachten Abhängigkeit der Gas-/ Partikel-Verteilung von der Temperatur,

besteht eine weitere Korrelation der Gas-/ Partikel-Wechselwirkung mit der Temperatur über die Geschwindigkeitskonstanten, Gleichung (2-39).

$$k = A * \exp\left(\frac{-E_A}{R * T}\right) \quad (2-39)$$

A        Frequenzfaktor [1/g<sub>Staub</sub>\*sec]; [1/ m<sub>N</sub><sup>3</sup>\*sec]  
 E<sub>A</sub>     Aktivierungsenergie nach Arrhenius [J/mol]

## **2.5. KINETISCHE BETRACHTUNG DER MINIMIERUNG VON PCDD/F IM RAUCHGAS VOR DEM FILTER EINER RAUCHGASREINIGUNGSANLAGE**

Unabhängig vom Bildungsmechanismus kann aus der Rohgaskonzentration vor dem Partikelfilter eine ungefähre Quellstärke für die PCDD/F von 20 ng/m<sub>N</sub><sup>3</sup>\*sec [BUEKENS ET AL, 1998; HUNSINGER ET AL, 1997 ] abgeschätzt werden. Die Bildung der PCDD/F findet hierbei in einem Temperaturbereich zwischen 200°C und 400°C im Bereich des Abhitzekeessels statt. Bei einer geschätzten Aufenthaltszeit des Rauchgases in dieser Einheit von circa 2 sec liegt die Menge der gebildeten PCDD/F bei 40 ng/m<sub>N</sub><sup>3</sup>. Zwischen dem Abhitzekeessel und der Entstaubungseinheit einer Rauchgasreinigung liegen die Temperaturen, je nach Filteraggregat zwischen 450°C und weniger als 200°C. Damit ist eine weitere Bildung von Dioxinen und Furanen ausgeschlossen. Dementsprechend steht dieser Bereich für die Adsorption der PCDD/F auf der Partikeloberfläche zur Verfügung. Bei einem Kohlenstoffgehalt des Flugstaubes von 1 Gew.-% liegt die experimentell ermittelte Senke der PCDD/F bei 5-10 ng/m<sub>N</sub><sup>3</sup>\*sec [MÄTZING, 2000A]. Für eine geschätzte Kontaktzeit der PCDD/F und des Flugstaubes im gasgetragenen Raum zwischen Abhitzekeessel und Filtereinheit von 2 sec könnten somit 10- 20 ng/m<sub>N</sub><sup>3</sup> in die Partikelphase eingebunden werden. Dieser Wert entspricht etwa 25% bis 50% der gebildeten Menge an PCDD/F. Für eine Aufenthaltszeit des Rauchgases im sich anschließenden Filterelement von circa 10 sec liegt die berechnete Menge der auf der Partikeloberfläche adsorbierten PCDD/F zwischen 50 ng/m<sub>N</sub><sup>3</sup> und 100 ng/m<sub>N</sub><sup>3</sup>. Bei diesen Betrachtungen muss allerdings beachtet werden, dass neben den Dioxinen und Furanen noch weitere aromatische Verbindungen um die Adsorptionsplätze auf dem Flugstaub konkurrieren.

### 3. TECHNIK DER DIOXIN- UND FURANMINDERUNG BEI DER RAUCHGASREINIGUNG VON MÜLLVERBRENNUNGSANLAGEN

Um die in der 17. BImSchV (1990) vom Gesetzgeber festgelegten Grenzwerte einzuhalten, müssen sowohl partikel- als auch gasförmige Schadstoffe aus dem Rauchgas von Müllverbrennungsanlagen entfernt werden. Dazu sind folgende Prozessschritte notwendig:

- Entstaubung
- Absorptive bzw. adsorptive Verfahren zur Entfernung saurer Bestandteile (z.B. Halogenwasserstoffe), von Schwefeloxiden und Schwermetallen
- Adsorptive und oxidative Verfahren zur Minimierung des Gehaltes an organischen Bestandteilen
- Reduktion der Stickoxide

In Tabelle 3-1 sind Beispiele für die verfahrenstechnische Umsetzung der einzelnen Prozessschritte zusammengefasst.

Tabelle 3-1 Beispiele für die Verfahrenstechnische Umsetzung der verschiedenen Prozessschritte in einer Rauchgasreinigung [BAUMBACH, 1993]

Prozess	Verfahrenstechnische Umsetzung
Entstaubung	Massenkraftabscheider (Zyklon, Multizyklon)
	Nassarbeitende Abscheider (Venturi-, Rotations-, Füllkörperwäscher, Waschturm)
	Elektrische Abscheider (Nass- oder Trockenelektrofilter)
	Filternde Abscheider (Tuch-, Schlauch-, Schütttschichtfilter)
Absorptive und adsorptive Verfahren	Trockenverfahren (Flugstromverfahren, Zirkulierende Wirbelschicht)
	Nasse Verfahren (Venturi-, Sprüh-, Füllkörper-, Radialstromwäscher)
	Halbtrockene Verfahren (Sprühabsorber)
NO <sub>x</sub> -Reduktion	Nichtkatalytische Reduktion (Eindüsung von Ammoniak oder Harnstoff direkt in den Feuerraum)
	Katalytische Reduktion (Metalloxide auf Keramikträgern, Molekularsieb)

Abbildung 3-1 zeigt das Verfahrensfliessbild einer Rauchgasreinigungsanlage, bestehend aus einem Elektrofilter, einem zweistufigen Wäscher, einer katalytischen NO<sub>x</sub>-Reduktion und einem Adsorber.

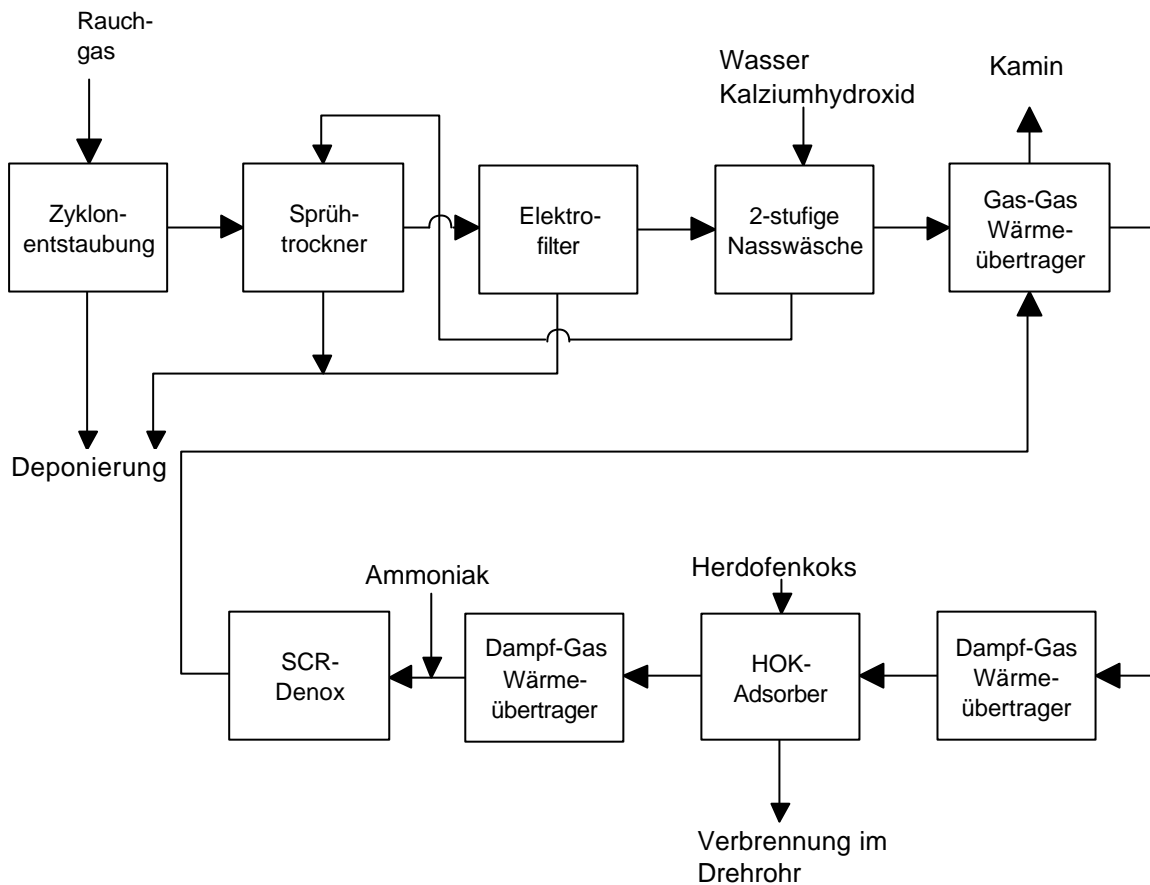


Abbildung 3-1 Grundflussbild der Rauchgasreinigung der Sondermüllverbrennung Herten [SEIFERT, 1999]

Von den in Deutschland betriebenen Müllverbrennungsanlagen besitzen 69% eine nasse, 22% eine quasitrockene und nur 9% eine trockene Rauchgasreinigung [UMWELTBUNDESAMT, 2000].

### 3.1. STAND DER TECHNIK BEI DER ABSCHIEDUNG VON PCDD/F AUS DEM RAUCHGAS

Die Verfahren zur Abscheidung von Dioxinen und Furanen aus dem Rauchgas können in drei Prozessgruppen untergliedert werden:

- Oxidative katalytische bzw. nichtkatalytische Verfahren
- Absorption
- Adsorption.

Während bei den oxidativen Verfahren die Dioxine und Furane zerstört werden, erfolgt sowohl bei der Adsorption als auch bei der Absorption die Einbindung in eine feste Phase. Zur Zerstörung der PCDD/F können Luft, Wasserstoffperoxid, Ozon und Elektronenstrahlung eingesetzt werden.

Die meisten heute technisch realisierten Verfahren zur Abscheidung von PCDD/F aus dem Rauchgas beruhen auf der Adsorption an kohlenstoffhaltigen Adsorbentien, wie zum Beispiel Herdofenkoks, Aktivkohle, Aktivkoks und der anschließenden Abscheidung an einem Filter [MAYER-SCHWINNING und HERDEN, 1996; HERDEN und MAYER-SCHWINNING, 1998]. Unterschieden wird, je nach Art der Dosierung des Adsorbens, in trockene und quasitrockene Verfahren. Das am häufigsten eingesetzte quasitrockene Verfahren ist der Sprühdadorber mit einem nachgeschalteten Elektro- oder Schlauchfilter. Durch den Aufbau eines Staub-Adsorbens- Festbettes auf der Oberfläche des Filters verlängert sich die Kontaktzeit zwischen Rauchgas und Adsorbens, Tabelle 3-2.

Tabelle 3-2      Abscheidegrade für PCDD/F aus dem Rohgas über Sprühdadorber mit nachgeschaltetem Filter

Sprühdadorber/ Elektrofilter [MESECK und RIEMANN, 2000]		Sprühdadorber/ Schlauchfilter [MAYER-SCHWINNING et al., 1995]		
Zugabe von Kalkmilch  [%]	Zugabe von Kalkmilch/ Aktivkohle  [%]	Zugabe von Kalkmilch  [%]	Zugabe von Aktivkohle/ Kalkmilch  [%]	Zugabe von HOK/ Kalkmilch  [%]
30-60	75-91	80,2	96,7-99,7	95,7-98,7



Die Zugabe des Adsorbens bei einem trockenen Adsorptionsverfahren kann in drei verschiedenen Reaktoren erfolgen:

- Flugstromadsorber
- Zirkulierende Wirbelschicht
- Festbettverfahren

Durch die Feinverdüsung des Materials in einem Sprühadsorber stehen wesentlich kleinere Partikel zur Verfügung, die eine bessere Ausnutzung der Masse bieten und somit den Materialverbrauch senken, Tabelle 3-3.

Tabelle 3-3 Ergebnisse der PCDD/F-Abscheidung an kohlenstoffhaltigen Adsorbentien mittels Flugstromadsorber und ZWS-Technik [HERDEN und MAYER-SCHWINNING, 1998]

Anlagenkonfiguration	Inbetriebnahme	Rauchgasvolumenstrom [m <sup>3</sup> /h]	PCDD/F-Gehalte [ngTE/ m <sup>3</sup> ]		Bemerkung
			Rohgas	Reingas	
Quenche-EGR-WÄ-FSA-SF	1993	40000	3,6-3,9	0,03-0,04	SM
EGR-WÄ-SCR-FSA-SF	1994	2 x 70000	4,0-6,0	0,014-0,02	HM
SA-EGR-FSA-SF	1995/96	4 x 100000	3,4-2,6	0,005-0,017	HM
EGR-WÄ-SCR-ZWS-SF	1995	35000	1,809-7,397	0,002-0,007	SM

- |                         |  |
|-------------------------|--|
| EGR = Elektrofilter     | ZWS = zirkulierende Wirbelschicht                          |
| WÄ = Wäscher            | HM = Hausmüll  |
| FSA = Flugstromadsorber | SM = Sondermüll  |
| SF = Schlauchfilter     | SCR = selektive katalytische Reduktion von NO <sub>x</sub> |

Zur Minderung der Brandgefahr kohlenstoffhaltiger Adsorbentien werden diese nur in einem Gemisch mit Kalkstein, Kalk oder anderen inerten Reaktionsprodukten und bei einer Temperatur von maximal 120°C eingesetzt. Sicherheitstechnisch unbedenklicher sind

Zeolithe. Diese können ebenfalls in der ZWS-Technik oder in einem Flugstromadsorber eingesetzt werden und erreichen Abscheidegrade von bis zu 95%, Tabelle 3-4.

Tabelle 3-4 Vergleich ausgewählter Eigenschaften von kohlenstoffhaltigen Adsorbentien mit Zeolithen [MAYER-SCHWINNING et al., 1995]

	Kohlenstoffhaltige Adsorbentien	Zeolithe
Chemische Zusammensetzung	80-98% C 5 % O [HELL, 1999] 1 % H	SiO <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Alkali-, Erdalkalioxide
Oberflächenchemische Eigenschaften	Hydrophob (Graphitgitter; funktionelle Gruppen: OH, COOH u.a.)	Hydrophil/ hydrophob (Kationen, OH-Gruppen, negativ geladene Gerüstgitter)
Kristallographischer Bau	Stark gestörtes Graphitgitter	Kristallines Aluminosilicatgitter (verschiedene Strukturtypen mit lokalisierten und delokalisierten Kationen im Mikroporensystem)
BET-Oberfläche	300-1600 m <sup>2</sup> /g	800-1000 m <sup>2</sup> /g
Porensystem	Makroporen Mesoporen Mikroporen (schlitzförmig)	Mikroporen (zylinderförmig)

### 3.2. NEUENTWICKLUNGEN BEI DER ABSCHIEDUNG VON PCDD/F AUS DEM RAUCHGAS VON MÜLLVERBRENNUNGSANLAGEN

Für die Abscheidung von PCDD/F aus dem Rauchgas lassen sich in der Industrie zwei Trends erkennen, die Veränderung von Filtermedien und die Verbesserung von Adsorbentien. Ziele dieser Entwicklungen sind die Vereinfachung der Rauchgasreinigung durch eine Integration von Abscheidestufen sowie die Verminderung des dioxinhaltigen Abfalls der Rauchgasreinigung.

Am Institut für Technische Chemie Bereich Thermische Abfallbehandlung des Forschungszentrum Karlsruhe wurde ein Abscheideverfahren für PCDD/F entwickelt, bei dem Dioxine und Furane an Polypropylen bei einer Temperatur von 80°C adsorbieren [KREISZ et al., 1997;

KREISZ, 1999]. Zur Regenerierung des PP wird dieses mittels eines Gasstromes auf 130°C erwärmt. Bei dieser Temperatur desorbieren die Dioxine und Furane und werden anschließend gemeinsam mit dem Gasstrom der Primärluft der Verbrennung wieder zugeführt. Damit entfällt die Entsorgung der beladenen Adsorbentmaterialien.

### 3.2.1. VERÄNDERUNG VON FILTERMATERIALIEN

Von der Firma Von Roll/ Inova wurde eine Filterkerze entwickelt, bei der alle zur Abgasreinigung benötigten Schritte, Entstaubung, Entstickung, Dioxinminderung, Schwermetallabscheidung und Absorption saurer Schadgase, in einem Schritt erfolgen [FREY UND CRAMER, 1999]. Der Vorteil des 4D-Verfahrens (De-Dust, De-Nox, De-Diox, De-Sulfurisation) liegt neben der Vereinfachung auf ein Aggregat darin, dass es zwischen den Kessel und den Economizer geschaltet werden kann und damit letzterer mit staub- und säurefreiem Rauchgas betrieben wird. Als Nachteil ist eine mögliche Porenverstopfung anzusehen, die durch die Bildung verschiedener Verbindungen an den aktiven Zonen des Filtermaterials sowie durch die Kondensation von Salzen hervorgerufen werden kann. Für das 4D-Verfahren liegen bisher keine großtechnischen Erfahrungen vor, Abbildung 3-2.

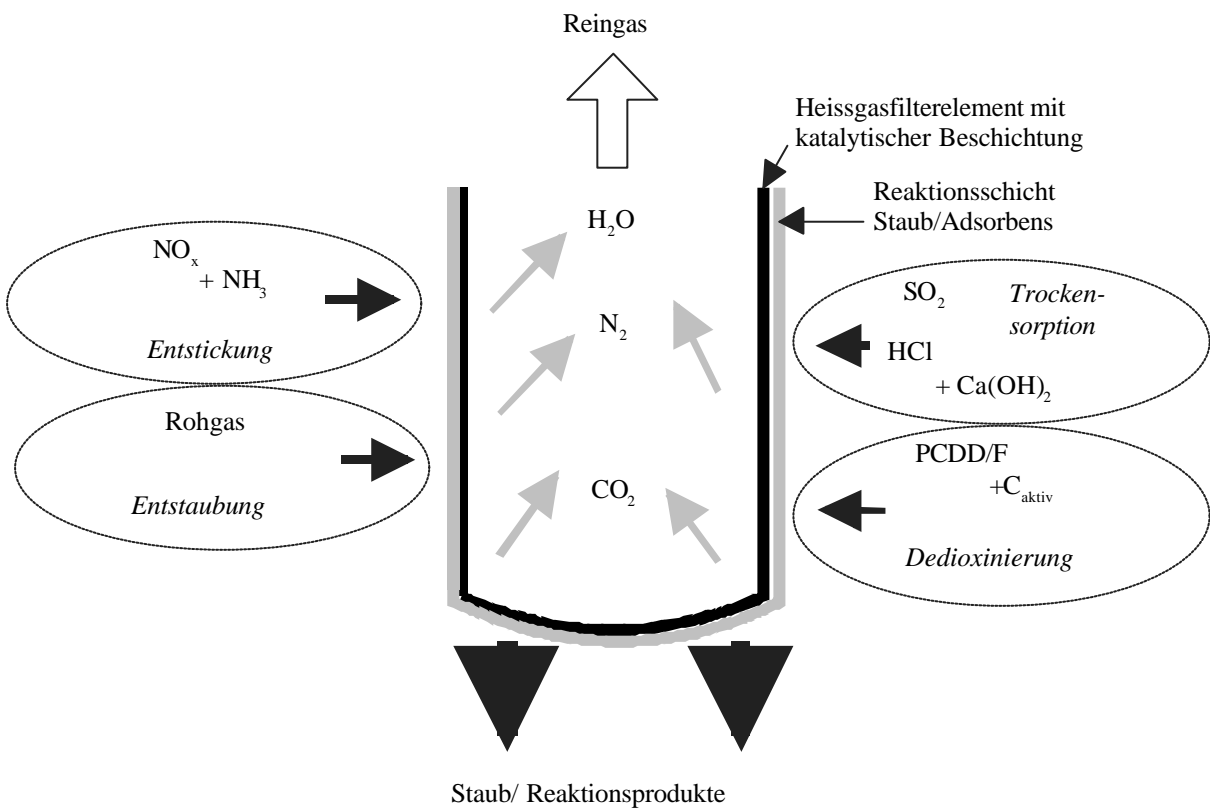


Abbildung 3-2 Prinzipskizze 4D-Verfahren von Von Roll



Tabelle 3-5 Zusammensetzung, Oberfläche und Porenvolumen verschiedener neuentwickelter Adsorbentien

Name	Zusammensetzung	Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	Porenvolumen [cm <sup>3</sup> /g]
Normalhydrat [MORUN, 1999]	94% Ca(OH) <sub>2</sub>	BET 15-18	0,08
Wülfrisorb D Sp® [MORUN, 1999]	96 % Ca(OH) <sub>2</sub>	BET > 40	0,2
HOK [Esser-Schmittmann, 1998]	k.A. <sup>1</sup>	BET 300	0,62
Sorbalit® G35 [NETHE et al., 1998]	65 % Ca(OH) <sub>2</sub> 35 % HOK	k.A.	k.A.
Spongiacal [BECHOUS, 2000]	95% Ca(OH) <sub>2</sub>	Spez. Oberfläche 40	0,23

---

<sup>1</sup> Keine Angaben

## 4. EXPERIMENTELLE METHODEN

In der vorliegenden Arbeit soll zunächst eine Methode entwickelt werden, um die Verteilung der Dioxine und Furane auf die Gas- und die Partikelphase unter den Bedingungen zu messen, wie sie an der Entstaubungseinheit einer Müllverbrennungsanlage herrschen. Aus den Kenntnissen der Einflüsse der im zweiten Teil der Untersuchungen ermittelten Parameter werden Aussagen getroffen, unter welchen Bedingungen eine erhöhte Einbindung der Dioxine und Furane in die Partikelphase möglich ist, um eine gemeinsame Abscheidung am Filterelement zu erreichen. Aufgrund der komplexen chemischen und physikalischen Reaktionen im Rauchgas ist es notwendig, eindeutige Versuchsbedingungen im Bezug auf die Temperatur, den Rauchgasvolumenstrom, die Flugstaubkonzentration sowie die Art und Menge eines Referenzdioxins zu definieren.

Hohe Anforderungen werden ebenfalls an die Probenahmetechnik und die sich anschließende analytische Bestimmung des Dioxins gestellt. Um das sich im gasgetragenen Raum einstellende Verhältnis zwischen Adsorption und Desorption nicht zu verändern, dürfen keine Wechselwirkungen der Gasinhaltsstoffe mit dem Filtermaterial oder dem sich aufbauenden Flugstaubfestbett auftreten.

Abbildung 4-1 zeigt eine schematische Übersicht über die verwendeten Anlagen, die durchgeführten Experimente und deren Ziele.

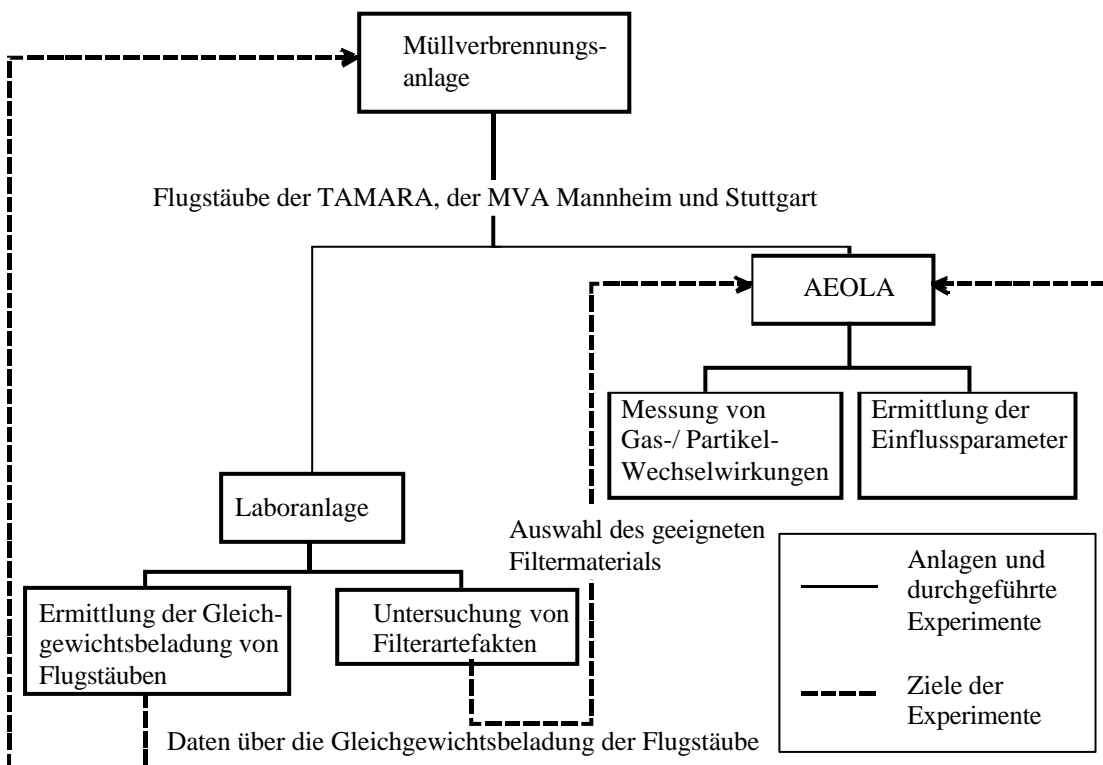


Abbildung 4-1 Übersicht über die verwendeten Anlagen und die durchgeführten Messungen

Zunächst wurden Flugstäube aus den Filterelementen der halbtechnischen Pilotanlage TAMARA, Testanlage zur Müllverbrennung, Abgasreinigung, Rückstandsverwertung und Abwasserbehandlung, Kapitel 4.1.4., und der Müllverbrennungsanlagen Mannheim, Kapitel 4.1.5., und Stuttgart, Kapitel 4.1.6., chemisch und physikalisch charakterisiert.

Im Vordergrund der Messungen im ersten Teil der Arbeit stand die Entwicklung und Validierung der Probenahmetechnik. Hierzu fanden Experimente zur Auswahl eines geeigneten Filtermaterials für die partikelgebundenen Dioxine an einer Laboranlage, Kapitel 4.1.1., statt. Über, ebenfalls an der Laboranlage durchgeführte Versuche zur Adsorption und Desorption eines Referenzdioxins am bzw. vom Flugstaubfestbett können Aussagen über das Gleichgewichtsverhalten und damit die maximal mögliche Menge an partikelgebundenem Dioxin getroffen werden.

Mit Hilfe der überprüften Probenahme wurden unter definierten Bedingungen an der Technikumsanlage AEOLA (**Aerosollabor**), Kapitel 4.1.2., Messungen zur Gas-/ Partikel-Wechselwirkung eines Referenzdioxins unter Rauchgasbedingungen durchgeführt.

Im Mittelpunkt des zweiten Teils der Arbeit stand die Bestimmung der für die Erhöhung der Einbindung des Dioxins in die Partikelphase verantwortlichen Parameter.

## **4.1 BESCHREIBUNG DER VERSUCHSANLAGEN**

### **4.1.1 LABORANLAGE**

An der Laboranlage fanden Messungen zu den folgenden beiden Schwerpunkten statt:

- Untersuchung der in der Glasprobenahmesonde, Kapitel 4.5.1., während der Messungen an der AEOLA aufgetretenen Filterartefakte
- Messungen zum Adsorptions- und Desorptionsverhalten des Referenzdioxins im Flugstaubfestbett zur Ermittlung der Gleichgewichtsbeladung der verwendeten Flugstäube

Die Laboranlage setzt sich aus zwei Teilapparaturen zusammen. Zunächst wurde in einem Bestäubungsreaktor, Abbildung 4-2, ein Filter mit einer definierten Flugstaubschicht belegt. Anschließend fanden Experimente mit diesen Filtern in einem separaten Glasreaktor, Abbildung 4-3, statt. Eine apparative Trennung der Bestäubung der Filter von den durchgeführten Experimenten ist notwendig, um Wechselwirkungen zwischen dem gasförmig eindosiertem Dioxin und sich in der Luft befindlichem Flugstaub auszuschließen.

### Bestäubungsreaktor

Der in Abbildung 4-2 dargestellte Bestäubungsreaktor besteht aus einem geteilten Plexiglasrohr, in dessen Mitte sich ein Filterhalter mit einer entsprechenden Arretierung befindet. Für die Erzeugung eines reproduzierbaren Festbettes auf dem eingesetzten Filtermaterial, Quarzfaserfilter QF 9 der Firma Whatman, wurde dieser auf der Halterung befestigt. Der aus einem über einen Aktivkohlefilter gereinigter Luft bestehende Gasstrom wurde mit Hilfe einer Pumpe erzeugt. Zur Abscheidung eventuell mitgerissenen Staubes befand sich vor der Pumpe ein Schwebstofffilter.

Mit Hilfe des in Kapitel 4.2.2. beschriebenen Bürstendosierers wurde der Flugstaub in den Reaktor redispergiert und anschließend auf dem Filter abgeschieden. Die Lagerung der beladenen Filter bis zum Einsatz im Glasreaktor der Laboreinheit erfolgte in einem Trockenschrank bei 100°C.

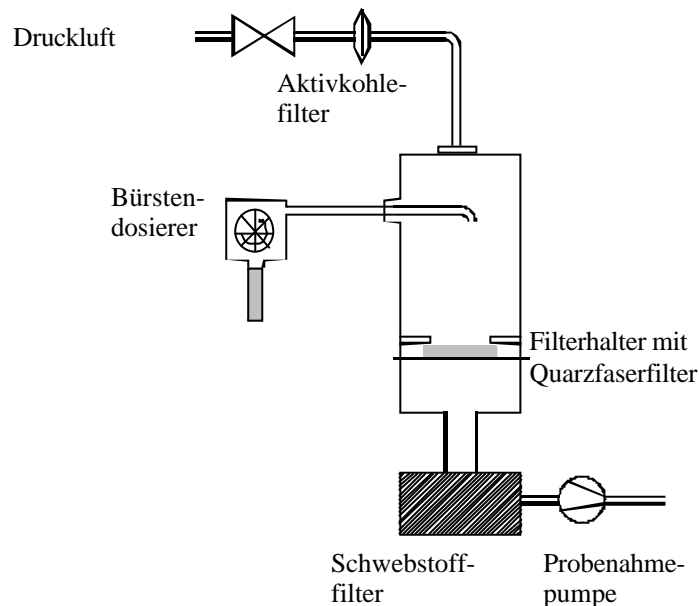


Abbildung 4-2 Prinzipskizze des Bestäubungsreaktors der Laborapparatur

### Glasreaktor

Die Untersuchungen zur Auswahl des Filtermaterials und zum Adsorptions- und Desorptionsverhalten des Referenzdioxins im Flugstaubfestbett fanden am Glasreaktor der Laboranlage, Abbildung 4-3, statt. Der vollständig aus Glas bestehende Aufbau spiegelt die wesentlichen Elemente der Eindosierung des Dioxins, siehe auch Kapitel 4.2.1., bzw. der Probenahme über eine Filter- Adsorbenskombination wieder, wie sie an der Technikumsanlage AEOLA verwendet wurden.



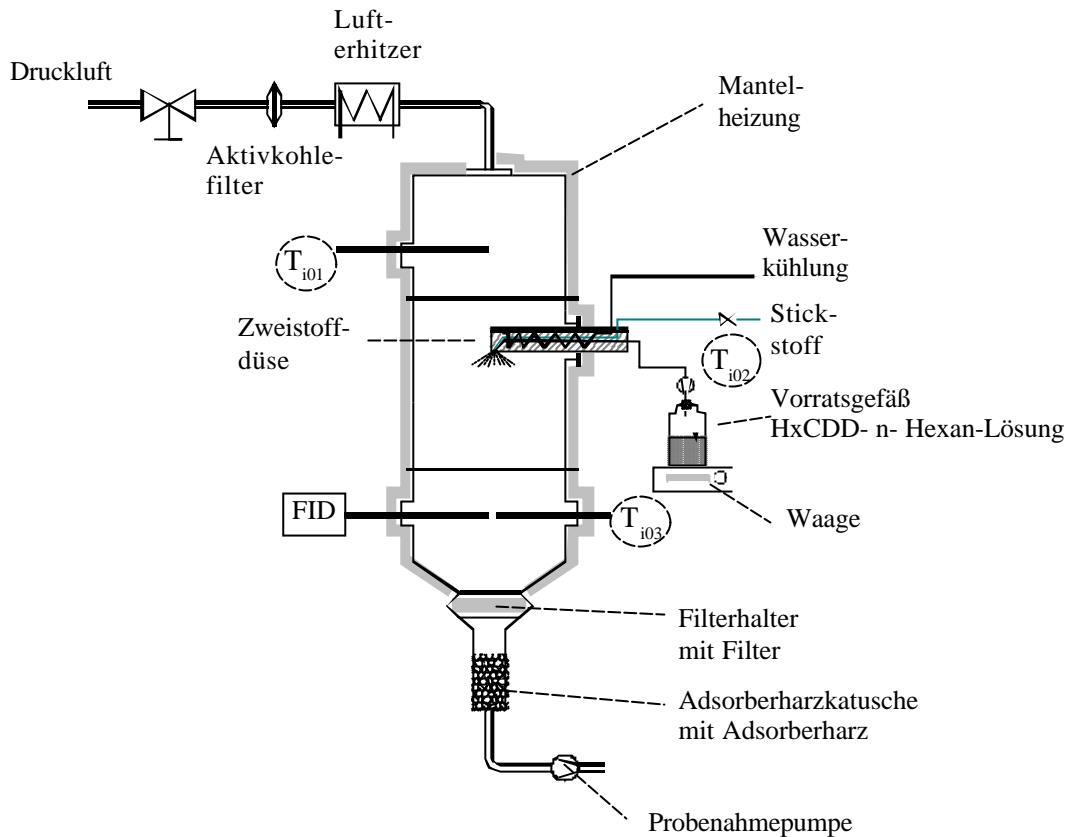


Abbildung 4-3 Prinzipskizze des Glasreaktors der Laboranlage

Der Versuchsreaktor hat eine Länge von 400 mm und einen Durchmesser von 225 mm. Am Filterhalter verjüngt sich der Durchmesser auf 60 mm. An den Filter anschließend befindet sich die Adsorberharzkartusche mit dem Adsorberharz. Zur Vermeidung eines Temperaturgradienten und zur Unterdrückung von Kondensationseffekten wurde der gesamte Aufbau, inklusive der Probenahmepumpe, über eine Mantelheizung thermostatisiert.

Als Gasgrundlage diente über einen Aktivkohlefilter gereinigte und mit Hilfe eines Lufterhitzers vorgewärmte Luft, die über die am Ende des Reaktors befindliche Probenahmepumpe transportiert wurde. Als Regelgröße für die Gastemperatur galt die oberhalb der Probe ermittelte Temperatur,  $T_{i03}$ .

Die Eindosierung des Dioxins über eine Zweistoffdüse, Kapitel 4.2.1., die Überprüfung der Dosierkonstanz mittels Massenverlust des Vorratsgefäßes, Kapitel 4.3.1., sowie die indirekte Bestimmung der Dioxinkonzentration im Reaktor über einen FID, Kapitel 4.3.2., erfolgte analog zu den Versuchen an der Anlage AEOLA. Die Verweilzeit des Dioxins in der Gasphase des Glasreaktors bei einem Gasvolumenstrom von  $\dot{V} = 1 \text{ m}^3_{\text{N}}/\text{h}$  betrug  $t = 122 \text{ sec}$ .

Für die Experimente zur Auswahl des geeigneten Filtermaterials wurden unbestaubte Filter locker auf den mit einem Stützgitter ausgestatteten Filterhalter aufgelegt und über den

Gegenflansch arretiert. Die Untersuchungen am Flugstaubfestbett fanden mit den im Bestaubungsreaktor belegten Filtern statt, welche sich ebenfalls während der Messungen auf dem Filterhalter befanden.

#### 4.1.2 TECHNIKUMSANLAGE AEOLA

Mit Hilfe der Versuchsanlage AEOLA (Aerosol-Labor) ist eine Simulation der Rauchgasstrecke zwischen dem Abhitzekegel und der Entstaubungseinheit in einer Müllverbrennungsanlage möglich. In einen Rauchgasvolumenstrom von  $\dot{V} = 500 \text{ m}^3_{\text{N}}/\text{h}$  wurden definierte Mengen eines Referenzdioxins und der Flugstäube eindosiert. Neben der Bestimmung der Gas-/ Partikel- Verteilung des Dioxins sind Online-Messungen der Partikelgrößenverteilung des Flugstaubes sowie der Konzentrationen an Flugstaub und gasförmigem Kohlenstoff möglich.

In Abbildung 4-4 ist die Versuchsanlage AEOLA schematisch dargestellt.

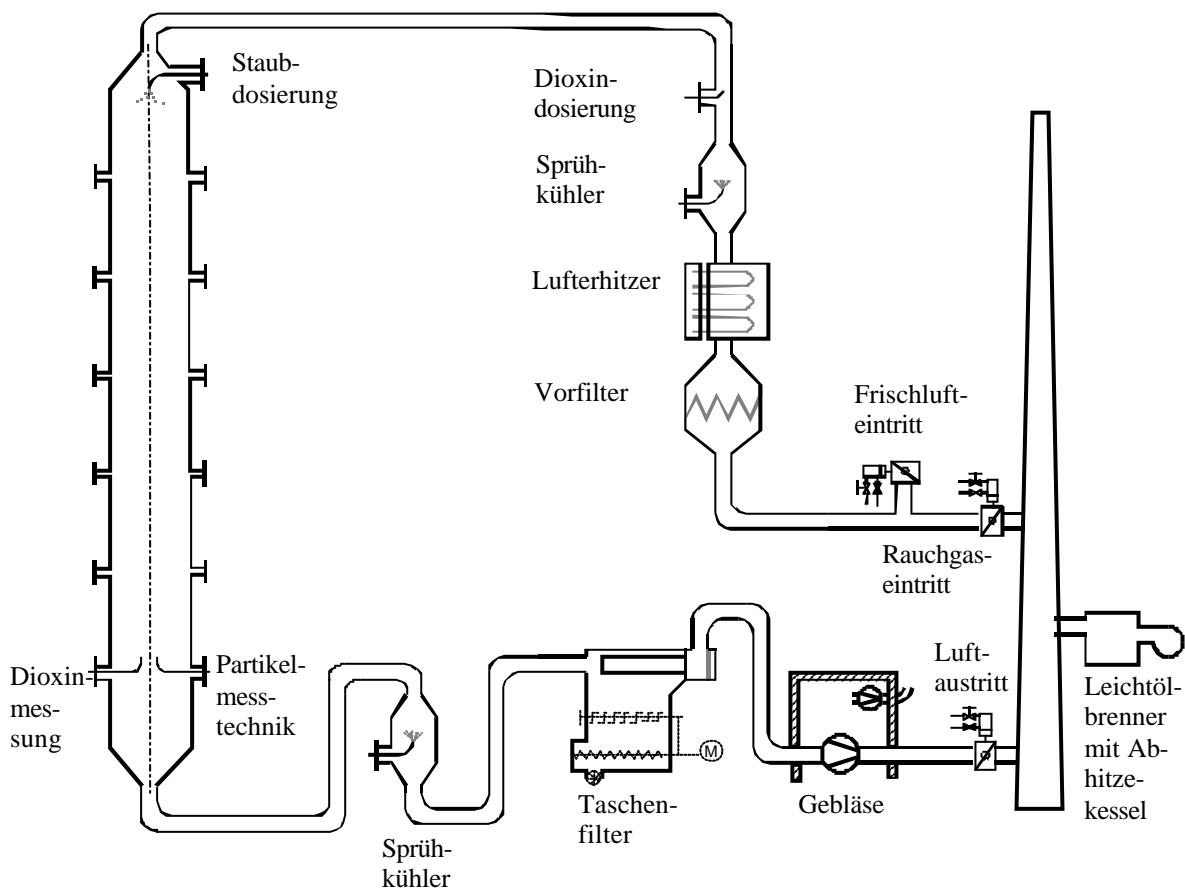


Abbildung 4-4 Fließbild der Anlage AEOLA

Die Versuchsanlage AEOLA besteht vollständig aus Edelstahl und kann wahlweise mit Luft oder dem Rauchgas einer angeschlossenen Leichtölf Feuerung betrieben werden. Zur Entfernung eventuell im Rauchgas vorhandener Flugstaubbestandteile passiert dieses zunächst einen Schwebstofffilter. Im Anschluss erfolgt die Thermostatisierung auf die jeweilige Versuchstemperatur über die Erwärmung mittels eines Lufterhitzers oder die Eindüsung von Wasser im Sprühkühler. Mit Ausnahme der Experimente bei einer Temperatur von  $T = 25^{\circ}\text{C}$  fanden alle Versuche mit Rauchgas statt. Als Standardbedingungen für die Versuche wurde eine Temperatur von  $T = 125^{\circ}\text{C}$  bei einem Volumenstrom von  $\dot{V} = 500 \text{ m}^3_{\text{N}} / \text{h}$  gewählt, Tabelle 4-1.

Tabelle 4-1 Strömungsverhältnisse im Reaktor (Reaktordurchmesser  $\varnothing = 600\text{mm}$ )

Temperatur [ $^{\circ}\text{C}$ ]	Gasgeschwindigkeit im Reaktor [m/s]	Aufenthaltszeit zwischen Dosierung und Probenahme [s]
25	0,536	11,5
80	0,652	9,2
125	0,716	8,4
200	0,851	7,0

Das Referenzdioxin und der Flugstaub wurden nacheinander mit einer Zweistoffdüse bzw. einem Bürstendosierer eindosiert. Ein vollständiger Übergang des verwendeten Dioxins, 1,2,3,4,6,8-HxCDD, in den gasförmigen Zustand ist durch eine turbulente Strömung,  $Re \approx 1 \cdot 10^5$ , und eine Vermischungszeit zwischen den Dosierstellen des HxCDD und des Staubs von  $t \approx 0,5$  Sekunden gewährleistet.

Bei einer Reaktorlänge von  $L = 6 \text{ m}$  und einem Durchmesser von  $d = 600 \text{ mm}$  lag die Aufenthaltszeit des HxCDD und des Flugstaubs zwischen der Dosierung und der Probenahme zwischen  $t = 11 \text{ sec}$  bei  $T = 25^{\circ}\text{C}$  und  $t = 7 \text{ sec}$  bei  $T = 200^{\circ}\text{C}$ , Tabelle 4-1. Am Ende der Reaktionsstrecke befinden sich die Gas- und die Partikelmesstechnik, Kapitel 4.3. und Kapitel 4.4., sowie die Probenahmeeinrichtungen, Kapitel 4.5. Zur Gewährleistung einer gleichmäßigen Temperatur im Reaktor ist dieser von einer Mantelheizung umgeben.

Im Anschluss an die Probenahme befindet sich ein zweiter Sprühkühler für die Einstellung des Rauchgases auf die Betriebstemperatur des Taschenfilters.

Vor das am Ende der Versuchsanlage befindliche Sauggebläse ist ein Taschenfilter geschaltet, in dem die mit dem Referenzdioxin kontaminierten Flugstäube aus dem Rauchgas entfernt werden. Das so gereinigte Gas verlässt die Anlage über einen Kamin.

Für die Experimente an der AEOLA wurden folgende Standardbedingungen gewählt:

- Rauchgasvolumenstrom  $\dot{V} = 500 \text{ m}_N^3/\text{h}$
- Reaktionstemperatur  $T = 125^\circ\text{C}$
- HxCDD-Konzentration  $c_{\text{HxCDD}} = 100 \text{ ng/ m}_N^3$
- Staubkonzentration  $c_{\text{Staub}} = 100 \text{ mg/ m}_N^3$

Die Wiederfindungsraten für das verwendete HxCDD und den Staub sind in Kapitel 4.8.2. zusammenfassend wiedergegeben.

#### 4.1.3 RAUCHGASZUSAMMENSETZUNG

Als Trägergase dienten während der durchgeführten Experimente an der AEOLA Luft oder Rauchgas einer angeschlossenen Leichtölverbrennung. Während der Inbetriebnahme des Brenners wurden die in Tabelle 4-2 dargestellten Emissionswerte gemessen.

Tabelle 4-2 Rauchgaszusammensetzung aus Emissionsmessungen

Gaskomponente	Konzentration	
	Teillast (Rauchgastemperatur 136°C)	Volllast (Rauchgastemperatur 184°C)
Sauerstoff	7,6%	4,3 %
Kohlenmonoxid	u.N. <sup>1</sup>	2 ppm
Stickstoffmonoxid	63 ppm	84 ppm
Stickstoffdioxid	2 ppm	6 ppm
Stickoxide (NO <sub>x</sub> )	65 ppm	90 ppm
Kohlendioxid	9,8%	12,2 %

Unter Angabe des gemessenen Taupunktes für beide Laststufen kann der Wassergehalt des Rauchgases bestimmt werden, Tabelle 4-3.

Tabelle 4-3 Wassergehalte des Rauchgases für verschiedene Lastbetriebe

Brennerstufe	Taupunkt [°C]	Wassergehalt [g/m <sup>3</sup> ]	Wassergehalt [%]
Teillast	44	62,4	8,9
Volllast	48	75,6	11,1

<sup>1</sup> Unter der Nachweisgrenze

Zur weiteren Charakterisierung des Rauchgases wurden dessen Staubgehalt, die Menge an partikulär vorliegendem Kohlenstoff und die Konzentration an partikelgebundenen und gasförmigen Dioxinen und Furanen bei einer Anlagentemperatur von  $T = 125^\circ\text{C}$  bestimmt.

Die Staubbeladung des Rauchgases lag unterhalb der Nachweisgrenze von  $m_{\text{Staub}} = 1\text{mg}$ . An partikulärem Kohlenstoff wurde coulometrisch eine Menge von  $c_C = 46\ \mu\text{g}/\text{m}_N^3$  bestimmt.

Die Messung der Blindwerte an Dioxinen und Furanen erfolgte bei einer Temperatur von  $T = 25^\circ\text{C}$  bzw.  $T = 125^\circ\text{C}$  vor Beginn der Versuchskampagne sowie in verschiedenen Abständen während der Experimentierphase, um einen eventuell auftretenden Memoryeffekt zu identifizieren.

Ein Memoryeffekt konnte jedoch, wie auch anhand der in Tabelle 4-4 zusammengefassten Messwerte ersichtlich ist, nicht festgestellt werden. Die ersten beiden Messungen bei  $T = 25^\circ\text{C}$  und bei  $T = 125^\circ\text{C}$  fanden vor der Versuchskampagne statt. Der dritte Blindwert wurde direkt im Anschluss an die Experimente bestimmt.

Tabelle 4-4      Dioxin- bzw. Furangrundbelastung der Versuchsanlage AEOLA

Temperatur [°C]	$\Sigma$ PCDD [ng/m <sub>N</sub> <sup>3</sup> ]		$\Sigma$ PCDF [ng/m <sub>N</sub> <sup>3</sup> ]	
	Partikel- gebunden	gasförmig	Partikel- gebunden	gasförmig
25 (Luft)	0,034		0,008	
125	0,045		0,023	
125	0,002	0,022	0,010	0,017

#### 4.1.4. HALBTECHNISCHE VERSUCHSANLAGE TAMARA

Die halbtechnische Abfallverbrennungsanlage TAMARA, Testanlage zur Müllverbrennung, Abgasreinigung, Rückstandsverwertung und Abwasserbehandlung, des Institutes für Technische Chemie des Forschungszentrum Karlsruhe besitzt die wesentlichen Komponenten einer Großanlage [MERZ und VOGG, 1989; TAMARA-HOMEPAGE]:

- Feuerraum mit Rostfeuerung
- Gewebefilter
- Zweistufige Rauchgaswäsche
- Adsorber

Zu Versuchszwecken kann die Feuerraumgeometrie durch den Einbau verschiedener Zwischenböden so verändert werden, dass die Verbrennungsluft im Gleich- oder Gegenstrom zum Abfall strömt. Bei einer Länge des Rostes von  $L = 3,2$  m und einer Einteilung in 4 Zonen beträgt die Verweilzeit des Abfalls pro Zone  $\Delta t = 10-20$  min.

Das heiße Rauchgas wird zur Erzeugung von Sattdampf benutzt. Im Anschluss an den Kessel erfolgt eine weitere Abkühlung des Rauchgases auf  $T \approx 180^\circ\text{C}$  um die Bildung von PCDD/F zu verringern. Zur Entstaubung des Rauchgases wird dieses durch einen, mit einer GORETEX-Membran beschichteten PTFE-Filter geleitet, dessen aktive Oberfläche  $A = 40$  m<sup>2</sup> beträgt. In dem sich anschließenden zweistufigen Wäscher werden saure Bestandteile, Quecksilber und SO<sub>2</sub> aus dem Rauchgas entfernt. Am Ende der Rauchgasreinigung befindet sich ein Festbettadsorber mit Kohle, der zur Abscheidung eventuell noch im Reingas befindlicher Schadstoffe dient.

Vorteilhaft an der TAMARA ist die Möglichkeit, an verschiedensten Stellen der Anlage Messungen durchzuführen. Zusätzlich können kontinuierlich verschiedene Betriebsparameter und Messwerte aufgenommen werden.

Bei einem Mülldurchsatz von  $\dot{m} = 200$  kg/h besitzt sie eine thermische Leistung von  $P_{\text{therm}} = 450$  kW, Abbildung 4-5.

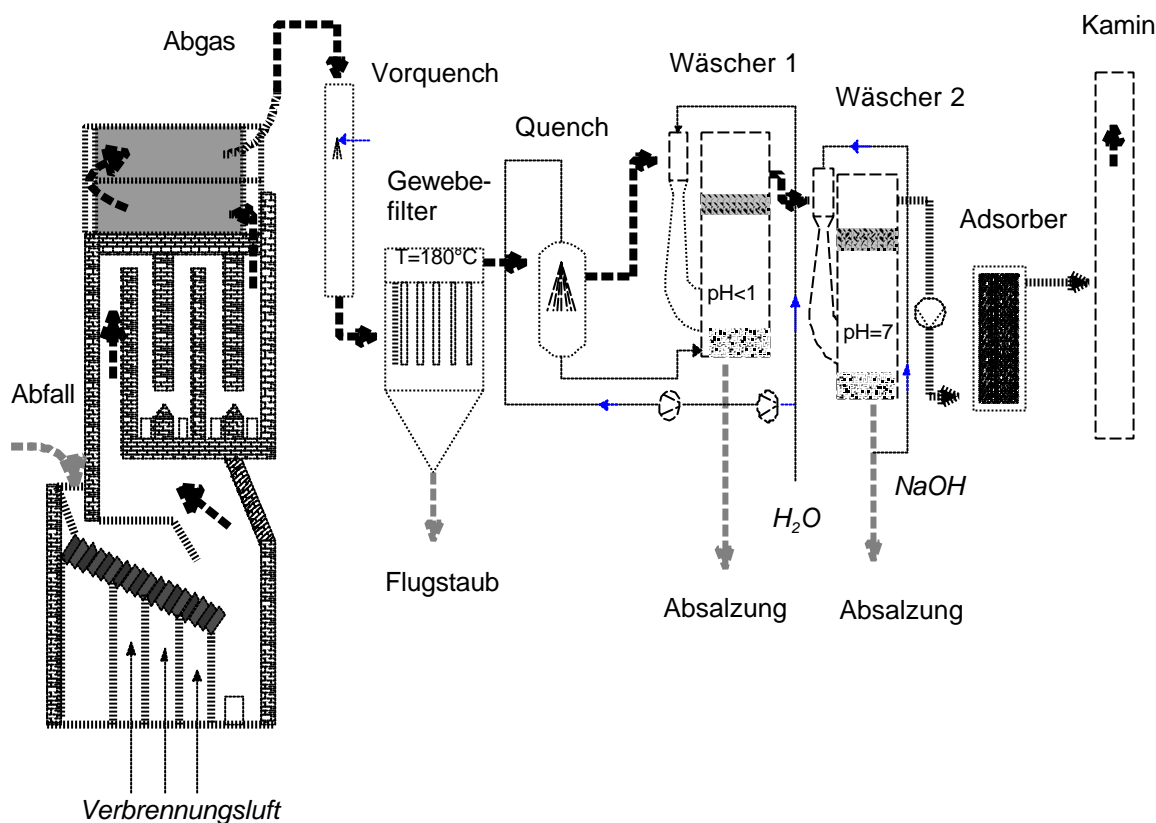


Abbildung 4-5 Fließbild der Müllverbrennungsanlage TAMARA

Durch den Einsatz von zerkleinertem und homogenisiertem Müll sowie die Ausnutzung einer langen Verweilzeit des Rauchgases und der Flugstäube bei hohen Temperaturen besitzt die TAMARA einen sehr guten Ausbrand. Der Kohlenstoffgehalt der Flugstäube liegt zwischen 0,1 und 0,3 Gew.-%. Bei einer Filterstaubkonzentration von circa  $\varrho_{\text{Staub}} = 500 \text{ mg/m}^3_{\text{N}}$  liegen mehr als 95 % der PCDD/F in der Gasphase vor [HUNSINGER et al., 1996], Tabelle 4-5.

Tabelle 4-5 Rauchgaszusammensetzung der Müllverbrennungsanlage TAMARA [HUNSINGER et al., 1997]

Rauchgaskomponente	Konzentration
CO	2 mg/m <sup>3</sup> <sub>N</sub>
O <sub>2</sub>	142 g/m <sup>3</sup> <sub>N</sub>
H <sub>2</sub> O	120 g/m <sup>3</sup> <sub>N</sub>
SO <sub>2</sub>	200 mg/m <sup>3</sup> <sub>N</sub>
HCl	800 mg/m <sup>3</sup> <sub>N</sub>
Flugstaub	300-500 mg/m <sup>3</sup> <sub>N</sub>
NO <sub>x</sub>	200 mg/m <sup>3</sup> <sub>N</sub>

#### 4.1.5. MÜLLVERBRENNUNGSANLAGE HKW MANNHEIM

In den vier Linien des Heizkraftwerkes Nord des MVV in Mannheim werden insgesamt 69 Tonnen Müll pro Stunde verbrannt. Der Wert teilt sich wie folgt auf:

- Feuerungslinie 1  $\dot{m}_{\text{Müll}} = 20 \text{ t/h}$
- Feuerungslinien 2 und 3  $\dot{m}_{\text{Müll}} = 12 \text{ t/h}$
- Feuerungslinie 4  $\dot{m}_{\text{Müll}} = 25 \text{ t/h}$

Der als Mittelstromfeuerung ausgeführte Feuerraum der Müll-Feuerungslinie 1 besitzt einen zweibahnigen Vorschubrost mit jeweils 5 Luftzonen. Je nach Müllqualität lässt sich die Primärluftverteilung auf die einzelnen Rostfelder verteilen sowie die Vorschubgeschwindigkeit der Roststäbe einstellen. Die Müllaufgabe erfolgt mittels eines stufenlos regelbaren Wanderrostes. Über einen Nassentschlacker wird die anfallende Schlacke mit Hilfe eines Förderkettenentschlacker ausgetragen. Eine Rückführung des Rostdurchfalles erfolgt nicht.

Nach der Verbrennung werden die heißen Rauchgase in einen dreizügigen Vertikalkessel geleitet, der bei Naturumlauf eine Leistung von  $\dot{m} = 50 \text{ t/h}$  erreicht. Mit Hilfe eines externen Verdampfers erzeugt der Kessel Dampf mit einem Nenndruck von  $p = 120 \text{ bar}$  bei einer Temperatur von  $T = 500^\circ\text{C}$ .

Im Anschluss an den Kessel wird das Rauchgas zunächst durch das Einsprühen des Abwassers aus der zweistufigen Nasswäsche weiter abgekühlt. Nach der Entstaubung in einem Elektrofilter folgt eine zweistufige Wäsche zur Reduktion der sauren Bestandteile des Rauchgases sowie des Schwefeldioxids. Im Anschluss daran wird die Menge der Stickoxide über eine katalytische Reduktion verringert. Am Ende der Rauchgasreinigung befindet sich ein AktivkoksfILTER für die Adsorption der organischen Schadstoffe und des Quecksilbers.

Eine schematische Darstellung des HKW Mannheim zeigt Abbildung 4-6.



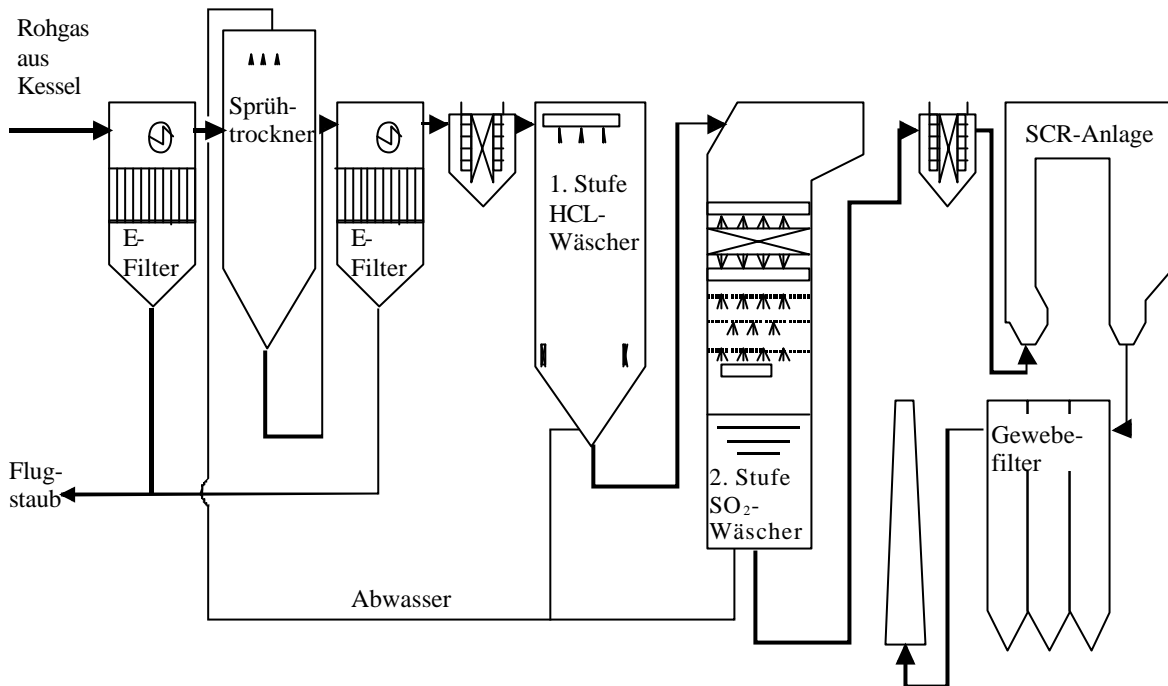


Abbildung 4-6 Fließbild der Rauchgasreinigung der MVA Mannheim

#### 4.1.6. MÜLLVERBRENNUNGSANLAGE STUTTGART-MÜNSTER

In der Abfallverbrennungsanlage in Stuttgart-Münster werden in drei Linien insgesamt 60 Tonnen Abfall pro Stunde verbrannt, wodurch ein Abgasvolumenstrom von  $\dot{V} = 450000 \text{ m}^3/\text{h}$  entsteht.

Nach dem Kessel wird das Rauchgas zunächst in einem Sprühtrockner abgekühlt und anschließend in einem Gewebefilter entstaubt. Im nachfolgenden zweistufigen Wäscher werden die sauren Bestandteile sowie das Schwefeldioxid aus dem Rauchgas entfernt. Die Entstickung erfolgt nach der Eindüsung von Ammoniak und einer erneuten Erwärmung in einem Regavo-Reaktor, Abbildung 4-7.

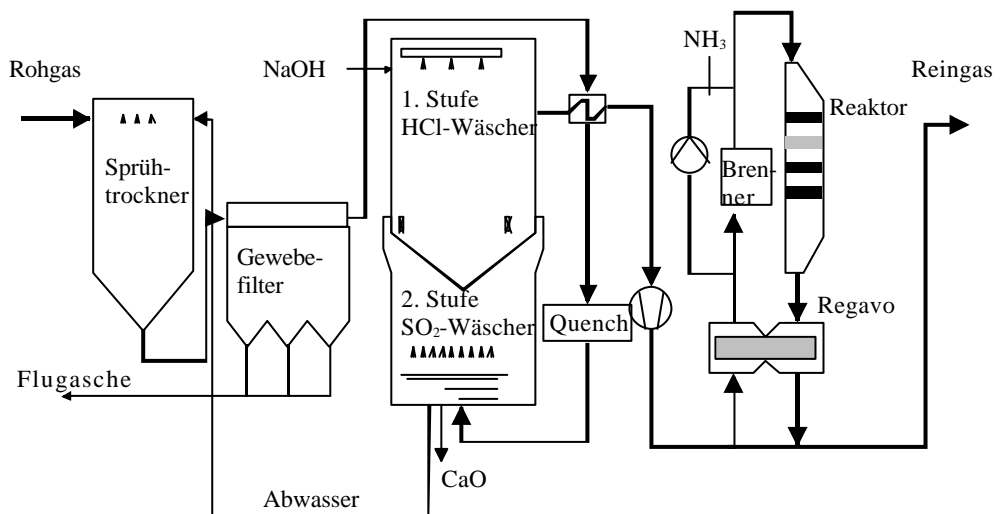
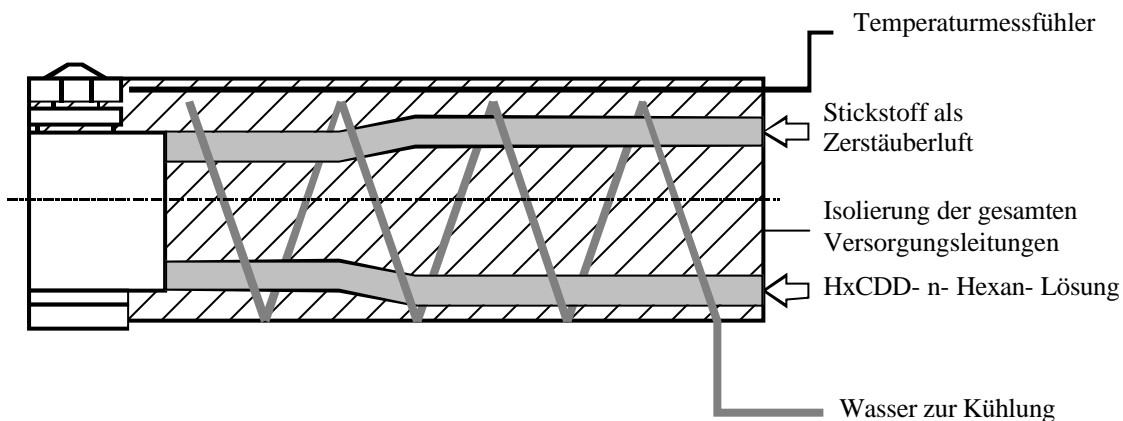


Abbildung 4-7 Fließbild der Rauchgasreinigung der MVA Stuttgart

## 4.2. DOSIEREINHEITEN

### 4.2.1. EINDOSIERUNG DES DIOXINS

Für die Eindosierung des 1,2,3,4,6,9-HxCDD wurde zunächst die als Feststoff vorliegende Verbindung in Hexan gelöst. Die üblicherweise verwendete HxCDD-n-Hexan-Lösung besaß eine Konzentration von  $c_{\text{Lösung}} = 500 \mu\text{g/l}$ . Die Lösung wurde über eine Zweistoffdüse mit Stickstoff als Zerstäubermedium in den Reaktor eingedüst, Abbildung 4-8. Bei einem Volumenstrom des Stickstoffs von  $\dot{V} = 200 \text{ l/min}$  und der HxCDD-Lösung von



$\dot{V} = 100 \text{ ml/min}$  betrug das Zerstäubungsverhältnis 2000:1.

Abbildung 4-8 Aufbauskinne der Zweistoffdüse zur Eindosierung des HxCDD

Um einen Transport der flüssigen Lösung bis zur Zweistoffdüse auch unter höheren Umgebungstemperaturen zu ermöglichen, wurden die Flüssigkeits- und Stickstoffzuleitung bis zur Zweistoffdüse mittels Wasser auf eine Temperatur von  $T = 25^\circ\text{C}$  gekühlt.

### 4.2.2. AEROSOLERZEUGUNG

Zur Erzeugung des Aerosols wurde der Flugstaub über einen Bürstendosierer in den Reaktor dispergiert. Bei einem Bürstendosierer, Abbildung 4-9, transportiert ein Transportkolben den sich im Vorratsbehälter befindlichen Flugstaub an eine rotierende Bürste. Ein über die obere Seite der Bürste geleitetes Trägergas nimmt den Flugstaub auf und befördert das so entstandene Aerosol in den Reaktor.

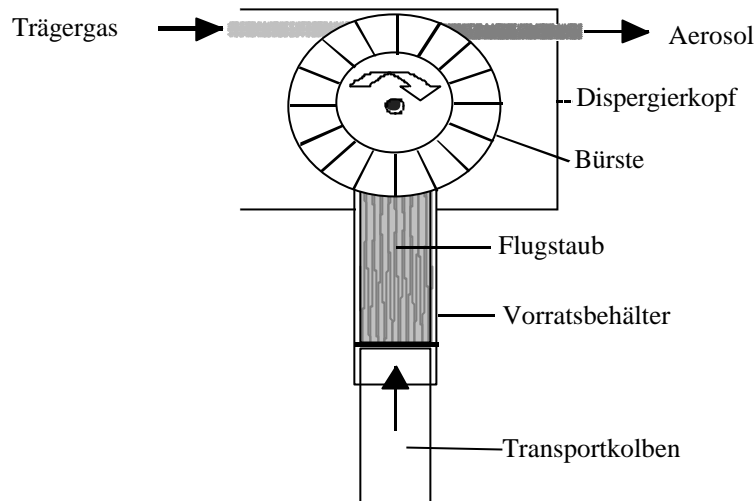


Abbildung 4-9 Funktionsskizze Bürstendosierer

Der geforderte Feststoffmassenstrom lässt sich über die Vorschubgeschwindigkeit des Transportkolbens einstellen. Mit der vorgegebenen Staubkonzentration im Reaktor von  $c_{\text{Staub}} = 100 \text{ mg/m}_N^3$  und einem Volumenstrom des Rauchgases von  $\dot{V} = 500 \text{ m}_N^3/\text{h}$  kann die für den jeweiligen Versuch einzustellende Vorschubgeschwindigkeit des Transportkolbens mit Hilfe der Gleichungen (4-1) bis (4-4) ermittelt werden.

Die Stopfdichte der verwendeten Flugstäube wurde vor jedem Versuch bestimmt und lag für den Flugstaub der MVA Mannheim bei  $\rho_s = 0,66 \pm 0,07 \text{ mg/mm}^3$ , der MVA Stuttgart bei  $\rho_s = 0,61 \pm 0,04 \text{ mg/mm}^3$  und für den TAMARA-Flugstaub bei  $\rho_s = 0,73 \pm 0,1 \text{ mg/mm}^3$ .

$$\dot{M} = A_{\text{Vorratsbehälter}} * w * \rho_s \quad (4-1)$$

$\dot{M}$	Massenstrom Staub
$A_{\text{Vorratsbehälter}}$	Querschnittsfläche des Vorratsbehälters des Bürstendosierers
$w$	Vorschubgeschwindigkeit des Transportkolbens
$\rho_s$	Stopfdichte Flugstaub

$$\rho_s = \frac{m_{\text{Staub}}}{A_{\text{Vorratsbehälter}} * H_{\text{Staub}}} \quad (4-2)$$

$m_{\text{Staub}}$	Masse Staub im Vorratsbehälter
$H_{\text{Staub}}$	Füllhöhe des Flugstaubes im Vorratsbehälter

$$c_{\text{Staub}} = \frac{\dot{M}}{\dot{V}_{\text{Rauchgas}}} \quad (4-3)$$

$c_{\text{Staub}}$  Staubkonzentration im Reaktor [ $\text{g}/\text{m}_N^3$ ]

$\dot{V}_{\text{Rauchgas}}$  Rauchgasvolumenstrom [ $\text{m}_N^3/\text{h}$ ]

Mit Gleichung (4-4) lässt sich die Vorschubgeschwindigkeit des Transportkolbens berechnen.

$$w = \frac{c_{\text{Staub}} * \dot{V}_{\text{Rauchgas}} * H_{\text{Staub}}}{m_{\text{Staub}}} \quad (4-4)$$

### 4.3. GASMESSTECHNIK

Zur Überprüfung der Dioxinkonzentration im Reaktor wurden zum einen der eingegebene Volumenstrom an HxCDD-n-Hexan-Lösung über den Massenverlust des Vorratsgefäßes und zum anderen der gasförmig vorliegende Gesamtkohlenstoffgehalt des Rauchgases, ermittelt über einen Flammenionisationsdetektor (FID), gemessen. Aufgrund der geringen Konzentration des HxCDD im Rauchgas,  $c_{\text{HxCDD}} = 100 \text{ ng}/\text{m}_N^3$ , konnte nur die Menge an Hexan im Rauchgas kontinuierlich bestimmt werden.

#### 4.3.1. ÜBERPRÜFUNG DER EINGEGEBENEN MENGE AN HXCDD ÜBER DEN MASSENVERLUST AN HXCDD-N-HEXAN-LÖSUNG

Für die einzelnen Experimente wurde die HxCDD-n-Hexan-Lösung jeweils frisch hergestellt und mittels GC-ECD, Kapitel 4.6.6., auf die tatsächliche Konzentration überprüft. Während der Experimente erfolgte in verschiedenen Zeitabständen eine Aufnahme des Gewichtsverlustes des Vorratsgefäßes. Über die Gleichungen (4-5) und (4-6) lässt sich so die in den Reaktor eindosierte Menge an HxCDD berechnen.

$$\dot{V}_{\text{Hexan}} = \frac{\dot{m}_{\text{Hexan}}}{\rho_{\text{Hexan}}} \quad (4-5)$$

$\dot{V}_{\text{Hexan}}$  Volumenstrom Hexan

$\dot{m}_{\text{Hexan}}$  Massenstrom Hexan

$\rho_{\text{Hexan}}$  Dichte Hexan

$$c_{\text{HxCDD}} = \frac{c_{\text{Lösung}} * \dot{V}_{\text{Hexan}}}{\dot{V}_{\text{Rauchgas}}} \quad (4-6)$$

$c_{\text{HxCDD}}$  Ausgangskonzentration an gasförmigem HxCDD im Reaktor

$c_{\text{Lösung}}$  Konzentration der HxCDD-n-Hexan-Lösung

$\dot{V}_{\text{Rauchgas}}$  Rauchgasvolumenstrom im Reaktor

#### 4.3.2. MESSUNG DES GASFÖRMIGEN GESAMTKOHLNSTOFFGEHALTES IM RAUCHGAS

Für die Bestimmung der Konzentration an HxCDD an der Stelle der Probenahme wurde der gasförmige Gesamtkohlenstoffgehalt des Rauchgases mittels eines FID (FID RS 55, Firma Ratfisch) kontinuierlich gemessen.

Das erhaltene Messsignal ist der Anzahl der Kohlenstoffatome im Messgasstrom proportional.

Das auf Propan geeichte Gerät besitzt einen Responsefaktor gegenüber dem Lösemittel Hexan von 0,98 [MITTEILUNG FIRMA RATFISCH]. Für das verwendete Rauchgas mit einem Sauerstoffgehalt von 7,6% beträgt die Sauerstoffquerempfindlichkeit 3,3 %. Dadurch zeigt das Gerät einen höheren Gehalt an gasförmigem Kohlenstoff an. Mit Hilfe der Gleichungen (4-7) bis (4-9) und der bekannten Konzentration der HxCDD-n-Hexan-Lösung kann die Menge an Dioxin im Reaktor berechnet werden.

$$X_{\text{korr}} = X - \left( X * \frac{3,3}{100} \right) \quad (4-7)$$

$X_{\text{korr}}$	auf die Sauerstoffquerempfindlichkeit des verwendeten FID korrigierte Messwertanzeige [ppm]
$X$	Messwertanzeige des FID [ppm]
0,033	für den verwendeten FID bestimmte Sauerstoffquerempfindlichkeit

$$\dot{n}_C = \frac{X_{\text{korr}} * (1,61 / 0,98) * \dot{V}_{\text{Rauchgas}}}{M} \quad (4-8)$$

$\dot{n}_C$	Molenstrom Kohlenstoff
$\dot{V}_{\text{Rauchgas}}$	Rauchgasvolumenstrom im Reaktor
$M$	Molmasse Kohlenstoff
1,61	Umrechnungsfaktor 1ppm Propan = 1,61 $\frac{\text{mgC}}{\text{m}^3}$
0,98	Responsefaktor Hexan, relativ zu Propan

$$\dot{V}_{\text{Hexan}} = \frac{\dot{n}_C * M_{\text{Hexan}}}{n_C * \rho_{\text{Hexan}}} \quad (4-9)$$

$\dot{V}_{\text{Hexan}}$	Volumenstrom Hexan
$M_{\text{Hexan}}$	Molmasse Hexan
$\rho_{\text{Hexan}}$	Dichte Hexan
$n_C$	Anzahl der Kohlenstoffatome im Hexan

Die Menge an HxCDD im Reaktor wurde analog Kapitel 4.3.1. aus dem Volumenstrom des Hexan und der bekannten Konzentration der Dioxin-n-Hexan-Lösung über Gleichung (4-6) berechnet.

## **4.4. PARTIKELMESSTECHNIK**

### **4.4.1. ERMITTLUNG DER PARTIKELKONZENTRATION DURCH FILTERBELEGUNG**

Zur Bestimmung der Partikelmassenkonzentration wurde dem Rauchgasvolumenstrom isokinetisch [VDI-RICHTLINIE 2066] ein Teilstrom entnommen und über einen PTFE-Filter zur Abtrennung des Flugstaubes geleitet. Aus dem bekannten Volumenstrom und der gewogenen Masse an Staub auf dem Filter lässt sich mit Hilfe von Gleichung (4-3) die im Reaktor vorherrschende Staubkonzentration bestimmen.

Um Kondensationseffekte auf dem Filter und in der Staubschicht zu vermeiden, wurde das Filtergehäuse über eine Mantelheizung auf die jeweilig vorherrschende Versuchstemperatur erwärmt. Die Filter, Firma Milipore, bestanden aus PTFE und besaßen einen Abscheidegrad von 99,9%.

### **4.4.2. ERMITTLUNG DER PARTIKELKONZENTRATION UND DER PARTIKELGRÖßEN-VERTEILUNG MITTELS VERSCHIEDENER MESSVERFAHREN**

Die Partikelkonzentration sowie die Partikelgrößenverteilung der Flugstäube wurde über folgende Messmethoden bestimmt:

- |  |                       |
|--|-----------------------|
| - Impaktor (Anderson Mark III)             | Messbereich 0,5-20µm  |
| - Rasterelektronenmikroskopie (REM)        | Messbereich > 0,25µm  |
| - Streulichtmessverfahren (PCS, Fa Pallas) | Messbereich 0,3-20µm  |
| - Mobilitätsanalysator (SMPS, Fa TSI)      | Messbereich 0,1-0,8µm |

Für die Ermittlung der Partikelgröße nutzen die einzelnen Verfahren unterschiedliche Partikeleigenschaften aus und liefern damit verschiedene Partikelgrößenverteilungen, die sich ineinander überführen lassen.

## Impaktor

Zur Auftrennung eines Partikelkollektivs in verschiedene Größenklassen nutzt das Prinzip der Impaktion die Trägheit verschieden schwerer Partikel aus. Jede einzelne Stufe eines Impaktors besteht aus einer Düse und einer mit einem Filter belegten Prallplatte, Abbildung 4-10.

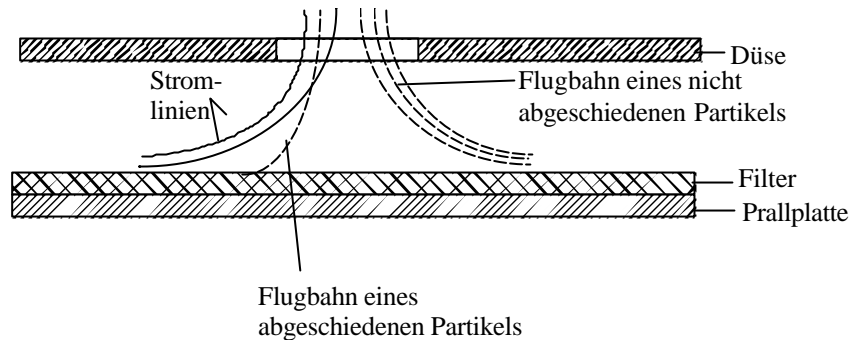


Abbildung 4-10 Prinzip der Impaktion von Partikeln [VDI-RICHTLINIE 2066]

Der isokinetisch aus dem Rauchgasvolumenstrom entnommene Teilstrom wird über die einzelnen Impaktorstufen geleitet. Durch die Verengung des freien Strömungsraumes an einer Düse lösen sich Partikel aufgrund ihrer Trägheit aus dem Partikelkollektiv. Da sie der Strömungsgeschwindigkeit des Gases nicht mehr folgen können, prallen sie auf den Filter und lagern sich dort ab. Mit der Verkleinerung der Düsen in Richtung der Durchströmung des Impaktors erhöht sich die Strömungsgeschwindigkeit des Gases und immer kleinere Partikel prallen auf den Filter. Im Anschluss an die letzte Platte befindet sich ein Backup-Filter, auf dem alle Partikel mit einem Durchmesser kleiner dem Grenzdurchmesser der letzten Stufe abgeschieden werden. Abbildungen 4-11 zeigt den Aufbau eines Impaktors.

Während der Messung der Partikelgrößenverteilung mit Hilfe des Impaktors können Fehler aufgrund von Verfrachtungen einzelner Partikel auf die nächste Impaktorstufe auftreten, die durch Überladung und Veränderung der Strömungsverhältnisse im Impaktor hervorgerufen werden.

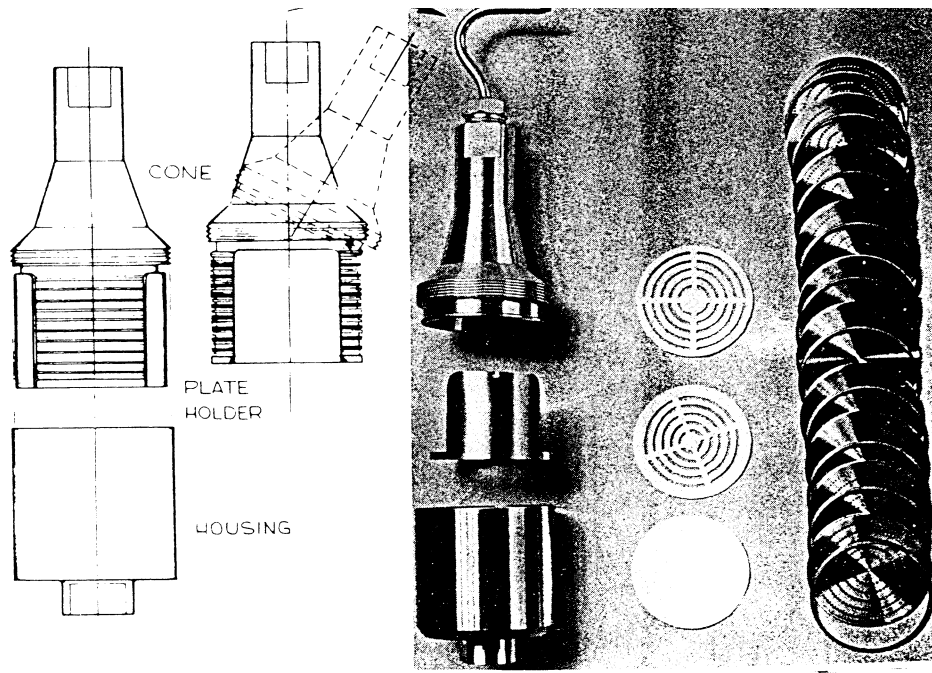


Abbildung 4-11 Impaktor [RIEDIGER, 1974]

Der verwendete Anderson-Kaskadenimpaktor, Marc 3 der Firma Anderson Samplers Inc., besitzt acht Stufen und eine Abschlussfilterhalterung. In diesem Modell befinden sich die Düsen für die jeweilige Stufe in der vorgeschalteten Prallplatte. Die maximale Staubbeladung des gesamten Impaktors beträgt  $m_{\text{Staub}} = 70 \text{ mg}$ . Als Filtermaterial auf den einzelnen Stufen sowie für den Backup-Filter wurden Glasfaserfilter verwendet.

Je nach Durchströmungsgeschwindigkeit des Impaktors werden auf den verschiedenen Stufen unterschiedlich große Partikel abgeschieden. Die Abhängigkeit des Partikeldurchmessers vom Volumenstrom für den verwendeten Impaktor ist in Abbildung 4-12 dargestellt.



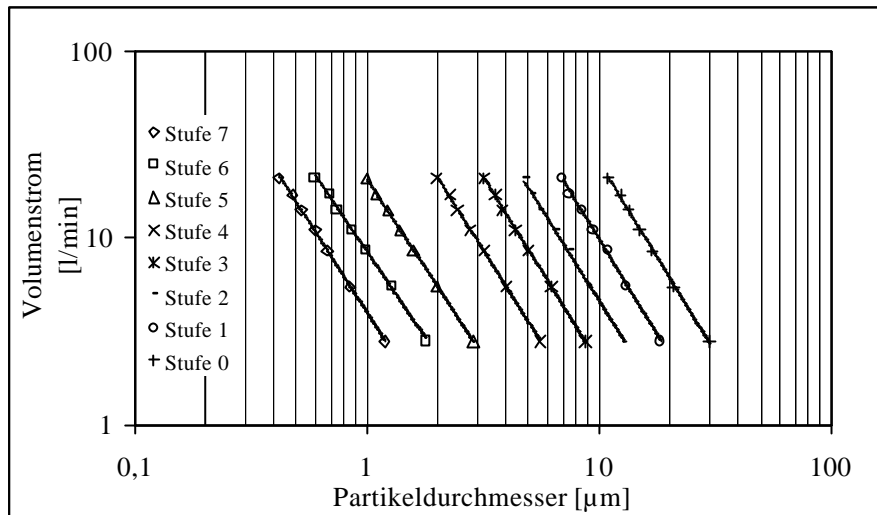


Abbildung 4-12 Abhängigkeit des Partikeldurchmessers der auf den einzelnen Stufen abgeschiedenen Partikel vom Volumenstrom [ANDERSON SAMPLER INCORPERATED]

Mit Hilfe von Gleichung (4-10) lässt sich aus der empfohlenen Anströmgeschwindigkeit von  $w_{\text{Probenstrom}} = 5\text{-}10 \text{ cm/s}$  der einzustellende Volumenstrom berechnen.

$$\dot{V} = \frac{w_{\text{Probenstrom}} * d_{\text{Filter}}^2 * \pi}{4} \quad (4-10)$$

- $\dot{V}$  resultierende Volumenstrom durch den Impaktor
- $w_{\text{Probenstrom}}$  empfohlene Anströmgeschwindigkeit
- $d_{\text{Filter}}$  Durchmesser des angeströmten Filters (67mm)

Damit liegt der empfohlene Volumenstrom zwischen  $\dot{V} = 11 \text{ l/min}$  und  $\dot{V} = 21 \text{ l/min}$ .

Für den verwendeten Volumenstrom von  $\dot{V} = 14 \text{ l/min}$  beträgt die Anströmgeschwindigkeit  $w_{\text{Probenstrom}} = 6,4 \text{ cm/s}$ . Der daraus resultierende Messbereich des Impaktors lag bei einer Partikelgröße zwischen  $\phi = 13,4 \text{ µm}$  auf der Stufe 0 und  $\phi = 0,52 \text{ µm}$  auf der Stufe 7. Auf dem Filter der Abschlussplatte, Backup-Filter, wurden damit alle Partikel mit einem Durchmesser  $d_p = < 0,52 \text{ µm}$  abgeschieden.

### Rasterelektronenmikroskopie

Die Ermittlung der Partikelgröße über die Rasterelektronenmikroskopie erfolgt anhand der Auswertung der *Länge* des Partikels. Nur in dem Fall, dass es sich bei einer Partikel um eine Kugel handelt, kann diese Länge mit dem Partikeldurchmesser gleichgesetzt werden. Durch das Abtasten mit Lichtstrahlen misst das Gerät den statistischen Durchmesser für die automatische Bildauswertung, Abbildung 4-13.

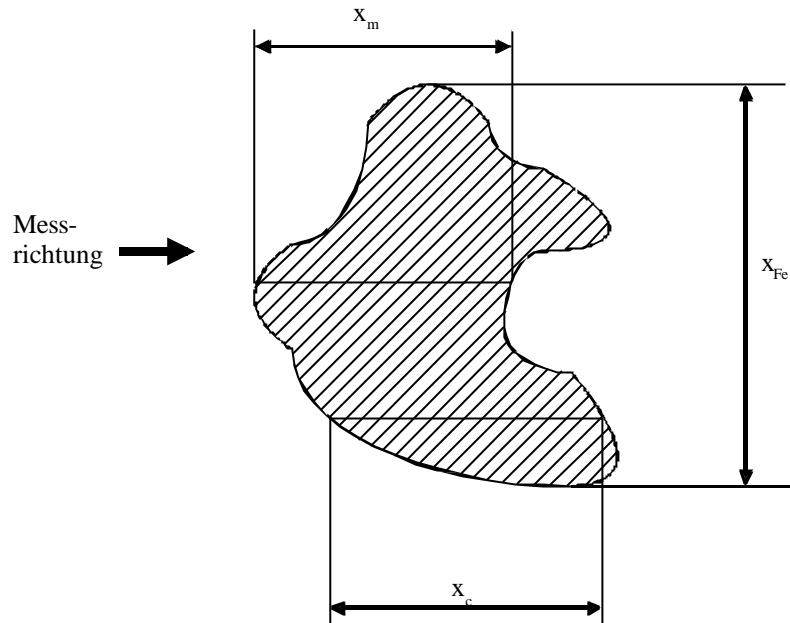


Abbildung 4-13 Statistischer Durchmesser

- $x_F$  (Ferret-Durchmesser) Der Abstand zwischen zwei parallelen Tangenten an der Umrisslinie des Partikels
- $x_c$  Längste Sehne in Messrichtung
- $x_m$  (Martin-Durchmesser) Länge der Sehne, welche die parallel zur Messrichtung erscheinende Projektionsfläche halbiert

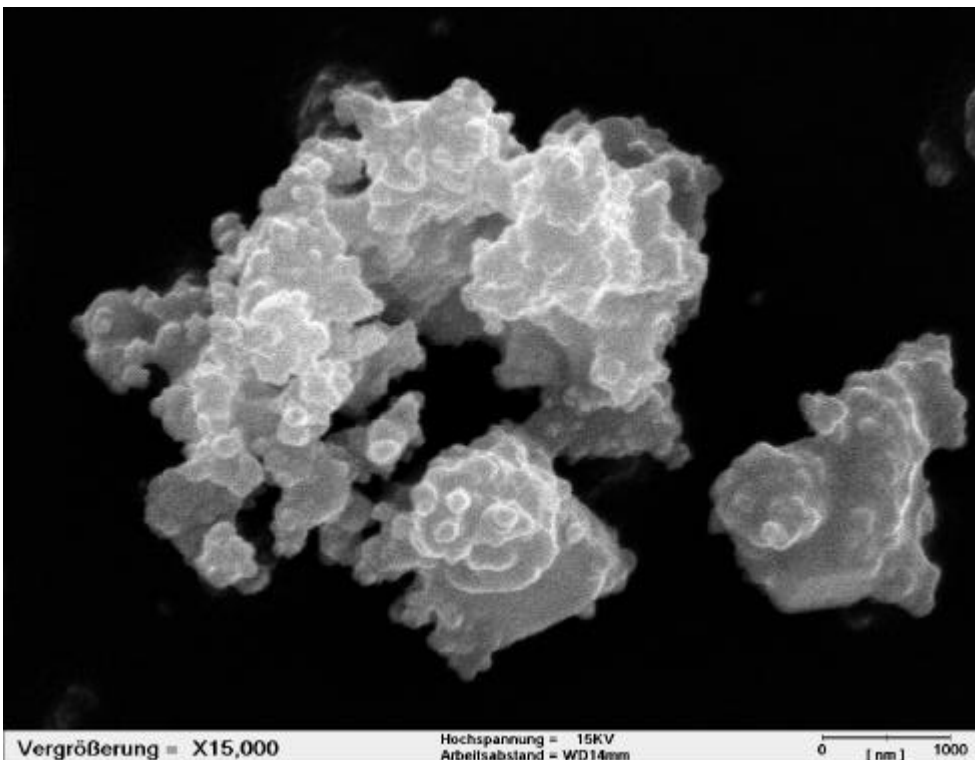


Abbildung 4-14 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Partikelkollektivs des TAMARA-Flugstaubes

Der Nachteil bei der Bestimmung des statistischen Durchmessers liegt darin, dass ein und dasselbe Partikel in den verschiedenen Raumrichtungen unterschiedliche Messwerte liefern kann.

Mit der Rasterelektronenmikroskopie können Partikel mit einer Größe von  $d_p = 0,25 \mu\text{m}$  bis  $d_p = 100 \mu\text{m}$  gemessen werden.

Streulichtmessverfahren [BRÖßMANN, 1966; BORHO, 1970; UMHAUER, 1975; RAASCH und UMHAUER, 1977]

Bei der Bestimmung der Partikelgrößenverteilung mit dem verwendeten Streulichtmessgerät werden die Streulichtimpulse gemessen, die ein Partikel beim Durchfliegen eines kleinen, rein optisch abgegrenzten Messvolumens erzeugt. Die optische Abgrenzung des Messvolumens ist notwendig, um eine Veränderung der Partikelgrößenverteilung durch eine Strömungsänderung zu vermeiden.

Das Streulichtmessverfahren zählt zu den indirekten optischen Verfahren, da es die Partikel nicht direkt abbildet. Bei der Durchströmung des Gases durch das Messvolumen wird das sich ansonsten geradlinig ausbreitende Licht an den Partikeln gestreut. Mit Hilfe der Stärke und der Anzahl der entstehenden Streulichtimpulse lassen sich Aussagen über die Größe und die Anzahl der Partikel im Messvolumen treffen. Der Messbereich des eingesetzten Streulichtmessgerätes PCS 2000, Firma Pallas, liegt zwischen  $d_p = 0,3 \mu\text{m}$  und  $d_p = 20 \mu\text{m}$ .

Für die Proben wurde aus dem Hauptstrom ein Teilstrom isokinetisch über eine Sonde mit einem Durchmesser von  $d_{\text{Sonde}} = 8 \text{ mm}$  entnommen.

Auswirkungen auf das Messergebnis des Streulichtmessgerätes können durch folgende Effekte auftreten:

- Randzoneneffekt
- Koinzidenzfehler
- Einfluss des Brechungsindex des zu untersuchenden Stoffes
- Einfluss der Partikelform

Durch die rein optische Abgrenzung des Messvolumens können Partikel, die sich genau auf dem Rand befinden, nicht vollständig beleuchtet werden und ergeben somit kleinere Leuchtimpulse. Die dabei auftretende Messungenauigkeit ist von der Partikelgröße abhängig und liegt zwischen 3%, Partikeldurchmesser  $d_p = 1 \mu\text{m}$ , und 30%, Partikeldurchmesser  $d_p = 10 \mu\text{m}$  [BORHO, 1970]. Zur Vermeidung des Randzoneneffekts besitzt das PCS 2000

zwei unterschiedliche Photomultiplier, die jeweils ein verschieden großes Messvolumen betrachten, Abbildung 4-15.

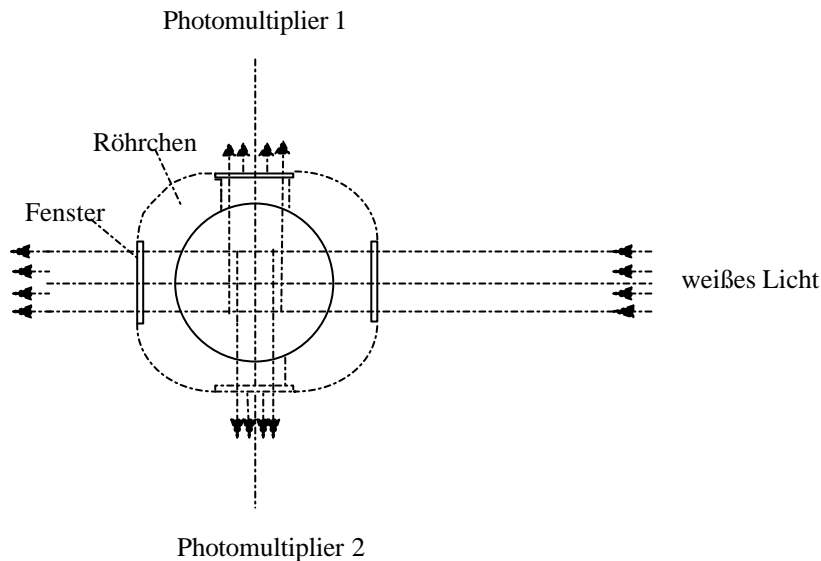


Abbildung 4-15 Querschnitt durch ein Messvolumen des PCS 2000

Mit zunehmender Partikelkonzentration steigt die Wahrscheinlichkeit, dass sich im Messvolumen mehr als ein Partikel befindet. Der durch den Aufenthalt von zwei oder mehr Partikeln hervorgerufene Koinzidenzfehler kann nur durch eine Verkleinerung des Messvolumens minimiert werden.

RAASCH und UMHAUER (1994) geben folgende Gleichung (4-11) für die obere Grenze der Partikelkonzentration an:

$$c_{N,\max} = 0,1/ V_M \quad (4-11)$$

$c_{N,\max}$  maximale Partikelanzahlkonzentration  
 $V_M$  Messvolumen

Für ein quaderförmiges Messvolumen mit einer Kantenlänge von  $L = 100 \mu\text{m}$  beträgt die maximale Anzahlkonzentration  $N = 10^5$  Partikel pro Kubikzentimeter Luft. Der dadurch entstehende Koinzidenzfehler von maximal 10% hat eine vernachlässigbar kleine Auswirkung auf die gemessene Partikelgrößenverteilung.

Während der Experimente lag die gemessene Anzahlkonzentration üblicherweise zwischen  $N = 10^3$  und  $10^4$  Partikel pro Kubikzentimeter Luft.

Der Einfluss des Brechungsindex kann vernachlässigt werden, da die Brechungsindizes der für die Kalibrierung benutzen Latex-Suspension mit 1,58 und des Flugstaubes mit ca. 1,55 [HARYANTO, 1998] annähernd gleich sind.

Ebenfalls vernachlässigbar ist der aufgrund einer unregelmäßigen Partikelform auftretende Fehler, da die Flugstaubpartikel nahezu kugelförmig sind, Kapitel 5.1.3.

Mobilitätsanalysator

Das Messprinzip des Mobilitätsanalysators beruht auf der Bestimmung der Geschwindigkeit eines durch die Anlagerung von Gasionen geladenen Teilchens im elektrischen Feld. Dabei besteht eine indirekte Proportionalität zwischen der Geschwindigkeit und dem Partikeldurchmesser, Gleichung 4-12.

$$w_p = \frac{E * N * e * C_u}{3 * \mu * \pi * d_p} \quad (4-12)$$

- $w_p$  Partikelgeschwindigkeit
- $E$  elektrische Feldstärke
- $N$  Anzahl der Elementarladungen pro Partikel
- $e$  Elementarladung ( $e = 1,602 * 10^{-19}$  As)
- $C_u$  Cuningham-Korrekturfaktor
- $\mu$  dynamische Viskosität
- $d_p$  Partikeldurchmesser

Das kombinierte Messsystem des Mobilitätsanalysators setzt sich aus einem elektrostatischen Klassierer, Abbildung 4-16, und einem Kondensationskernzähler, Abbildung 4-17, zusammen. Intern ist dem Klassierer ein Impaktor vorgeschaltet, in welchem alle Partikel mit einem Durchmesser  $d_p = > 0,8 \mu\text{m}$  abgeschieden werden. Aufgrund ihrer Größe lassen sich diese Partikel nicht mehr ionisieren und würden somit das Messergebnis verfälschen.

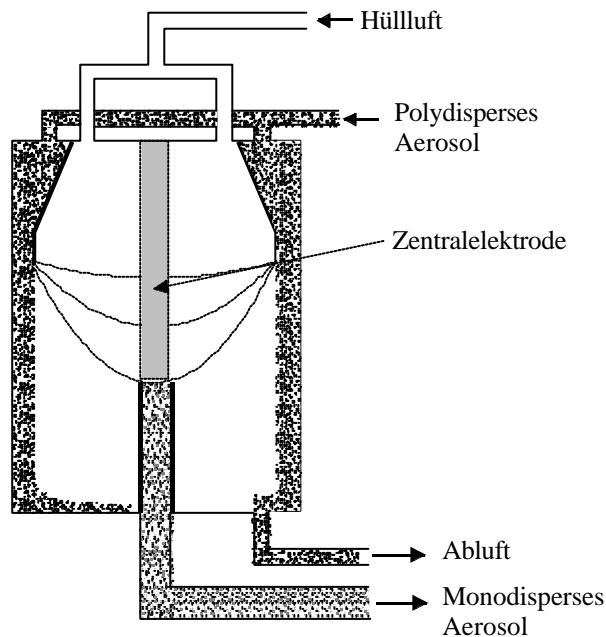


Abbildung 4-16 Klassierer des Mobilitätsanalysators

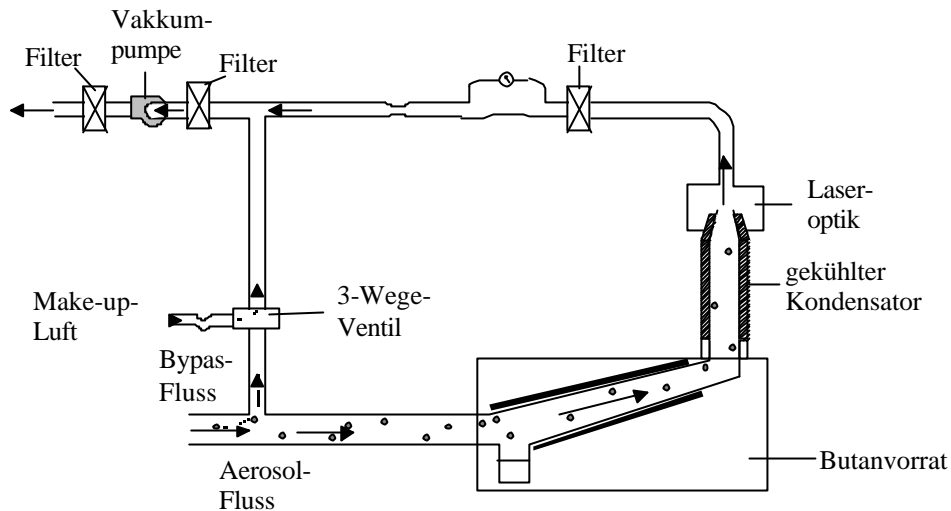


Abbildung 4-17 Kondensationskernzähler Mobilitätsanalysator

Der verwendete Mobilitätsanalysator, Model 3934C-3, Firma TSI, besitzt einen Messbereich von  $d_p = 13 \text{ nm}$  bis  $d_p = 800 \text{ nm}$  und wurde nur unter Laborbedingungen eingesetzt.

#### 4.4.3. DARSTELLUNG DER GEMESSENEN PARTIKELGRÖßENVERTEILUNGEN

Partikelgrößenverteilungen können über die Verteilungssumme  $Q_r(d_p)$ , Gleichung (4-13), oder die Verteilungsdichte  $q_r(d_p)$  dargestellt werden. Hierbei gibt die Verteilungssumme die auf die Gesamtmenge bezogene, d.h. normierte Menge aller Teilchen mit einem Äquivalenzdurchmesser  $d_p \leq x_p$  an [LESCHONSKI et al., 1974].

$$Q_r(d_p) = \frac{\text{Menge aller Partikel mit } d_p \leq x_p}{\text{Gesamtmenge aller Partikel}} \quad (4-13)$$

$d_p$  Äquivalenzdurchmesser

$x_p$  maximaler Durchmesser

Durch die Normierung der Verteilungssumme kann diese nur Werte zwischen Null und eins annehmen. In Abbildung 4-18 ist der Zusammenhang zwischen der Verteilungssumme und dem Äquivalenzdurchmesser  $d_p$  dargestellt.

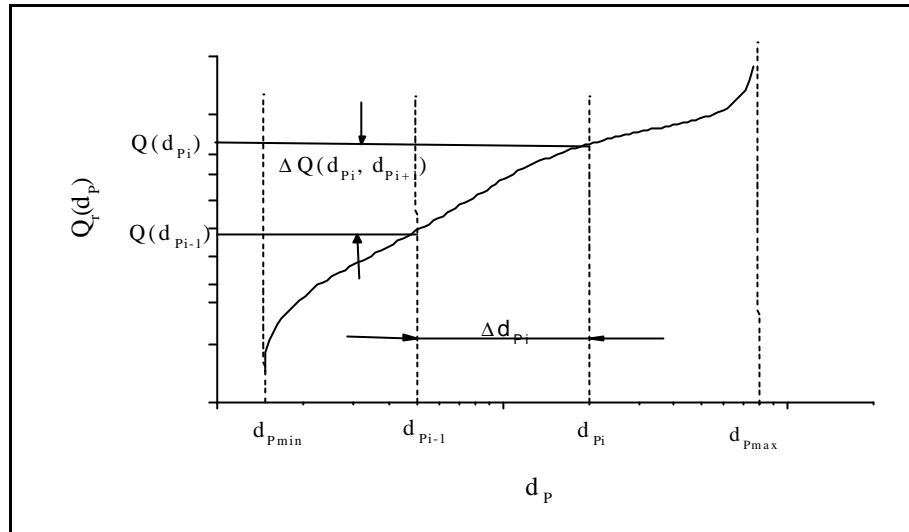


Abbildung 4-18 Verteilungssummenkurve  $Q_r(d_p)$

Die Verteilungsdichte  $q_r(d_p)$ , Gleichung (4-14), gibt den auf die Intervallbreite  $\Delta d_p$  bezogenen Anteil der Gesamtmenge in einem bestimmten Größenintervall an.

$$q_r(\overline{d_{P_i}}) = \frac{\text{Mengenanteil zwischen } d_{P_i} \text{ und } d_{P_{i+1}}}{\text{Intervallbreite } d_{P_i} - d_{P_{i+1}}} \quad (4-14)$$

$\overline{d_{P_i}}$  Partikelgröße in der Mitte des Intervalls  $\Delta d_{P_i} = (d_{P_{i+1}} - d_{P_i})$

$d_{P_i}; d_{P_{i+1}}$  Partikeldurchmesser

Der mittlere Partikeldurchmesser  $\overline{d_{P_i}}$  wird nach Gleichung (4-15) bestimmt.

$$\overline{d_{P_i}} = \frac{1}{2}(d_{P_i} + d_{P_{i+1}}) \quad (4-15)$$

Abkürzungen analog Gleichung (4-14)

Bei einer stetigen, differenzierbaren Funktion für  $Q_r(d_p)$  erhält man die Verteilungsdichtekurve durch die Ableitung der Funktion  $Q_r(d_p)$  nach dem Partikeldurchmesser, Gleichung (4-16).

$$q_r(d_p) = \frac{dQ_r(d_p)}{dd_p} \quad (4-16)$$

$q_r(d_p)$  Verteilungsdichtefunktion

$Q_r(d_p)$  Verteilungssumme

$d_p$  Partikeldurchmesser [ $\mu\text{m}$ ]

In Abbildung 4-19 ist die Verteilungsdichtefunktion dargestellt. Aufgrund der Beziehung (4-16) entspricht die Fläche unter der Kurve zwischen  $d_{p_i}$  und  $d_{p_{i+1}}$  dem im Intervall  $dd_p$  enthaltenen Mengenanteil  $dQ_r(d_{p_i}, d_{p_{i+1}})$ .

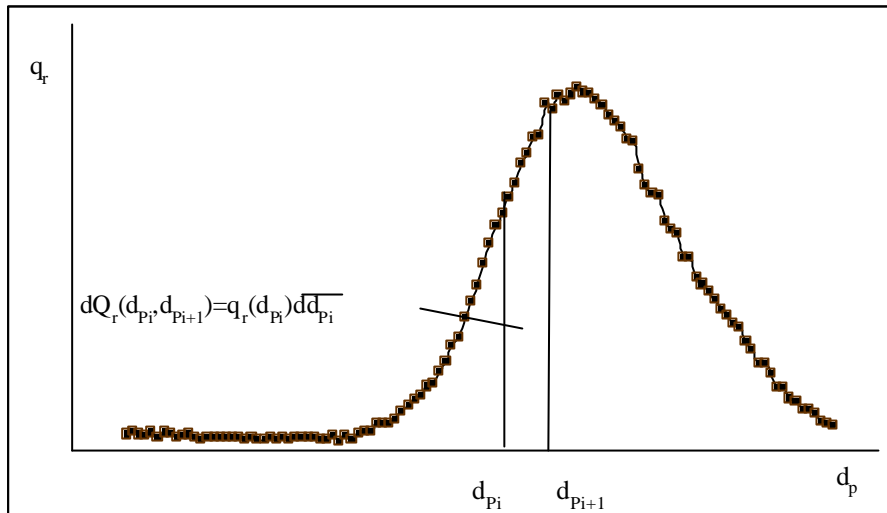


Abbildung 4-19 Verteilungsdichtefunktion  $q_r(d_p)$

Mit Hilfe der verschiedenen Messtechniken kann die Partikelgrößenverteilung über unterschiedliche Partikeleigenschaften bestimmt werden, Tabelle 4-6

Tabelle 4-6 Mengenart, Index und Messverfahren zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung über verschiedene Partikeleigenschaften

Mengenart	Index	Messverfahren
Anzahl	0	Zählen
Länge	1	Zählen
Fläche	2	Extinktionsmessung
Masse, Volumen	3	Wiegen

Über das zur Partikelgrößenanalyse verwendete Messverfahren ist die Mengenart, in der eine Partikelgrößenverteilung ermittelt wird, festgelegt. Eine Umrechnung ist nur dann möglich, wenn man den Mengenbeitrag eines einzelnen Partikels einer ganzzahligen Potenz der Partikelgröße proportional setzen kann [LÖFFLER und RAASCH, 1992].

$$V_P \sim d_p^3 \tag{4-17}$$

$V_P$  Partikelvolumen



Gleichung (4-18) zeigt die Umrechnung einer beliebigen  $q_r(d_p)$ -Verteilung in eine ebenfalls beliebige  $q_e(d_p)$ -Verteilung.

$$q_r(d_p) = \frac{d_p^{r-e} * q_e(d_p)}{M_{r-e,e}} \quad (4-18)$$

$q_r(d_p)$  Verteilungsdichtefunktion für die Mengengart r

$q_e(d_p)$  Verteilungsdichtefunktion für die Mengengart e

r,e Mengengarten (z.B. r=3 für Volumenverteilung)

$d_p$  Partikeldurchmesser

M vollständiges r-tes Moment der  $q_e$ -Verteilung

$$M_{r-e,e} = \sum_i \overline{d_{p_i}}^3 * q_e(\overline{d_{p_i}}) * \Delta d_{p_i}$$

Für die vorliegenden Messungen wurde die mit Hilfe des Impaktors bestimmte Massenverteilung  $q_3(d_p)$  in eine Anzahlverteilung umgewandelt, Gleichung (4-19).

$$q_0(\overline{d_{p_i}}) = \frac{\overline{d_{p_i}}^{-3} * q_3(\overline{d_{p_i}})}{M_{-3,3}} \quad (4-19)$$

$q_0(\overline{d_{p_i}})$  Anzahlverteilungsdichtefunktion

$q_3(\overline{d_{p_i}})$  Volumenverteilungsdichtefunktion

$M_{-3,3}$  vollständiges 3. Moment der  $q_3(\overline{d_{p_i}})$ -Verteilung

$$M_{-3,3} = \sum_i \overline{d_{p_i}}^{-3} q_3(\overline{d_{p_i}}) \Delta d_{p_i}$$

In vielen Fällen lässt sich eine empirisch ermittelte Verteilungsdichtekurve über eine mathematische Funktion approximieren. Nach LESCHONSKI (1994) können die meisten Verteilungskurven für Flugstäube mit Hilfe einer logarithmischen Normalverteilung beschrieben werden, die sich aus der Gaußschen Normalverteilung ergibt, Gleichung (4-20).

$$f(d_p) = \frac{N}{\sqrt{2 * \pi * \ln \sigma_g}} * \exp \left[ -\frac{1}{2} * \left( \frac{\ln d_p / d_g}{\ln \sigma_g} \right)^2 \right] \quad (4-20)$$

N Gesamtpartikelanzahl

$\sigma_g$  geometrische Standardabweichung

$d_p$  Partikeldurchmesser

$d_g$  Modalwert

Abbildung 4-20 zeigt eine mit dem SMPS gemessene Partikelgrößenverteilung des in eine Laboranlage redispergierten Flugstaubes der TAMARA.

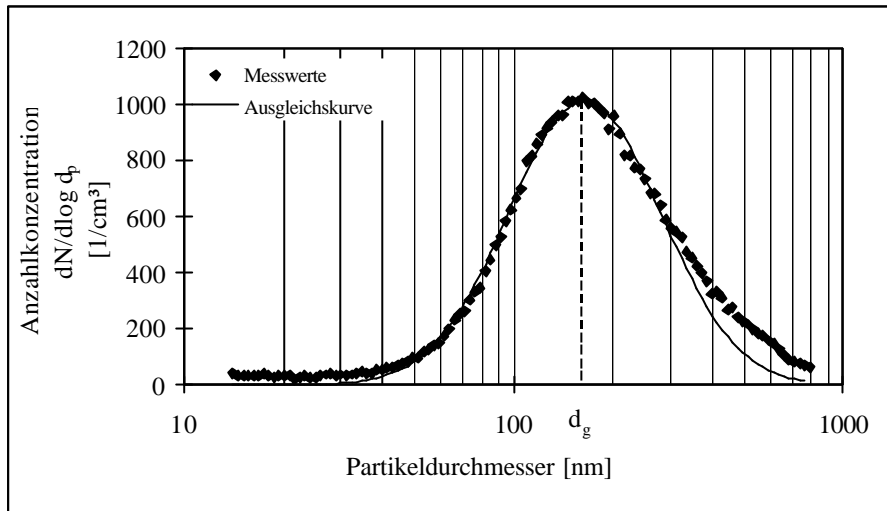


Abbildung 4-20 Gemessene Partikelgrößenverteilung mit log-Normalverteilung als Kurvenanpassung

Abbildung 4-21 zeigt die Häufigkeitssummenverteilung zur in Abbildung 4-16 dargestellten Partikelgrößenverteilung des Flugstaubes der TAMARA.

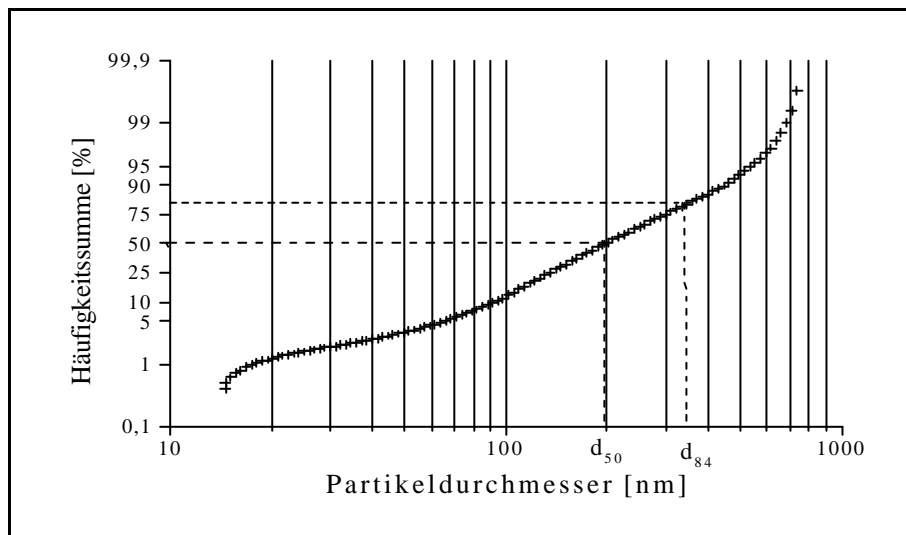


Abbildung 4-21 Häufigkeitssummenverteilung der Anzahlverteilung

Eine Beschreibung der Partikelgrößenverteilung ist über die in Tabelle 4-7 zusammengefassten Kenngrößen möglich.

Tabelle 4-7 Kenngrößen der Partikelgrößenverteilung und deren Beschreibung

Kenngröße	Beschreibung
Modalwert $d_g$	Durchmesser mit der größten Partikelanzahl in der log-Normalverteilung, Abbildung 4-20
Medianwert $d_{50}$	Durchmesser, bei dem die Summenverteilung 50% beträgt, Abbildung 4-21
Geometrische Standardabweichung $\sigma_g$ $\sigma_g = d_{84}/d_{50}$	Maß für die Steigung der Gerade in der Häufigkeitssummendarstellung, Abbildung 4-21

In einer Partikelgrößenverteilung, die sich mittels einer logarithmischen Normalverteilung beschreiben lässt, entspricht der Medianwert  $d_{50}$  dem Modalwert  $d_g$ .

Die aus den Messungen zur Partikelgrößenverteilung der Flugstäube ermittelten Daten werden für die Berechnung der für die Adsorption der Dioxine auf den Flugstaub zur Verfügung stehenden Oberfläche benötigt.

## 4.5. PROBENAHRME

Für die Messung von PCDD/F in Rauchgasen wurden verschiedene Probenahmeverfahren [WAGEL et al., 1989; WILLIAMS, 1992; MARKLUND et al., 1992; VDI-RICHTLINIE 3499] entwickelt, die den besonderen Anforderungen, wie z. B. der Verhinderung der Neubildung von Dioxinen und Furanen durch De-Novo-Synthese, der Artefaktbildung während der Probenahme sowie eine mögliche Kontamination durch Fremdstoffe, entsprechen. Durch eine Standardisierung der Dioxinprobenahme nach EU-Standard EN 1948 stellten BRÖKER et al. (1998) folgende Mindestanforderungen an das System:

- Mindestrückhalteeffektivität des Filters für Prüfaerosole mit einem Modalwert der Häufigkeitsverteilung bei  $d_g = 0,3 \mu\text{m}$  von 99,5%
- Mindestadsorptionseffektivität der Adsorptionsstufe für gasförmige PCDD/F von 90%
- Bestimmung eines Kontrollblindwertes vor jeder Messung
- Maximale Probenahmedauer  $t = 8\text{h}$
- Dichtigkeitsprüfung vor jeder Probenahme
- Isokinetische Probenahme nach ISO 9096
- Wiederfindungsraten der Probenahmestandards von mindestens 50%

### 4.5.1. PCDD/F-PROBENAHRME MITTELS GLASPROBENAHRMESONDE

Speziell für die Experimente an der Technikumsanlage AEOLA wurde ein Probenahmesystem entwickelt, mit dem gleichzeitig die partikelgebundenen und die gasförmig vorliegenden PCDD/F gemessen werden können. Die vollständig aus Glas bestehende Apparatur, Abbildung 4-22, setzt sich aus der im Reaktor befindlichen Sonde, dem Filtergehäuse mit dem aufliegenden Filter und einer Adsorberkartusche mit XAD-Harz zusammen. Um Kondensationseffekte zu unterdrücken bzw. Adsorptions- oder Desorptionswechselwirkungen zwischen dem Dioxin und der Glasoberfläche zu vermeiden, wird das gesamte Probenahmesystem auf die jeweilige Versuchstemperatur thermostatisiert.

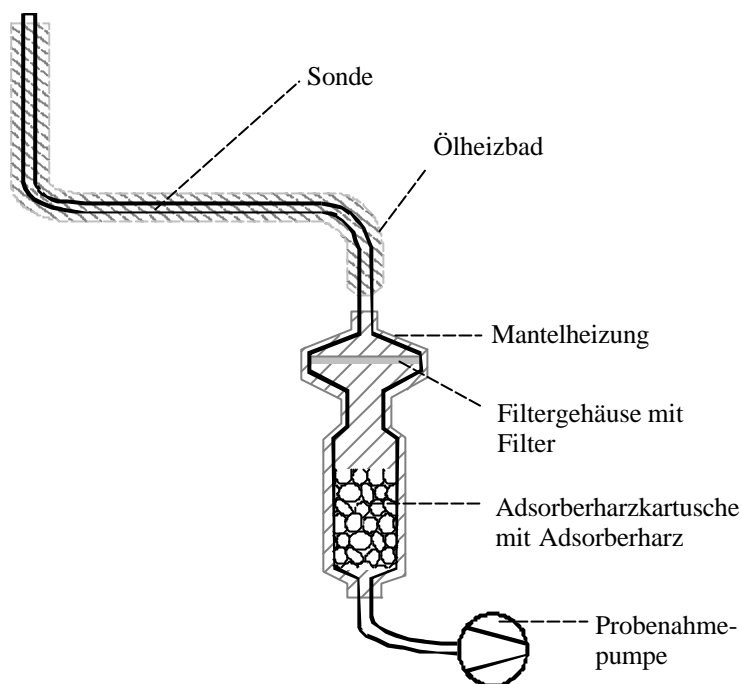


Abbildung 4-22 Schema der Glasprobennahmesonde zur Probenahme der PCDD/F an der Technikumsanlage

Unter Berücksichtigung der Strömungsverhältnisse im Reaktor wurde isokinetisch [VDI-RICHTLINIE 2066] ein Teilvolumenstrom von  $\dot{V} = 288 \text{ l}_N/\text{h}$  aus dem Rauchgas entnommen.

Alle mit dem Probegas in Berührung kommenden Oberflächen bestanden aus Glas, da für dieses Material keine Wechselwirkungen mit den zu bestimmenden Komponenten bekannt sind.

Zur Abscheidung der partikelgebundenen Dioxine werden Filter aus Glas- bzw. Quarzfasern und PTFE empfohlen, da diese eine geringe Neigung zur Artefaktbildung [KAUPP und UMLAUF, 1992; HPPELEIN et al., 1993; UMLAUF und KAUPP, 1993] aufweisen. Als Artefakte werden zufällige Fehler bezeichnet, die während der Messungen zur Verfälschung des Ergebnisses führen. Für die Experimente wurden Glasfaserfilter mit einem anorganischen Binder (Schleicher Schüll, Nr. 9 Trenngrad 99,9%) bzw. Quarzfaserverfilter (Firma Whatman, Trenngrad 99,9%) verwendet. Über eine zweifache Extraktion mit Toluol und Dichlormethan sowie einer anschließenden Trocknung bei  $270^\circ\text{C}$  sollten eventuelle Verunreinigungen beseitigt und der Eigenkohlenstoffgehalt der Filter vermindert werden, Tabelle 4-8.

Tabelle 4-8 Kohlenstoffgehalte der verwendeten Filtermaterialien<sup>1)</sup>

Filtermaterial	Kohlenstoffgehalt [mg/g]
Glasfaserfilter GF 9	0,5 ± 0,1
Quarzfaserfilter QF 9	0,3 ± 0,3

Als Adsorptionsmittel für die gasförmigen Dioxine wurde Amberlit®XAD-16 [JAY und STIEGLITZ, 1995; EICHBERGER, 1995] verwendet, das eine spezifische Oberfläche von  $A_S = 800 \text{ m}^2/\text{g}$  bei einer Korngröße von  $d = 0,3\text{-}0,5 \text{ mm}$  besitzt. XAD-16 weist eine Porenweite von  $\phi_{\text{oren}} = 3\text{-}70 \text{ nm}$  und eine mittlere Porengröße von  $\phi_{\text{oren}} = 10 \text{ nm}$  auf. Für die Experimente wurde das XAD wie folgt vorbereitet:

- Waschen mit bidestilliertem Wasser, Azeton und Toluol
- Soxhletextraktion über je 24h mit Toluol und Dichlormethan
- Trocknung bei einer Wasserbadtemperatur von  $T = 70^\circ\text{C}$  und einem Vakuum von  $p = 50 \text{ mbar}$

Bei der Verwendung von Glasfaserfiltern zur Abtrennung der partikelgebundenen Dioxine konnten keine reproduzierbaren Ergebnisse für den gasförmigen Anteil des Referenzdioxins erzielt werden, weshalb Filterartefakte nicht ausgeschlossen werden konnten.

Filterartefakte können aufgrund verschiedener physikalischer und chemischer Prozesse [JANSSEN et al., 1992] auftreten:

- Adsorption org. Substanzen auf dem Filtermaterial
- Absorption org. Substanzen in das Filtermaterial
- Desorption org. Substanzen vom Flugstaub in die Gasphase
- Adsorption aus der Gasphase in das Festbett

Chemische Prozesse können bei den vorliegenden Experimenten als eine mögliche Ursache der Filterartefakte ausgeschlossen werden, da eine Neubildung von Dioxinen über eine De-Novo-Synthese [VOGG und STIEGLITZ, 1986; STIEGLITZ und VOGG, 1987; STIEGLITZ et al., 1989] Temperaturen oberhalb von  $T = 200^\circ\text{C}$  benötigt, die Experimente aber in einem Bereich zwischen  $T = 25^\circ\text{C}$  und  $T = 200^\circ\text{C}$  durchgeführt wurden.

<sup>1)</sup> Coulometrische Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes

Nachweislich besser reproduzierbare Ergebnisse der Messung des gasförmig vorliegenden Anteils des Dioxins wurden mit hinter Quarzfaserfiltern geschaltetes Adsorberharz erreicht, siehe Kapitel 5.2.

#### **4.5.2. PROBENAHRME MIT IMPAKTOR**

Als ein weiteres Probenahmeverfahren für partikelförmige Stoffe wurde ein Impaktor [MARKLUND et al., 1992; KAUPP et al., 1994; KAUPP und MCLACHLAN, 1999] mit einem nachgeschaltetem Adsorbens eingesetzt.

Gegenüber der herkömmlichen Filterprobenahme besitzt der Impaktor zwei Vorteile:

- größenfraktionelle Trennung der Partikel
- berührungslose Abscheidung auf dem Filtermaterial

Die berührungslose Abscheidung der Partikel auf den Glasfaserfiltern der einzelnen Stufe verringert die Gefahr der Filterartefaktbildung. Dadurch, dass die Partikel nach der Impaktion nur noch für einen sehr geringen Zeitraum mit dem durchströmenden Gas in Kontakt treten, können Sekundärreaktionen zwischen den an den Partikeln absorbierten und den gasförmig vorliegenden Dioxinen ausgeschlossen werden.

## 4.6. DIE ANALYSE DER PCDD/F

### 4.6.1. ANALYSE DES ANLAGENHINTERGRUNDES AN PCDD/F

Die Analyse der Dioxine und Furane wurde nach zwei verschiedenen Analysenverfahren durchgeführt. Die Bestimmung der Menge und der Verteilung der einzelnen Isomere des Anlagenhintergrundes sowie der Grundbelastung der verwendeten Flugstäube an Dioxin und Furan erfolgte nach folgender Vorschrift: [JAY und STIEGLITZ, 1995; JIMÉNEZ-LEAL, 1998]:

- Extraktion der Proben über Hochdruckextraktion
- Zugabe einer Dioxin-Standardlösung mit  $^{13}\text{C}$ -markierten Verbindungen als interner Standard
- Einrotieren der Extrakte bis auf 1 ml
- Clean-up der Proben über eine schwefelsaure Silizumdioxid- und eine Aluminiumoxidsäule
- Identifizierung und Quantifizierung mittels GC/MS

Eine Überprüfung dieser Methode fand durch die Analyse verschiedener Kalkstein-Flugasche-Gemische statt, in denen die Konzentration des Flugstaubes zwischen 2% und 100% betrug. In Abbildung 4-23 ist die gemessene Menge an PCDD/F als Funktion der Flugstaubmenge dargestellt.

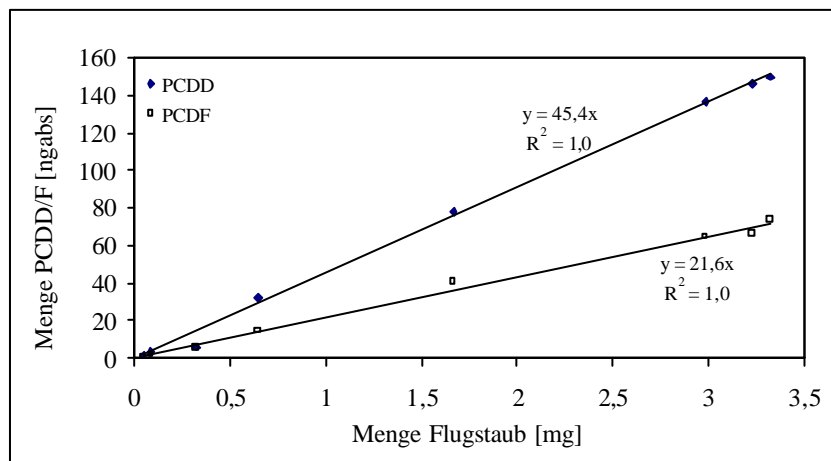


Abbildung 4-23 Reproduzierbarkeit der mittels GC-HRMS durchgeführten PCDD/F-Analyse



Die Reproduzierbarkeit der Analysen ist in Abbildung 4-23 als Bestimmtheitsmaß der Trendlinien dargestellt. Das Bestimmtheitsmaß  $R$  gibt den Grad der Übereinstimmung zwischen den geschätzten Werten für eine Trendlinie und den tatsächlichen Daten an. Die Verlässlichkeit einer Trendlinie ist am größten wenn  $R^2 = 1$  ist, oder nahe 1 liegt, Gleichung (4-21).

$$R^2 = 1 - \frac{\sum (x_i - \bar{x}_i)^2}{(\sum x_i^2) - \frac{(\sum x_i)^2}{n}} \quad (4-21)$$

$R$	Bestimmtheitsmaß
$x_i$	Messwert
$\bar{x}_i$	Mittelwert aller Messwerte

Bei einer guten Reproduzierbarkeit der einzelnen Analysen sollte die Menge an PCDD/F linear mit der Menge des Flugstaubes ansteigen. Sowohl für die Analysen der PCDD, als auch für die Messungen der PCDF besitzt das Quadrat des Bestimmtheitsmaßes  $R$  einen Wert von eins. Damit liegen sehr gut reproduzierbare Analysen vor.

Aus der Geradensteigung kann die Beladung des Flugstaubes mit PCDD ( $m_p = 45,4 \text{ ng/g}$ ) und PCDF ( $m_p = 21,6 \text{ ng/g}$ ) bestimmt werden. Sowohl für die PCDD als auch für die PCDF liegt die Unsicherheitsbreite über die gesamte Menge an Flugstaub zwischen 10% und 20% und damit in dem in der Literatur beschriebenen Bereich [EITZER und HITES, 1989; SMOLKA, 1996].

#### 4.6.2. ANALYSENVORSCHRIFT ZUR ERMITTLUNG DER MENGEN DES REFERENZ-DIOXINS

Abbildung 4-24 zeigt das Fließbild der in der VDI-RICHTLINIE (1990) standardisierten Analysenvorschrift. Für die verwendeten Proben konnten der Aufreinigungsschritt und die anschließende Quantifizierung vereinfacht werden. Auf die Gründe wird in Kapitel 4.6.5. näher eingegangen.

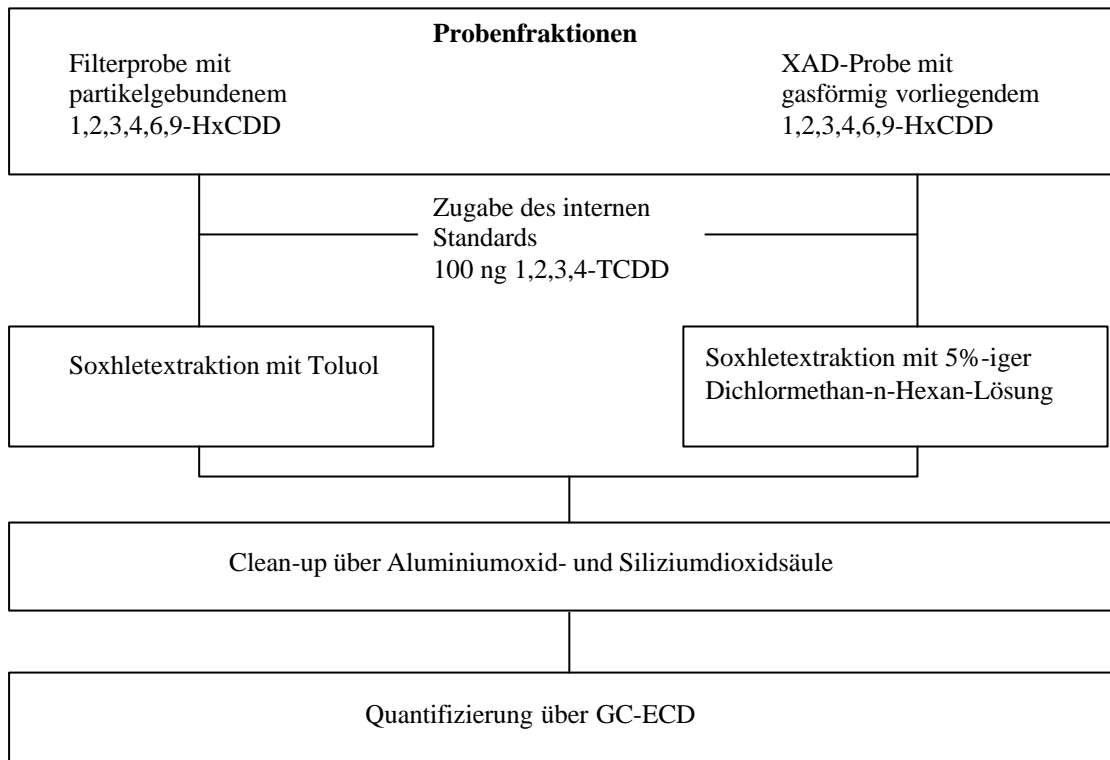


Abbildung 4-24 Allgemeines Fließbild der Dioxinanalytik

Für die Analyse wurden die Proben aus den Experimenten in zwei Fraktionen geteilt:

1. Filter mit partikelgebundenem HxCDD
2. Adsorberharz mit den gasförmig vorliegenden HxCDD

Nach Zugabe eines internen Standards, 1,2,3,4-Tetrachlordibenzo-p-dioxin, zur Ermittlung der Wiederfindung während der Analyse erfolgte eine 24-stündige Soxhletextraktion der Filter mit Toluol und des Adsorberharzes mit einer 5%-igen Lösung aus Dichlormethan in n-Hexan. Anschließend wurden die Lösungen bis auf circa einen Milliliter eingengt. Die Aufreinigung der Proben fand durch eine Filtration über zwei hintereinander geschaltete Miniatursäulen, die mit Siliziumdioxid bzw. neutralem Aluminiumoxidgefüllt waren. Vor der Identifikation und Quantifizierung des Dioxins über GC-ECD wurden die Proben auf einem Milliliter eingengt.

#### 4.6.3. INTERNER STANDARD

Zur Überprüfung des Substanzverlustes während der Extraktion, des Clean-up und der anschließenden Quantifizierung im GC-ECD wurden  $m = 100$  ng des 1,2,3,4-TCDD als interner Standard verwendet, da es ähnliche chemische und physikalische Eigenschaften wie das 1,2,3,4,6,9-HxCDD besitzt. Das unterschiedliche Verhalten des TCDD und des HxCDD während der Analyse wurde über Korrekturfaktoren, siehe Kapitel 4.6.8., berücksichtigt, die

in getrennten Versuchen sowohl für das staubbelegte Filtermaterial, als auch für das XAD ermittelt wurden.

#### 4.6.4. EXTRAKTION DES FILTER- UND ADSORPTIONSMATERIALS

Zur Entwicklung der vereinfachten Analysenvorschrift standen zwei verschiedene Extraktionsverfahren für das Filtermaterial zur Auswahl:

- Soxhletextraktion
- Ultraschallbehandlung

Für den Test der verschiedenen Verfahren wurden die Filter mit jeweils  $m = 100$  ng 1,2,3,4,6,9-HxCDD und  $m = 100$  ng 1,2,3,4-TCDD belegt und anschließend über  $t = 24$ h mit Toluol, Soxhletextraktion, bzw. 3 X 10 min mit jeweils  $V = 10$  ml Toluol, Ultraschall-extraktion, behandelt. Die Ergebnisse der eigenen Messungen, Tabelle 4-9 und 4-10, liegen im Rahmen der in verschiedenen Untersuchungen [KOOKE et al., 1981; FINCKE et al., 1989; JIMENEZ und GONZALES, 1990; BALL und DÜWEL, 1996] angegebenen Wiederfindungsraten für den TCDD-Standard von 65-105% .

Tabelle 4-9 Vergleich verschiedener Extraktionsverfahren für flugstaubbelegte Filter, n= Anzahl der durchgeführten Experimente

Kongener	Wiederfindungsrate [%]	
	Soxhletextraktion n = 8	Ultraschallextraktion n = 6
1,2,3,4,6,9-HxCDD	69 ± 14	76 ± 18
1,2,3,4-TCDD	102 ± 7	86 ± 11

Tabelle 4-10 Wiederfindungsraten der verwendeten Dioxine für die Soxhletextraktion des XAD; n= Anzahl der durchgeführten Experimente

Kongener	Wiederfindungsrate Soxhletextraktion n = 6 [%]
1,2,3,4,6,9-HxCDD	88 ± 33
1,2,3,4-TCDD	87 ± 25

Neben der Wiederfindungsrate bzw. der Reproduzierbarkeit der Messungen ist das Handling der Probenmatrizes im Labor als ein zweites Auswahlkriterium anzusehen, weshalb die Proben mittels Soxhletextraktion behandelt wurden.

Nach der Extraktion wurden die Probenextrakte bis auf ein Volumen von 1 ml eingengt.

#### **4.6.5. SÄULENCHROMATOGRAPHISCHE REINIGUNG DER PROBEN**

An die Extraktion schließt sich als nächster Schritt die Matrixabtrennung und Aufreinigung der Proben (Clean-up) an. Das grundsätzliche Ziel des Clean-up besteht in der Abtrennung der zu analysierenden Dioxine von den in der Probe enthaltenen Störsubstanzen.

Für die flüssigchromatographische Trennung in der Dioxinanalytik wird zur Abtrennung von unpolaren halogenierten Aromaten, wie z. B. PCB, PCBz, PCN und höherchlorierte PCDE, von Schwefel und PAH sowie polaren Verunreinigungen, wie z.B. Nitro- und Ketoaromaten neutrales, basisches oder saures Aluminiumoxid als stationäre Phase [BUSER, 1975; RAPPE et al., 1985; HAGENMAIER et al., 1986] verwendet. Die Abtrennung polarer Verunreinigungen und Lipide erfolgt an Kieselgel mit verschiedenen Aktivierungsstufen oder an mit Schwefelsäure, Natronlauge oder Silbernitrat modifiziertem SiO<sub>2</sub> [LAMPARSKI und NESTRICK, 1979; SMITH et al., 1984]. Höhermolekulare Verbindungen, wie z.B. Huminsäuren, können auch über eine Gelpermeationschromatographie [HAGENMAIER et al., 1987] entfernt werden.

In Abbildung 4-25 ist ein Beispiel für das Clean-up einer aus einem beladenen Filter und einem Feststoffadsorbens bestehenden Abgasprobe aus einer Abfallverbrennungsanlage wiedergegeben.

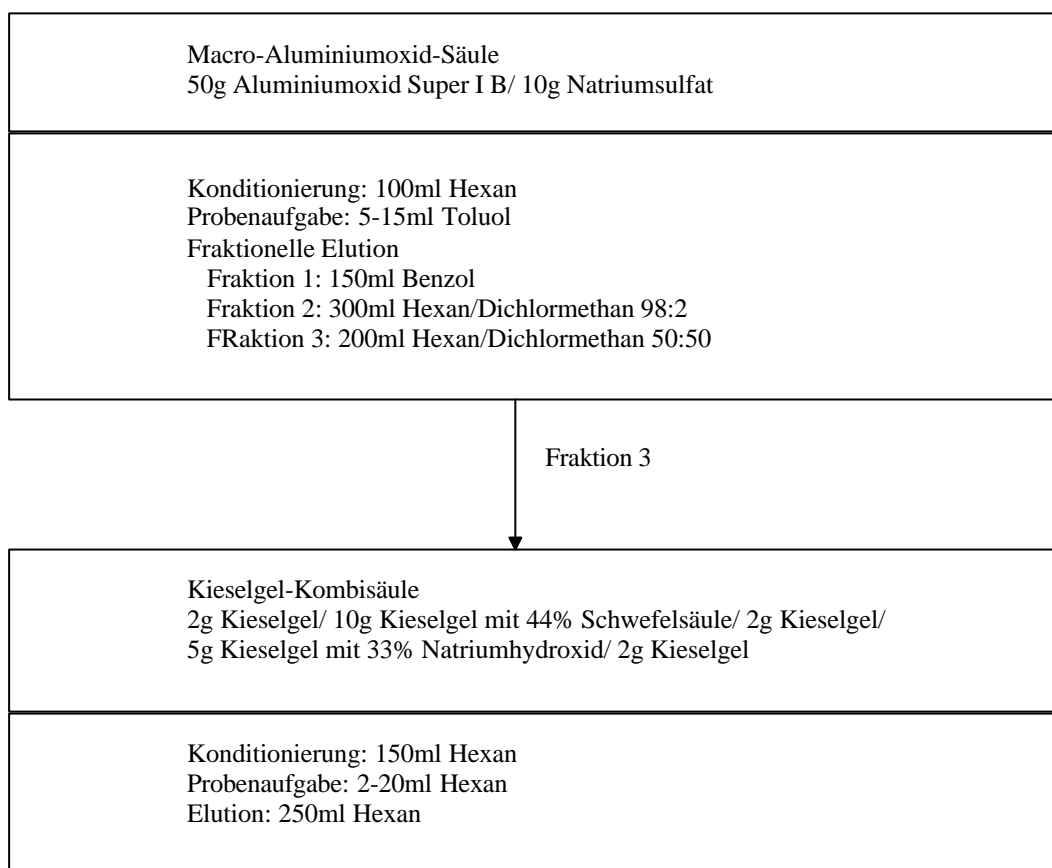


Abbildung 4-25 Beispiel für das Clean-up einer Abgasprobe aus einer Abfallverbrennungsanlage, bestehend aus einem beladenen Filter und Feststoffadsorbens

Aus folgenden Gründen ist eine Vereinfachung der nach VDI-RICHTLINIE 3499 (1990) standardisierten Analysenvorschrift möglich:

- Durchführung der Analyse der Proben auf zwei bekannte PCDD: 1,2,3,4-TCDD als interner Standard und 1,2,3,4,6,9- HxCDD als Referenzdioxin
- Begrenzung des Konzentrationsbereiches des internen Standards
- Gegenüber vorhandener organischer Störsubstanzen hoher Konzentrationsbereich
- Konzentration des Referenzdioxins um Faktor 100 höher als der Anlagenhintergrund, bzw. um Faktor 5 höher als die Grundbelastung der verwendeten Flugstäube
- Keine selektive Auftrennung der Proben in verschiedene Isomere

Als stationäre Phasen dienen Miniaturssäulen (Sep-Pac, Firma Waters mit jeweils 0,5 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bzw.  $\text{SiO}_2$ ). Durch die Verringerung der Menge an Aluminiumoxid, von  $m = 60$  g auf  $m = 0,5$  g, bzw. Siliziumdioxid, von  $m = 21$  g auf  $m = 0,5$  g, konnte eine Verkürzung der Elutionsdauer erreicht werden. Allerdings ist, aufgrund des im Gegensatz zur geringen Oberfläche der stationären Phase hohen Überschusses an Lösemittel, keine isomeren-spezifische Trennung möglich.

Über die Säulen werden aus den Proben nur die polaren Verschmutzungen abfiltriert.

Die Aufreinigung der Proben fand wie folgt statt:

Aluminiumdioxidsäule: Konditionierung mit V = 20 ml n-Hexan  
 Probenaufgabe in V = 10 ml n-Hexan  
 Elution mit V = 25 ml 5 %-er Lösung aus Dichlormethan  
 in n-Hexan

Siliziumdioxidsäule: Konditionierung mit 25 ml n-Hexan  
 Probenaufgabe in 10 ml Toluol  
 Elution mit 25 ml n-Hexan

Die Wiederfindungsraten für beide Chromatographieschritte sind in Tabelle 4-11 zusammengefasst.

Tabelle 4-11 Wiederfindungsgraten für die Aufreinigung der Proben über die Siliziumdioxid- und Aluminiumoxidsäule

Kongener	Wiederfindungsrate [%]	
	SiO <sub>2</sub> -Säule n = 6	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Säule n = 10
1,2,3,4-TCDD	88 ± 16	90 ± 15
1,2,3,4,6,9-HxCDD	80 ± 15	76 ± 17

Im Rahmen der Messungenauigkeit können die Mengen der über beide Säulen eluierten Standards als gleich angesehen werden und liegen in dem akzeptablen Rahmen der Ausbeuten zwischen 70% und 110% [BALLSCHMITER, 1996].

#### 4.6.6. GASCHROMATOGRAPHISCHE QUANTIFIZIERUNG DER PCDD/F MITTELS GC-ECD

Eine Auftrennung der Substanzklassen in einzelne Isomere bzw. die Trennung der zugegebenen Standards von auftretenden Störverbindungen erfolgte mittels hochauflösender Gaschromatographie (GC) mit einer sich anschließenden Quantifizierung und Identifikation über einen Elektroneneinfangdetektor (ECD). Auf die hohe Selektivität eines massenspektrometrischen Detektors konnte im vorliegenden Fall verzichtet werden, da nur die Menge der zwei bekannten Kongenere bestimmt werden sollte.

Geräteparameter:

GC/ECD: Trace GC 2000 (Firma ThermoQuest)  
 Autosampler: AS 2000 (Firma ThermoQuest)  
 ECD Nickel 63 10 mC (Firma Fisons Instruments)  
 Split-Splitless  
 Trägergas Helium (Säulenstrom 1ml/min)  
 Make-up-Gas: ECD Stickstoff  
 (Volumenstrom 30ml/min)

Trennsäule: unpolare Kapillarsäule DB-5, 30 m X 0,25 mm  
 Innendurchmesser, 0,25 µm Filmdicke

Temperaturprogramm (Lösemittel Toluol):  
 80 °C: 2 min isotherm  
 10°C/ min bis 200°C  
 3°C/min bis 280°C  
 280°C: 2min isotherm

Die Quantifizierung der PCDD erfolgte mit der Methode des externen Standards, bei welchem die Peakfläche und die Retentionszeit direkt mit den Standards einer vor jeder Analyse durchgeführten Kalibrierung verglichen werden. Auf die Bestimmung eines Responsefaktors konnte durch die Verwendung der gleichen Standards in der Probe und in der Kalibrierlösung verzichtet werden.

Die Menge der Einzelsubstanzen wurde nach Gleichung (4-22) berechnet.

$$m_{\text{Substanz}} = A_{\text{Substanz}} * \frac{m_{\text{Standard}}}{A_{\text{Standard}}} \quad (4-22)$$

$m_{\text{Substanz}}$	Menge der zu bestimmenden Substanz
$A_{\text{Substanz}}$	Peakfläche der zu bestimmenden Substanz
$A_{\text{Standard}}$	Peakfläche des Standards
$m_{\text{Standard}}$	Menge des Standards

Eine Angabe als Absolutmenge ist durch den Bezug des Probenvolumens auf 1 ml möglich.

#### 4.6.7. NACHWEIS- UND QUANTIFIZIERUNGSGRENZE DER METHODE

Die Nachweisgrenze einer chemischen Verbindung ist durch die Summe der Unsicherheiten und Grenzen aller Teilschritte einer Analysenmethode gegeben und ist somit kein fester Zahlenwert, sondern von der Methode und dem Material abhängig. Auf die Ermittlung der Nachweisgrenze haben folgende Faktoren Einfluss:

- Eingesetzte Probenmenge
- Anreicherung bei der Aufarbeitung
- Zur Bestimmung eingesetzter Anteil der aufgearbeiteten Probe
- Nachweisverfahren (Detektor), durch Detektor absolut nachweisbare Menge
- Blindwertsignal des Probenmaterials

Nach einem Vorschlag der American Chemical Society zur Definition der Nachweisgrenze (Limit of detection; LOD) bzw. der Bestimmungsgrenze (Limit of quantitation; LOQ) ist die Schwankung des Analysensignals der Blindwertbestimmung des Analysenverfahrens (von der Probenahme bis zur Auswertung) als Basis für die Berechnung der Nachweisgrenze heranzuziehen. Dementsprechend wird die Nachweisgrenze als Blindwertsignal + 3 Sigma und die Bestimmungsgrenze als Blindwertsignal + 10 Sigma berechnet. Für die Bestimmung des Blindwertsignals und der Standardabweichung sollten mindestens 7 Messungen durchgeführt werden.

Anhand des nachfolgenden Beispiels ist die Nachweisgrenze der verwendeten Methode [KRAFT, 1990] berechnet, Abbildung 4-26.

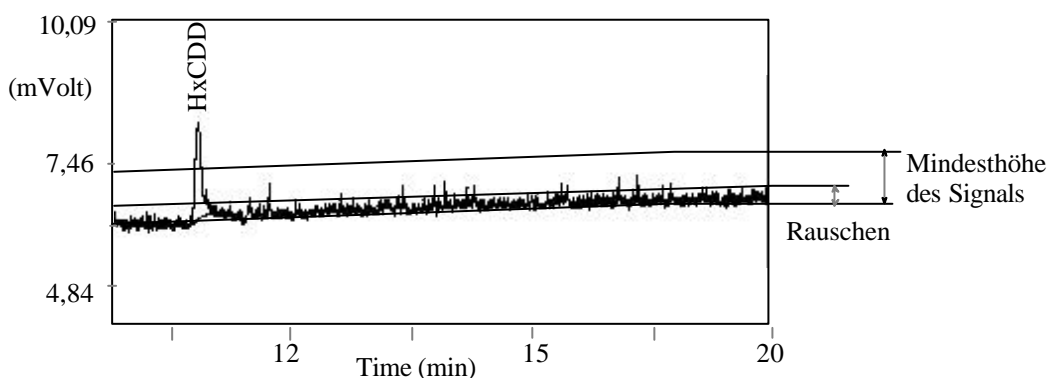


Abbildung 4-26 Bestimmung der Nachweisgrenze des 1,2,3,4,6,9-HxCDD



Mindestwert Signal: Rauschen = 3 : 1

Maximale Peakhöhe des Rauschens = 0,28 mVolt

Berechnete Mindesthöhe des Signals = 0,83 mVolt

Peakhöhe des 1,2,3,4,6,9-HxCDD-Signals für die  $c_{\text{HxCDD}} = 1 \text{ ng/ml} = 1,93 \text{ mVolt}$

$$\text{Nachweisgrenze} = \frac{\text{Peakhöhe}_{\text{Signal}} * c_{\text{Standard}}}{\text{Peakhöhe}_{\text{Standard}}} = \frac{0,83\text{mVolt} * 1\text{ng / ml}}{1,93\text{mVolt}}$$

Nachweisgrenze = 0,43 ng/ml

Die Darstellung der Nachweisgrenze als Absolutwert ist aufgrund der Normierung der injizierten Standards auf 1 ml möglich.

Unter Beachtung einer maximalen Verlustrate des Standards über die Gesamtanalyse von 50% ergibt sich eine Nachweisgrenze von  $c_{\text{Nachweis}} = 1 \text{ ng/ml}$ . Der Konzentrationsbereich des HxCDD in den untersuchten Proben lag zwischen  $c_{\text{HxCDD}} = 2 \text{ ng/ml}$  und  $c_{\text{HxCDD}} = 100 \text{ ng/ml}$ .

#### 4.6.8. ÜBERPRÜFUNG DER GESAMTEN ANALYSEVORSCHRIFT

Zur Überprüfung und Ermittlung der Wiederfindungsrate der Gesamtmethode wurden Filter- und Adsorberharzproben mit einer bekannten Menge Standard belegt und nach der in Kapitel 4.6.4 bis 4.6.6. beschriebenen Methode analysiert. Die Wiederfindungsraten für das HxCDD und das TCDD sind in Tabelle 4-12 dargestellt.

Tabelle 4-12 Wiederfindungsraten des HxCDD und TCDD aus der Analyse des partikelfreien bzw. staubbelegten Filtermaterials sowie des XAD-Harz

	Wiederfindungsrate [%]	
	1,2,3,4-TCDD	1,2,3,4,6,9-HxCDD
Quarzfaserfilter (partikelfrei) n = 8	82 ± 11	95 ± 12
Quarzfaserfilter (staubbelegt) n = 9	95 ± 11	64 ± 9
XAD n = 6	67 ± 8	75 ± 14

Aus den Wiederfindungsraten der einzelnen Schritte, Extraktion und Aufreinigung über Aluminiumoxid- bzw. Siliziumdioxidsäule lässt sich eine Gesamtwiederfindungsrate für das 1,2,3,4-TCDD und das 1,2,3,4,6,9-HxCDD berechnen, Tabelle 4-13.

Tabelle 4-13 Wiederfindungsraten des TCDD und HxCDD aus den Einzelschritten der Analyse und Berechnung der Gesamtwiederfindungsrate

Analysenschritt	Wiederfindungsrate [%]	
	1,2,3,4-TCDD	1,2,3,4,6,8-HxCDD
Extraktion flugstaubbelegter Filter	102±7	69±14
Aufreinigung über Aluminiumoxid	90±15	76±17
Aufreinigung über Siliziumdioxid	88±16	80±15
Gesamtmethode	81	42

Bei der Bewertung der berechneten Gesamtwiederfindungsrate ist zu beachten, dass sich systematische Fehler, die durch die Analysenroutine auftreten, wie z. B. Verluste bei Gefäßwechsel, in der Berechnung aufsummieren. Damit ist über diesen Weg eine niedrigere Wiederfindungsrate zu erwarten.

Sowohl für das TCDD, als auch für das HxCDD trifft diese Annahme zu.

Vergleicht man die Ergebnisse der Gesamtanalyse mit den aus den Wiederfindungsraten der Einzelschritte Extraktion und Aufreinigung berechnete Menge, so zeigen beide Verfahren eine höhere Wiederfindungsrate für das 1,2,3,4-TCDD. Dieses Phänomen lässt sich durch die, auf verschiedenen Molekülstruktur zurückzuführenden unterschiedlichen Adsorptionseigenschaften erklären. Bei der späteren Analyse wurden Korrekturfaktoren berücksichtigt, die aus den in Tabelle 4-13 zusammengefassten Messwerten berechnet wurden.

In den durchgeführten Experimenten lag die Wiederfindungsrate üblicherweise über dem geforderten Wert von 50%, bei dessen Überschreitung ein systematischer Fehler bezüglich der Analysenmethode auszuschließen ist.

## 4.7. DURCHGEFÜHRTE EXPERIMENTE

### 4.7.1. ADSORPTIONS- UND DESORPTIONSUNTERSUCHUNGEN AM STAUBFREIEN FILTERMATERIAL

Verschiedene Untersuchungen [VAN VAECK et al., 1984; LIGOCKI und PANKOW, 1989] weisen auf Adsorptionsprozesse organischer Verbindungen am Filtermaterial hin. Um eine auf dieser Tatsache beruhende Verfälschung der Messergebnisse auszuschließen, fanden Untersuchungen zu Adsorptionsprozessen auf dem staubfreien Filtermaterial an der Laboranlage unter folgenden Standardbedingungen statt:

- Temperatur :  $T=80^{\circ}\text{C}$
- HxCDD-Konzentration :  $c_{\text{HxCDD}} = 200 \text{ ng/m}_N^3$
- Volumenstrom gereinigte Luft:  $\dot{V} = 1 \text{ m}_N^3/\text{h}$
- Filtermaterial: Glasfaser- und Quarzfaserfilter

In Tabelle 4-14 sind die Versuchsdauer und die jeweilige HxCDD-Konzentration für die Aufnahme der Adsorptionsrate in Abhängigkeit von der Versuchsdauer zusammengefasst.

Tabelle 4-14 Versuchsdauer und HxCDD-Ausgangskonzentration für die Messung der Adsorptionsrate in Abhängigkeit von der Versuchsdauer

Versuchsdauer [h]	HxCDD-Konzentration [ng/m <sub>N</sub> <sup>3</sup> ]
1	200
3	67
5	40

Während der Messungen zur Adsorption des HxCDD am staubfreien Filtermaterial wurde die Absolutmenge der gasförmigen Referenzverbindung konstant gehalten. Damit ergaben sich für die betrachteten Versuchsdauern unterschiedliche Ausgangskonzentrationen an HxCDD.

Zur Bestimmung der Desorptionsrate wurden Quarzfaserfilter mit einer bekannten Menge an HxCDD,  $m_{\text{HxCDD}} = 100 \text{ ng}_{\text{abs}}$ , belegt und anschließend in der Laboranlage bei Temperaturen von  $T = 25^{\circ}\text{C}$  bis  $T = 150^{\circ}\text{C}$  mit einem Luftvolumenstrom von  $\dot{V} = 1 \text{ m}_N^3/\text{h}$  durchströmt.

#### 4.7.2. ADSORPTIONS- UND DESORPTIONSUNTERSUCHUNGEN AM FLUGSTAUB-FESTBETT

Zur Bestimmung der Gleichgewichtsbeladungen der verwendeten Flugstäube wurden Experimente zur Adsorption und Desorption des HxCDD an einem Flugstaubfestbett an der Laboranlage unter folgenden Bedingungen durchgeführt [ZIMMERMANN, 2000]:

- Flugstäube MVA Mannheim ( $c_{\text{Kohlenstoff}} = 1,02 \text{ Gew.-%}$ ) und MVA Stuttgart ( $c_{\text{Kohlenstoff}} = 0,3 \text{ Gew.-%}$ )
- Temperatur  $T = 125^\circ\text{C}$
- Dioxinkonzentration  $c_{\text{HxCDD}} = 100 \text{ ng/ m}_N^3$
- Volumenstrom gereinigte Luft  $\dot{V} = 1 \text{ m}_N^3/\text{h}$
- Masse Flugstaub auf dem Filter  $m_{\text{Staub}} = 100 \text{ mg}$

Abbildung 4-27 zeigt eine schematische Darstellung des Flugstaubfestbettes.

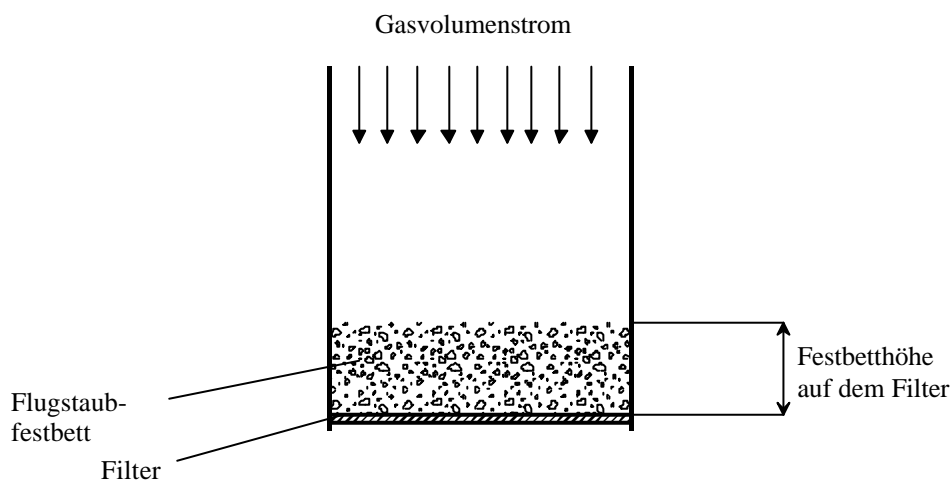


Abbildung 4-27 Schematische Darstellung des Flugstaubfestbettes für die Messungen in der Laboranlage

Mit Hilfe der Filtergröße ( $d_{\text{Filter}} = 6 \text{ cm}$ ) und der Materialdichte des Flugstaubes  $\rho_{\text{Flugstaub}} \approx 0,75 \text{ g/cm}^3$  kann die Aufenthaltszeit des Gases im Festbett,  $t_{\text{Festbett}}$ , bei einer bekannten Masse an Flugstaub auf dem Filter abgeschätzt werden, Gleichungen (4-23) bis (4-26) und Tabelle 4-15.

$$V_{\text{Festbett}} = \frac{m_{\text{Flugstaub}}}{\rho_{\text{Flugstaub}}} \quad (4-23)$$

$$V_{\text{Festbett}} = h_{\text{Festbett}} * A_{\text{Filter}} \quad (4-24)$$

$$W_{\text{Strömung}} = \frac{h_{\text{Festbett}}}{t_{\text{Festbett}}} = \frac{\dot{V}_{\text{Luft}}}{A_{\text{Filter}}} \quad (4-25)$$

$$t_{\text{Festbett}} = \frac{V_{\text{Festbett}}}{\dot{V}_{\text{Luft}}} = \frac{m_{\text{Flugstaub}}}{\rho_{\text{Flugstaub}} * \dot{V}_{\text{Luft}}} \quad (4- 26)$$

$V_{\text{Festbett}}$	Volumen des Festbettes
$m_{\text{Flugstaub}}$	Masse des Flugstaubes auf dem Filter (vorgegebener Wert $m = 200 \text{ mg}$ bzw. $m = 50 \text{ mg}$ )
$\rho_{\text{Flugstaub}}$	Materialdichte Flugstaub
$h_{\text{Festbett}}$	Höhe des Staubfestbettes
$A_{\text{Filter}}$	Querschnittsfläche des Filters (vorgegebener Durchmesser 6 cm)
$w_{\text{Strömung}}$	Anströmgeschwindigkeit am Filter
$\dot{V}_{\text{Luft}}$	Luftvolumenstrom (vorgegebener Luftvolumenstrom $1 \text{ m}^3_{\text{N}}/\text{h}$ )

Neben der Variation der Festbetthöhe fanden Untersuchungen zur Abhängigkeit der Adsorption von der Gasverweilzeit im Festbett bei verschiedenen Volumenströmen statt.

Tabelle 4-15 Verweilzeitänderung durch Variation der Anströmgeschwindigkeit und der Festbetthöhe an der Laboranlage

Versuchsbedingungen		Verweilzeit im Festbett [µsec]
Änderung des Volumenstromes	1,5 m <sup>3</sup> <sub>N</sub> /h	217
	0,77 m <sup>3</sup> <sub>N</sub> /h	582
Änderung der Festbetthöhe (Masse des Staubes auf dem Filter)	0,05 g	171
	0,2 g	673

#### 4.7.3. MESSUNGEN ZUR GAS-/ PARTIKEL-WECHSELWIRKUNG DES HxCDD AN AEOLA

Die Versuche zur Messung der Gas-/ Partikel-Wechselwirkung des HxCDD mit den verwendeten Flugstäuben sowie die Experimente zum Einfluss der Temperatur, der spezifischen Oberfläche und des Kohlenstoffgehaltes fanden an der in Kapitel 4.1.2 beschriebenen Versuchsanlage AEOLA statt. Abbildung 4-28 zeigt eine schematische Übersicht zu den durchgeführten Experimenten.

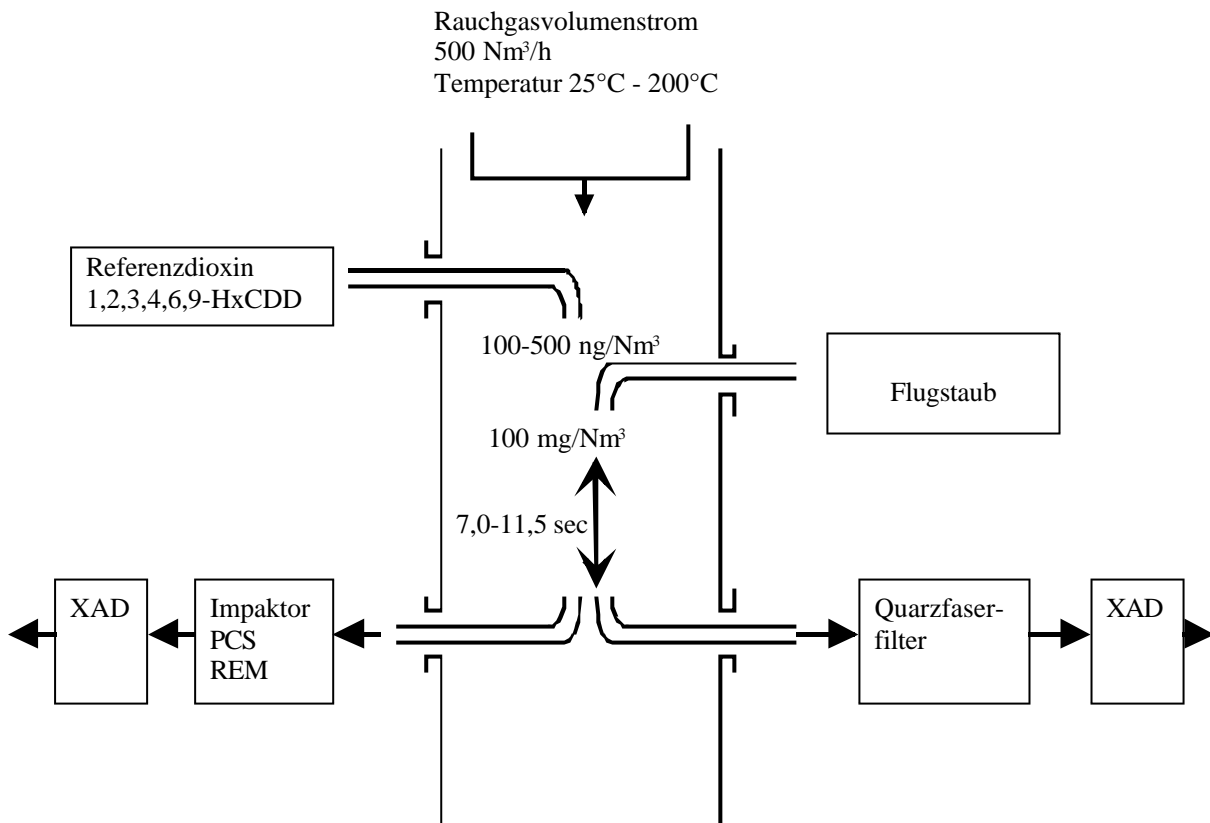


Abbildung 4-28 Schema der Versuchsdurchführung

Während aller Experimente lag der Rauchgasvolumenstrom bei  $\dot{V} = 500 \text{ m}_N^3/\text{h}$ . Nacheinander wurden das HxCDD und der Flugstaub eindosiert. Nach einer von der jeweiligen Versuchstemperatur abhängigen Verweilzeit zwischen  $t = 7,0 \text{ sec}$  und  $t = 11,0 \text{ sec}$  wurde die sich einstellende Gas-/ Partikel-Verteilung über einen Filter bzw. Impaktor mit anschließendem XAD-Adsorberharz gemessen, siehe Kapitel 4.2 bis 4.5.

Die definierten Standardbedingungen lauten:

- Temperatur  $T = 125^\circ\text{C}$
- Dioxinkonzentration  $c_{\text{HxCDD}} = 100 \text{ ng}/\text{m}_N^3$
- Staubkonzentration  $c_{\text{Staub}} = 100 \text{ mg}/\text{m}_N^3$
- Rauchgasvolumenstrom  $\dot{V}_{\text{Rauchgas}} = 500 \text{ m}_N^3/\text{h}$

Hierbei orientierten sich die Bedingungen des Rauchgasvolumenstromes, der Temperatur und der Staubbelastung an den in einer realen Müllverbrennungsanlage herrschenden Verhältnissen. Der auf den Rauchgasvolumenstrom bezogene Scale-Down-Faktor beträgt 100.

Während der Untersuchungen zum Einfluss verschiedener Parameter auf die Gas-/ Partikel- Wechselwirkung der Dioxine wurden folgende Einstellungen geändert:

- Temperatur:  $T = 25^{\circ}\text{C}$  bis  $T = 200^{\circ}\text{C}$
- Chemische und physikalische Eigenschaften der Flugstäube unter Verwendung von Flugstäuben der MVA Stuttgart und Mannheim sowie der TAMARA
- Spezifische Oberfläche unter Verwendung von Mischungen aus Siliziumdioxid und Flugstaub der MVA Stuttgart

## 4.8. UNSICHERHEITSBETRACHTUNG

Aufgrund der aufwendigen Messtechnik zur Bestimmung der Verteilung des Dioxins auf die Gas- und die Partikelphase im Rauchgas sowie der geringen Mengen an Substanz für die Analysen, gibt es eine ganze Reihe von Einflussparametern.

### 4.8.1. PARTIKELMESSTECHNIK

Wichtig für eine gleichmäßige und von der Partikelgröße unabhängige Probenahme sind die gleichen Strömungsverhältnisse im Strömungsrohr und in der Entnahmesonde. Dieses wird über eine isokinetische Probenahme gewährleistet. Ist die Strömungsgeschwindigkeit in der Entnahmesonde kleiner als im Hauptstrom, so vergrößern sich der Abstand und damit die Krümmung des Verlaufes der Strömungslinien im Bereich des Sondeneingangs. Aufgrund ihrer höheren Trägheit können Partikel mit einer größeren Masse dem Verlauf nicht mehr folgen und werden vermehrt abgeschieden. Damit wird das Messergebnis der Partikelgrößenverteilung in Richtung größerer Partikel verfälscht.

Ist die Strömungsgeschwindigkeit in der Entnahmesonde größer als im Hauptstrom, verringert sich der Abstand der Strömungslinien zur Sondenöffnung. Dadurch werden die trägeren größeren Partikel an der Probenahme vorbeigeleitet. Diese führt zu einer Überschätzung des Anteils der kleinen Partikel.

Unter Berücksichtigung des von der Temperatur abhängigen Betriebsvolumenstroms lässt sich der Sondendurchmesser über nachfolgende Gleichungen, (4-27) bis (4-29), bestimmen.

$$w_{SK} = w_S \quad (4-27)$$

$$\frac{\dot{V}_{\text{Rauchgas}}}{A_{\text{Reaktor}}} = \frac{\dot{V}_{\text{Probenahmestrom}}}{A_{\text{Sonde}}} \quad (4-28)$$

$$d_{\text{Sonde}} = \sqrt{\frac{4 * A_{\text{Reaktor}} * \dot{V}_{\text{Probenahmestrom}}}{\pi * \dot{V}_{\text{Reaktor}}}} \quad (4-29)$$

$w_{\text{SK}} ; w_{\text{S}}$	Geschwindigkeit des Probenahmestroms im Strömungskanal bzw. in der Sonde
$\dot{V}_{\text{Rauchgas}} ; \dot{V}_{\text{Probenahmestrom}}$	Rauchgasvolumenstrom bzw. Probenahmevolumenstrom
$A_{\text{Reaktor}} ; A_{\text{Sonde}}$	Querschnittsfläche des Reaktors bzw. der Probenahmesonde
$d_{\text{Sonde}}$	Sondendurchmesser

Der in Gleichung (4-28) angegebene Volumenstrom der Probenahme,  $\dot{V}_{\text{Probenahmestrom}}$ , ist durch den Messbereich des Impaktors bzw. des PCS vorgegeben. Die eingesetzten Sonden wurden für die Standardtemperatur von  $T = 125^{\circ}\text{C}$  ausgelegt und hatten einen Durchmesser von  $d = 10 \text{ mm}$ . Damit lag die Strömungsgeschwindigkeit in der Entnahmesonde über der Rauchgasgeschwindigkeit im Reaktor. Zur Überprüfung des Einflusses der durch unterschiedliche Temperaturen hervorgerufene verschiedene Rauchgasgeschwindigkeiten im Reaktor fanden Messungen der Partikelgrößenverteilung bei Temperaturen zwischen  $T = 25^{\circ}\text{C}$  und  $T = 200^{\circ}\text{C}$  statt. Eine Auswirkung der verschiedenen Geschwindigkeiten wurde nicht festgestellt. Die Messung der Partikelgrößenverteilung eines Flugstaubes im Temperaturbereich zwischen  $T = 25^{\circ}\text{C}$  und  $T = 200^{\circ}\text{C}$  lieferte nahezu die gleichen Partikelgrößenverteilungen, Abbildung 4-29.

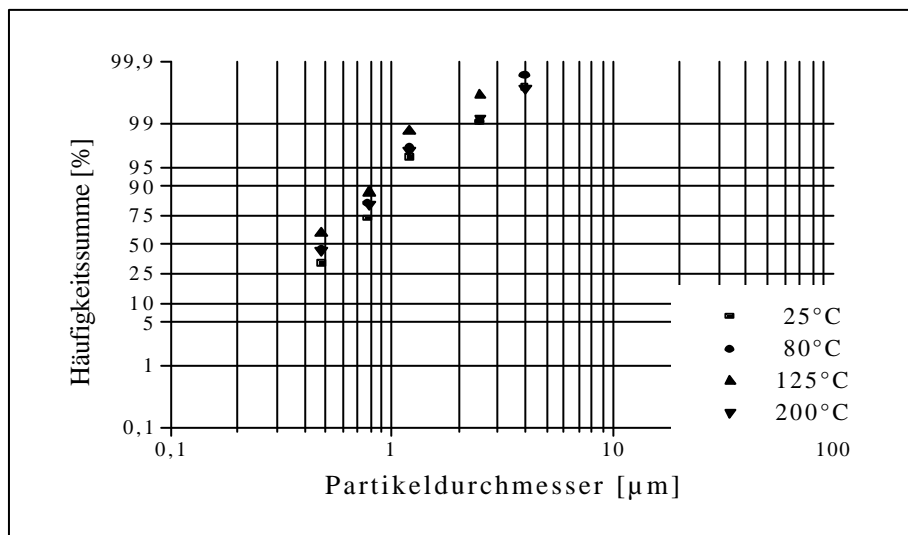


Abbildung 4-29 Vergleich der mit Impaktor gemessenen  $Q_0$ -Verteilung des gesichteten, in AEOLA redispergierten TAMARA-Flugstaubes bei verschiedenen Temperaturen



Das für die Messung der Partikelgrößenverteilung eingesetzte Streulichtmessgerät besitzt einen Messbereich von  $\phi = 0,3 \mu\text{m}$  bis  $\phi = 20 \mu\text{m}$ . Aufgrund der Feinheit der verwendeten Partikel ist nur eine Messung des rechten Abschnittes der Partikelgrößenverteilung möglich. Eine Bestimmung des Modalwertes und der Verteilungsbreite ist somit mit Fehlern behaftet. Die unvollständige Aufnahme der Partikelgrößenverteilung mit Hilfe des Streulichtmessgerätes führt zu einer Überschätzung des Modalwertes. Dabei hängt die Modalwertverschiebung von der Verteilungsbreite ab. Bei einer Partikelgrößenverteilung mit einer Verteilungsbreite  $\sigma_g \approx 1,1$  kann der Modalwert bis zu einem Faktor von 2 nach rechts verschoben werden [HARYANTO, 1998].

#### 4.8.2. VERLUSTRATEN DES STAUBES UND DES DIOXINS

Die tatsächlich zum Zeitpunkt der Probenahme vorliegende Staubkonzentration wurde über das Streulichtmessgerät, den Filter der Glasprobenahmesonde bzw. des Impaktors sowie über die Belegung eines separaten Filters bestimmt.

Zum Vergleich der mittels des Streulichtmessgerätes ermittelten Anzahlkonzentration mit der auf dem Filter abgeschiedenen Masse muss letztere über die Partikeldichte umgerechnet werden.

Die Beispielrechnung wird anhand des TAMARA-Flugstaubes [MÄTZING et al., 1997], Modalwert  $d_g = 0,3 \mu\text{m}$ , Verteilungsbreite der log-Normal-Verteilung  $\ln \sigma_g = 0,9$ , Dichte  $\rho_{\text{Flugstaub}} = 0,764 \text{ g/cm}^3$ , durchgeführt, Gleichung (4-30) bis (4-32).

$$\rho_{\text{Flugstaub}} = \frac{m_{\text{Staub}}}{n * V_{\text{Partikel}}} \quad (4-30)$$

$$V_{\text{Partikel}} = \frac{\pi}{6} * d_g^3 * e^{4,5 * \ln^2 \sigma_g} \quad (4-31)$$

$$n = \frac{m_{\text{Staub}}}{\rho_{\text{Flugstaub}} * V_{\text{Partikel}}} \quad (4-32)$$

$\rho_{\text{Flugstaub}}$	Flugstaubdichte [ $\text{g/cm}^3$ ]
$m_{\text{Staub}}$	Masse des Staubes auf dem Filter [g]
$n$	Anzahl der Partikel [ $1/\text{cm}^3$ ]
$V_{\text{Partikel}}$	Volumen eines einzelnen Partikels [ $\text{cm}^3$ ]
$d_g$	Modalwert der Partikelgrößenverteilung [cm]
$\sigma_g$	Standardabweichung der über eine Kurvenanpassung ermittelten log-Normalverteilung

Das in den Gleichungen (4-30) bis (4-32) eingesetzte Volumen eines Einzelpartikels ist mit Hilfe der aus der Impaktormessung bestimmten Werte für den Modalwert und die Standardabweichung berechnet und betrug  $V_{\text{Partikel}} = 5,41 * 10^{-13} \text{ cm}^3$ .

In Tabelle 4-16 sind die aus der Filterbelegung und der PCS-Messung bestimmten Anzahlkonzentrationen beispielhaft für zwei Versuchspunkte dargestellt. Während der verschiedenen Experimente wurde alternativ mit Impaktor oder Glasprobenahmesonde gearbeitet, so dass nur jeweils ein Ergebnis vorliegt. Die dargestellten Versuche 27 und 41 fanden bei einer Rauchgastemperatur von  $T = 80^{\circ}\text{C}$ , Versuch 27, bzw.  $T = 125^{\circ}\text{C}$ , Versuch 41, statt.

Tabelle 4-16 Vergleich der Partikelanzahlkonzentration, gemessen über Impaktor, Filter der Glasprobenahmesonde, Filterbelegung und Streulichtmessgerät

Versuch	Partikelanzahlkonzentration [1/cm <sup>3</sup> ]			
	Impaktor	Filter der Glasprobenahme	Filterbelegung	Streulicht- messung
27	$1,3 \cdot 10^5 \pm 3 \cdot 10^4$	n.b.	$3,4 \cdot 10^5 \pm 3 \cdot 10^4$	$1,1 \cdot 10^4 \pm 3 \cdot 10^3$
41	n.b.	$9,5 \cdot 10^3$	$1,9 \cdot 10^4 \pm 5,8 \cdot 10^3$	$5,6 \cdot 10^3 \pm 3,2 \cdot 10^2$

Anhand der Ergebnisse lässt sich feststellen, dass die Bestimmung der Anzahlkonzentration über den Impaktor und die Filterbelegung zur Bestimmung einer höheren Anzahl an Partikeln führt, als die Messungen über den Filter der Glasprobenahme und die Streulichtmessung.

Durch die Beschränkung des Messbereiches der Streulichtmessung auf einen Bereich zwischen  $d_p = 0,3 \mu\text{m}$  und  $d_p = 20 \mu\text{m}$ , siehe auch Kapitel 4.8.1., nimmt dieses nur den rechten Abschnitt der Partikelgrößenverteilung auf. In einer Messung der Partikelgrößenverteilung im Rohgaskanal der TAMARA wurde festgestellt, dass sich 60 Gew.-% des Staubes in der Fraktion kleiner  $\phi = 1 \mu\text{m}$  befanden [PAUR et al., 2000]. Damit ist eine Unterschätzung der Anzahlkonzentration durch die Streulichtmessung zu erwarten.

Weitere Gründe für die Diskrepanz zwischen den verschiedenen Messmethoden könnten in einer Strahlenbildung im Reaktor der AEOLA oder einer Verfälschung durch das Auftreten elektrostatischer Kräfte in der Glasprobenahmesonde liegen. Zur Klärung dieser Unterschiede wurden Messungen zur Strahlenbildung über den Reaktorquerschnitt durchgeführt, Abbildung 4-30 und 4-31. Um eventuell auftretende instationäre Zustände am Beginn der Messung auszuschließen, wurde die Partikelanzahlkonzentration zunächst von der einen Reaktorseite zur anderen, Messung 1, und dann wieder zurück, Messung 2, aufgenommen. In Abbildung 4-30 sind die mit Hilfe des Streulichtmessgerätes aufgenommenen Partikelgrößenverteilungen für die Messungen in 180, 280 und 380 mm Entfernung von der Reaktorwand nur für die Messung 1 dargestellt.

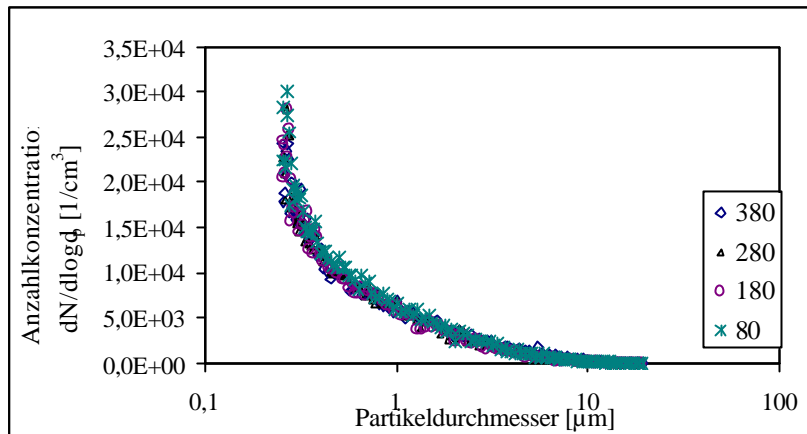


Abbildung 4-30 Partikelgrößenverteilung ( $q_0$ ) über dem Querschnitt AEOLA, gemessen mit PCS

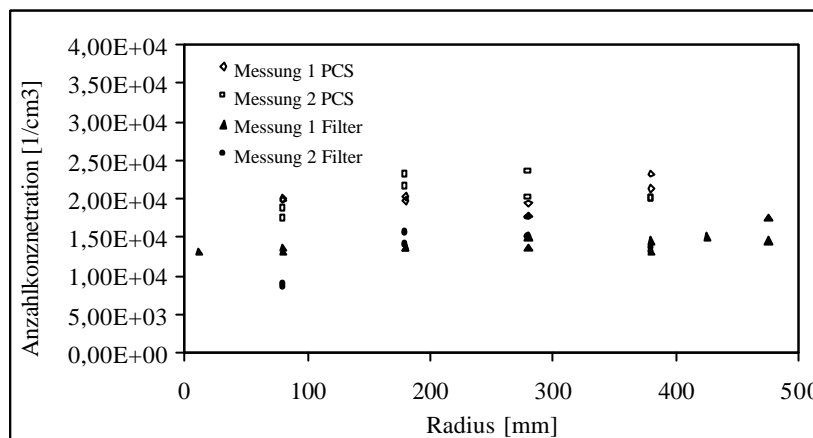


Abbildung 4-31 Anzahlkonzentration über dem Querschnitt der AEOLA, gemessen mit PCS und Filterbelegung

Über den gesamten Querschnitt der AEOLA konnte keine Strähnenbildung oder Veränderung der Partikelgrößenverteilung festgestellt werden. Die verwendeten Sonden für das PCS, den Impaktor, die Glasprobenahme und die Filterbelegung befanden sich mittig im Reaktor bei  $d \approx 300$  mm.

An der Glasprobenahme wurde der Einfluss der Elektrostatik auf die Partikelprobenahme untersucht, Abbildung 4-32. Hierzu wurde Flugstaub der MVA Mannheim in die AEOLA redispergiert und anschließend auf dem Filter der GPS abgeschieden. Für die Experimente mit einer Erdung wurde durch die gesamte Glasprobenahme ein Leiter gelegt, der eventuell auftretende Spannungen über die Erdung einer Steckdose ableiten konnte.

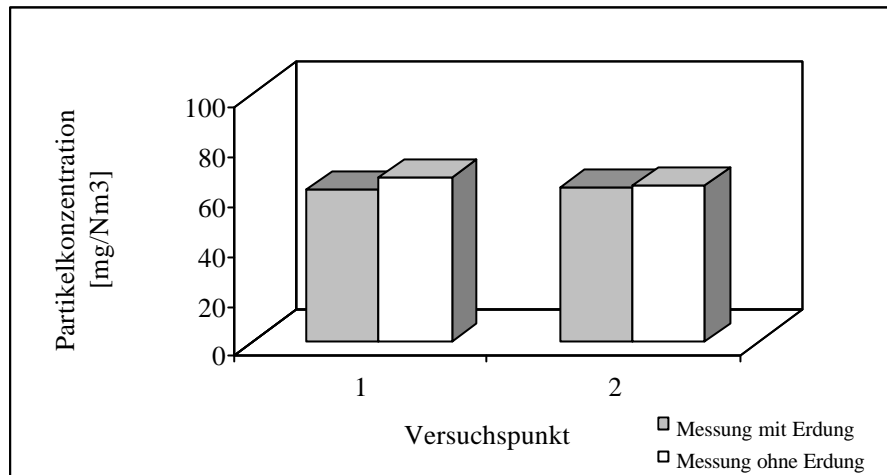


Abbildung 4-32 Einfluss der Elektrostatik auf die Glasprobenahme

Ein Einfluss elektrostatischer Kräfte auf die Partikel während der Probenahme mit der Glasprobenahmesonde konnte nicht festgestellt werden.

Um einen Einfluss der Glasprobenahmesonde auf die Partikelgrößenverteilung des Flugstaubes zu untersuchen, wurden Vergleichsmessungen mit dem PCS durchgeführt. Hierfür wurde das Gerät an die Glassonde anstelle des Filters angeschlossen. In den Abbildungen 4-33 und 4-34 trägt die Messposition die Bezeichnung „hinter GPS“.

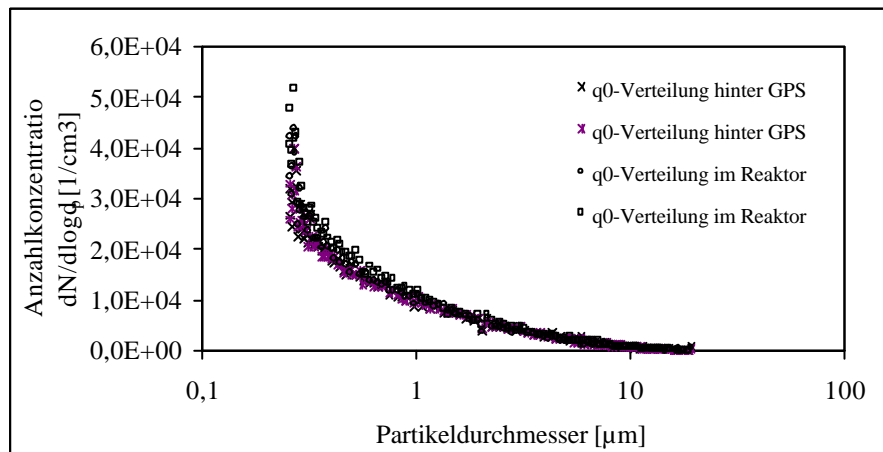


Abbildung 4-33 Messung der Partikelgrößenverteilung ( $q_0$ ) im Reaktor und hinter der Glasprobenahmesonde (GPS), gemessen mit PCS

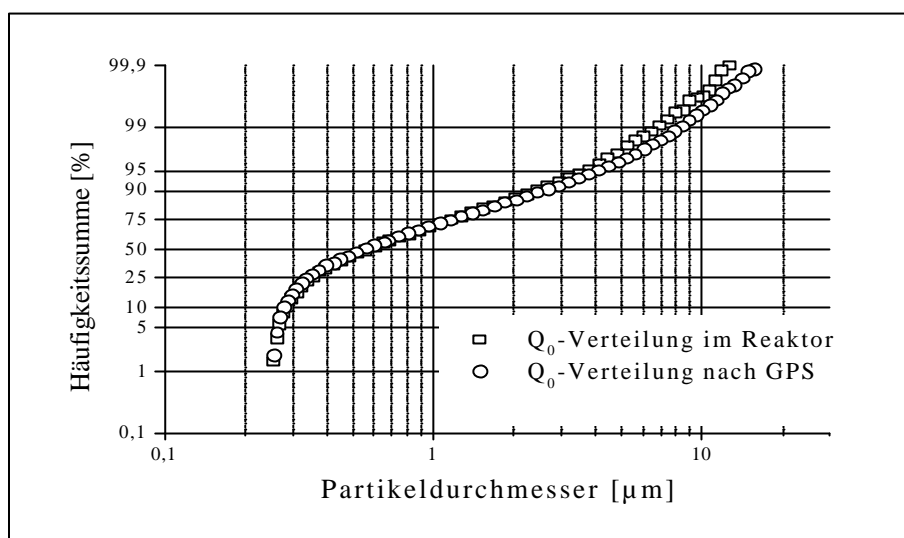


Abbildung 4-34 Partikelgrößenverteilung ( $Q_0$ ) hinter der Glasprobenahmesonde (GPS) und im Reaktor, gemessen mit PCS

Anhand der Abbildungen 4-33 und 4-34 ist ersichtlich, dass es durch die Strömungsverhältnisse in der Glasprobenahmesonde zu keiner Diskriminierung einzelner Partikelgrößenfraktionen kommt. Die Partikelgrößenverteilungen sowohl im Reaktor, als auch nachgeschaltet hinter der Glasprobenahmesonde sind gleich.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Wiederfindungsrate des Staubes, gemessen über die Belegung von Filtern, der Auswertung der Staubmenge auf dem Impaktor bzw. dem Filter der Glasprobenahmesonde sowie die Messung der Partikelanzahlkonzentration mittels des PCS, bei circa 70% lag. Während der Messung der Staubkonzentration kam es zu einer Unterbewertung der Staubkonzentration durch das Streulichtmessgerät. Eine gute Übereinstimmung konnte bei der Bestimmung der Staubkonzentration für die Filterbelegung und den Impaktor erzielt werden. Der Verlust des Staubes von circa 30 % lässt sich auf Ablagerung des Feststoff an den Reaktorwänden sowie auf eine mögliche Agglomeratbildung im Gasstrom zurückführen. Zusammenhaftende Partikel, deren Gesamtdurchmesser größer als  $d < 20 \mu\text{m}$  waren, wurden durch die verwendeten Partikelgrößenmesssysteme nicht mehr erfasst. Aufgrund der Trägheit der größeren Masse konnten sie den Stromlinien an den Entnahmesonden nicht mehr folgen und wurden so auch nicht über die Filtermessungen erfasst. Eine genaue Klärung der Verluste des Flugstaubes fand nicht statt.

#### Verlustrate des Dioxins

Aufgrund der geringen Konzentration des HxCDD,  $c_{\text{HxCDD}} = 100 \text{ ng/m}^3_{\text{N}}$ , und der aufwendigen Analyse des Dioxins konnten keine Online-Messungen der HxCDD-Konzentration während der Experimente stattfinden. Zur Ermittlung der eindosierten Menge sowie

der Konzentration an der Probenahmestelle wurde das Lösemittel des Dioxins, n-Hexan, als Tracersubstanz verwendet. Die eindosierte Menge an Dioxin lässt sich über die bekannte Konzentration der HxCDD-n-Hexan-Lösung nach den Gleichungen (4-5) und (4-6) berechnen.

In Tabelle 4-17 sind die Mengen an eindosiertem Hexan bzw. Dioxin sowie die Konzentrationen der die beiden Verbindungen an der Probenahmestelle zusammengefasst. Die Menge an eindosiertem HxCDD wurde über den Gewichtsverlust des Vorratsgefäßes, siehe Kapitel 4.3.1., berechnet. Für die Wiederfindungsraten des HxCDD an der Probenahmestelle wurde der gasförmige Gesamtkohlenstoffgehalt mit Hilfe des FID bestimmt. Anschließend erfolgt die Berechnung der HxCDD-Konzentration über die in Kapitel 4.3.2. vorgestellten Zusammenhänge.

Tabelle 4-17 Eindosierte HxCDD-Konzentration in den Reaktor, gemessen über Wägung und HxCDD-Konzentration an der Probenahmestelle, ermittelt aus dem über den FID gemessenen Gesamtkohlenstoffgehalt

Wägung		FID	
Hexan-Konz.	Berechnete HxCDD-Konz.	Hexan-Konz.	Berechnete HxCDD-Konz.
[mg/m <sup>3</sup> <sub>N</sub> ]	[ng/m <sup>3</sup> <sub>N</sub> ]	[mg/m <sup>3</sup> <sub>N</sub> ]	[ng/m <sup>3</sup> <sub>N</sub> ]
119 ± 11	87,5 ± 11	102 ± 28	74,2 ± 16

Die in Tabelle 4-17 angegebene Konzentration für das HxCDD ist ein Mittelwert aus allen durchgeführten Experimenten. Der Verlust des Referenzaromaten über die AEOLA beträgt damit 15,2%.

### 4.8.3. ANALYSE

Die Gesamtunsicherheit der in Kapitel 4.6 vorgestellten Analysenvorschrift wurde auf zwei verschiedenen Wegen ermittelt. Neben der Aufsummierung der Einzelfehler der verschiedenen analytischen Schritte wurde die gesamte Analyse überprüft und deren Standardabweichung ermittelt. Als Grundlage der Fehlerbetrachtung dienen die in [BRÖKER, 1996; DE JONG und LIEM, 1996] zusammengefassten Qualitätsmerkmale:

- Die Wiederfindungsrate eines jeden einzelnen vor der Extraktion zugesetzten PCDD/F-Kongeners muss mindestens 50% und darf höchstens 115% betragen
- Die Retentionszeit aller Isomere muss mit einer Lösung gemessen werden, die alle zu bestimmenden PCDD/F in Form eines Standards enthält
- Die Abweichung der Retentionszeit darf nicht mehr als 10% betragen
- Das Signal-zu-Rauschen-Verhältnis der Rohdaten muss mindestens 3:1 für das zur Quantifizierung angewandte Signal betragen
- Der Messbereich muss linear sein
- Die Standardabweichung bei der Steigung der Regressionsgerade darf  $\pm 10\%$  nicht überschreiten und muss mindestens auf 5 Messpunkten über den gesamten Bereich basieren

Für die Analyse wurde eine Mindestwiederfindungsrate des TCDD-Standards von 60% festgelegt, alle anderen Analysen wurden verworfen.

Die Eichgeraden für das TCDD und das HxCDD bestanden aus 5 Messpunkten in einem Bereich von  $m_{\text{HxCDD}} = 5$  bis  $100 \text{ pg}_{\text{abs}}$  für das HxCDD und  $m_{\text{TCDD}} = 25$  bis  $200 \text{ pg}_{\text{abs}}$  für das TCDD und wurden für jeden Analysendurchgang am GC-ECD neu aufgenommen. Die Regressionsfaktoren der Kalibriergeraden lagen zwischen 0,97 und 0,99, Abbildungen 4-35.

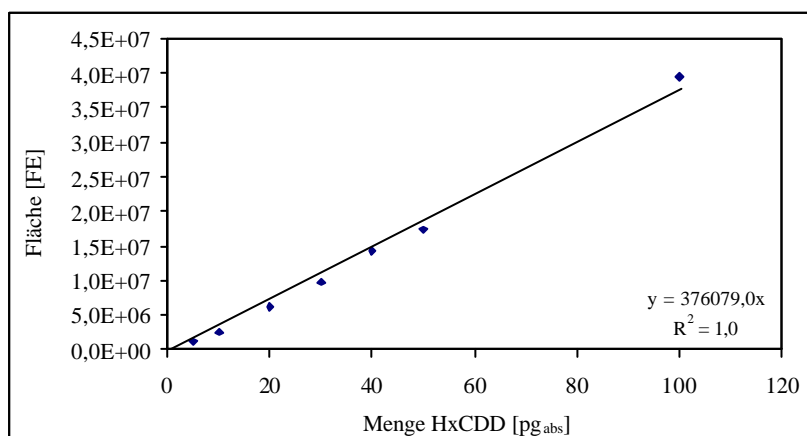


Abbildung 4-35 Kalibriergerade für das HxCDD, gemessen mit GC-ECD

Zur Berechnung des Gesamtfehlers der Analytik sind in Tabelle 4-18 die Standardabweichungen der Einzelschritte zusammengefasst.

Tabelle 4-18 Relative Standardabweichungen der einzelnen Analyseschritte

Analysenschritt	Relative Standardabweichung [%]	
	TCDD	HxCDD
Extraktion	7	14
Aufreinigung	2	3

Die Berechnung des Gesamtfehlers erfolgt nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz, Gleichung (4-34), aus den relativen Standardabweichungen, Gleichung (4-33), der Einzelschritte.

$$\sigma = \sqrt{\frac{n * \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_i\right)^2}{n^2}} \quad (4-33)$$

$$S = \sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \sigma_3^2 + \dots} \quad (4-34)$$

- σ Standardabweichung
- n Anzahl der Versuche
- x Messwert
- S Gesamtfehler

In Tabelle 4-19 sind die Standardabweichungen der Gesamtanalysen der staubfreien und der staubbelegten Filter sowie des XAD-Harzes, siehe auch Tabelle 4-12, sowie der aus den relativen Standardabweichungen für den Extraktions- und den Aufreinigungsschritt über das Fehlerfortpflanzungsgesetz, Gleichung (4-34), berechnete Gesamtfehler dargestellt.

Tabelle 4-19 Relative Standardabweichungen der Analysen der verschiedenen Probenmatrizes sowie der berechnete Gesamtfehler der Analyse

	Relative Standardabweichung [%]	
	TCDD	HxCDD
Filter (partikelfrei)	11	12
Filter (staubbelegt)	11	9
XAD	8	14
Berechneter Gesamtfehler aus Extraktion und Aufreinigung	7	14



Die gute Übereinstimmung berechneten Gesamtfehlers und der relativen Standardabweichung der Analysen der verschiedenen Probenmaterialien weist auf eine stabile Analysenvorschrift hin.

#### 4.8.4. FEHLER DER GESAMTMETHODE

Der Gesamtfehler der verwendeten Methode setzt sich aus den Einzelfehlern der

- Dosierung des Staubes
- Dosierung des Dioxins
- Probenahme mit der Glasprobenahme bzw. dem Impaktor
- Analyse

zusammen.

In Tabelle 4-20 sind die relativen Standardabweichungen der Staub- und Dioxindosierung zusammengefasst. Der Fehler für die Analyse ist die Standardabweichung der Wiederfindungsraten für den internen Standard aus allen durchgeführten Analysen.

Tabelle 4-20 Fehler der Einzelschritte der Methode

Fehler [%]		
Staubdosierung	HxCDD-Dosierung	Analyse (nur 1,2,3,4-TCDD)
12	9	10

Eine separate Auswertung der Probenahme und der HxCDD-Analyse ist nicht möglich, da pro Versuchspunkt mit jeweils drei Parallelexperimenten gearbeitet wurde und somit die Anzahl der Versuche für eine statistische Auswertung zu gering ist.

Die mittlere Abweichung zwischen den parallel durchgeführten Experimenten eines Versuchspunktes wurde nach Gleichung (4-35) berechnet, Abbildung (4-36).

$$\text{Mittlere Abweichung} = \frac{1}{n} \sum (x - \bar{x}) \quad (4-35)$$

- n Anzahl der Versuche
- x Messwert
- $\bar{x}$  Mittelwert aller zusammengehörenden Messwerte

Falls in den dargestellten Tabellen keine weiteren Angaben gemacht werden, sind Standardabweichungen, berechnet nach Gleichung (4-33) wiedergegeben.

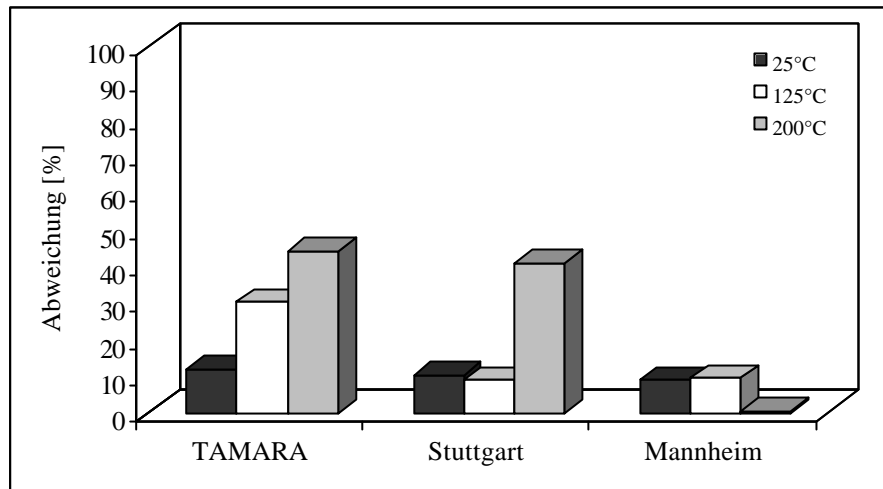


Abbildung 4-36 Abweichung zwischen den pro Versuchspunkt durchgeführten Parallelmessungen der Konzentration an partikelgebundenem HxCDD

Die hohen Abweichungen der Versuche bei  $T = 200^{\circ}\text{C}$  für die Flugstäube der MVA Stuttgart und der TAMARA sind auf die geringen Konzentrationen an partikelgebundenen HxCDD zurückzuführen. Die mittleren Abweichungen zwischen den Parallelmessungen der partikelgebundenen HxCDD lagen für 60% der Datenpunkte unter 20%.

Insgesamt kann nicht festgestellt werden, welcher der Einzelschritte den größten Einfluss auf die Messergebnisse besitzt, da für die Probenahme ohne anschließende Analyse keine separate Fehlerbetrachtung durchgeführt wurde.

Unter den folgenden Standardbedingungen:

- Temperatur  $T = 125^{\circ}\text{C}$
- Volumenstrom Rauchgas  $\dot{V} = 500 \text{ m}_N^3/\text{h}$
- HxCDD-Konzentration  $c_{\text{HxCDD}} = 100 \text{ ng}/\text{m}_N^3$
- Staubkonzentration  $c_{\text{Staub}} = 100 \text{ mg}/\text{m}_N^3$

wurde experimentell der systematische Fehler der sich aus Dosierung des Dioxins und des Flugstaubes, der Probenahme und der Analyse zusammensetzenden Gesamtmethode ermittelt. In Abbildung 4-37 sind die Konzentrationen an partikelgebundenem bzw. gasförmig vorliegenden HxCDD für die Parallelmessungen zur Überprüfung der Gesamtmethode dargestellt.

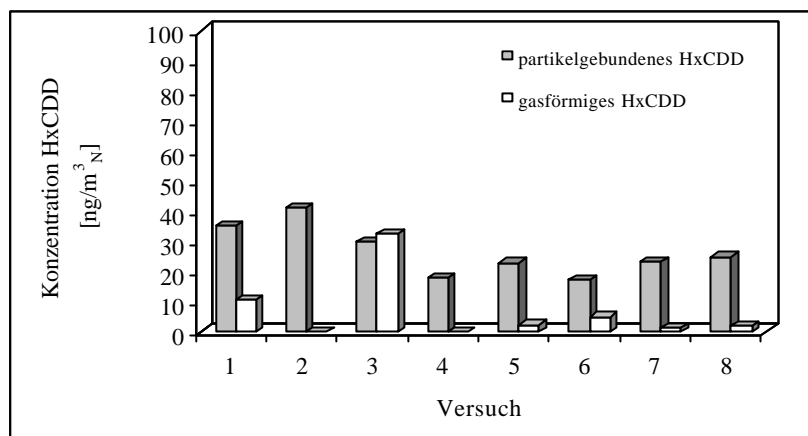


Abbildung 4-37 Überprüfung der Gesamtmethode, Konzentration des partikelgebundenen und gasförmig vorliegenden Anteils des HxCDD; gemessen mit Flugstaub der MVA Mannheim

Die mittlere Konzentration des partikelgebundenen HxCDD betrug  $c_{\text{ads}} = 27 \pm 8 \text{ ng/m}^3_{\text{N}}$ . Aufgrund des hohen Kohlenstoffgehaltes des verwendeten Flugstaubes der MVA Mannheim, lag der größte Teil des HxCDD bei  $T = 125^\circ\text{C}$  partikelgebunden vor. In Tabelle 4-21 sind die Ausgangskonzentrationen und die Konzentrationen des partikelgebundenen Anteiles sowie die daraus resultierenden Wiederfindungsraten als Mittelwerte aller Versuche zusammengefasst. Eine Auswertung des gasförmig vorliegenden Anteils des HxCDD konnte aufgrund der stark voneinander abweichenden Ergebnisse nicht durchgeführt werden.

Tabelle 4-21 Ausgangskonzentration, Konzentration des partikelgebundenen sowie des gasförmig vorliegenden Anteils des HxCDD und Wiederfindungsrate für die Versuche zur Ermittlung des Fehlers der Gesamtmethode (Die Fehlerangabe bezieht sich auf die mittlere Abweichung)

Ausgangskonzentration	Konzentration partikelgebundenes HxCDD	Konzentration gasförmiges HxCDD	Wiederfindungsrate
[ng/m <sup>3</sup> <sub>N</sub> ]	[ng/m <sup>3</sup> <sub>N</sub> ]	[ng/m <sup>3</sup> <sub>N</sub> ]	[%]
$96 \pm 7$	$27 \pm 8$	n. a. <sup>1</sup>	$36 \pm 15$

Anhand der Experimente zur Bestimmung des Fehlers der Gesamtmethode bestätigt sich die Vermutung, dass der größte Anteil des Fehlers auf die Messung des gasförmigen HxCDD zurückzuführen ist.

Um den Einfluss der Probenahmen mittels Impaktor und Glasprobenahme zu untersuchen, wurden Messungen zur Bestimmung der Wiederfindungsrate des gasförmigen HxCDD auf XAD-Harz ohne Staubdosierung durchgeführt. Ein Einfluss der Probenahme mit dem Impaktor bzw. der Glasprobenahmeeinheit konnte nicht festgestellt werden, Abbildung 4-38.

<sup>1</sup> nicht auswertbar

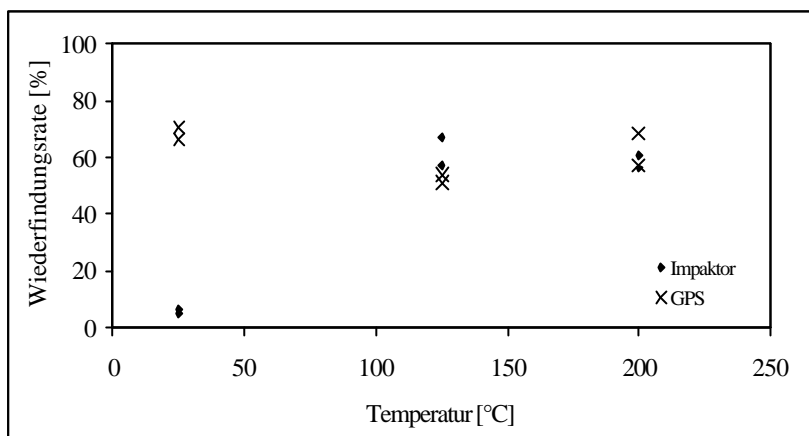


Abbildung 4-38 Temperaturabhängigkeit der Wiederfindungsrate des HxCDD auf XAD, gemessen hinter GPS und Impaktor an AEOLA

Die geringe Wiederfindungsrate des gasförmigen HxCDD für die Messung mit dem Impaktor bei einer Temperatur von  $T = 25^{\circ}\text{C}$  ist auf eine zu geringe Wiederfindungsrate während der Analyse zurückzuführen. Insgesamt führten die Messungen des gasförmig vorliegenden HxCDD sowohl hinter der Glasprobenahmesonde als auch hinter dem Impaktor zu ähnlichen Ergebnissen. Die Wiederfindungsraten lagen zwischen  $61\% \pm 7\%$  bei der Messungen mit der Glasprobenahmesonde und  $60\% \pm 4\%$  für die Experimente mit dem Impaktor. Demnach treten für beide Probenahmesysteme die gleichen systematischen Fehler auf.

In Tabelle 4-22 sind die Mittelwerte der Gesamtwiederfindungsraten an HxCDD für die verschiedenen Stäube sowie der Wert für die Experimente ohne Staub zusammengefasst.

Tabelle 4-22 Mittelwerte der Gesamtwiederfindungsrate, partikelgebundener und gasförmiger Anteil, für alle durchgeführten Experimente (Die Fehlerangabe bezieht sich auf die mittlere Abweichung)

Gesamtwiederfindungsrate				
[%]				
	Ohne Staub	TAMARA	MVA Stuttgart	MVA Mannheim
Impaktor	$60 \pm 4$	$93 \pm 30$	k. M. <sup>II</sup>	k. M.
Glasprobenahme	$61 \pm 7$	k. M.	$46 \pm 25$	$54 \pm 18$

Die höchste HxCDD-Gesamtwiederfindungsrate liegt für die Messungen mit Impaktor, Flugstaub TAMARA, vor.

Anhand von Messungen der Wiederfindungsrate an gasförmigem HxCDD in Abhängigkeit von der Ausgangskonzentration wurde deutlich, dass der größte Beitrag der hohen mittleren Abweichung aus der Messung des gasförmigen Anteils mit XAD stammt.

<sup>II</sup> keine Messung

In Tabelle 4-23 sind die Mittelwerte der Messungen der partikelgebundenen sowie der gasförmigen HxCDD bei  $T = 125^{\circ}\text{C}$  und einer Ausgangskonzentration an HxCDD von  $c_{\text{HxCDD}} \approx 100 \text{ ng/m}_N^3$  gegenübergestellt.

Tabelle 4-23 Wiederfindungsraten des partikelgebundenen und des gasförmigen Anteils des HxCDD für Experimente mit den verwendeten Flugstäuben sowie des gasförmigen Anteils für die Messungen ohne Staub bei einer Temperatur von  $T = 125^{\circ}\text{C}$  und einer Ausgangskonzentration an HxCDD von  $c_{\text{HxCDD}} \approx 100 \text{ ng/m}_N^3$

Wiederfindungsrate							
[%]							
	Ohne Staub	TAMARA		MVA Stuttgart		MVA Mannheim	
	Gasf. Anteil	Staubgeb. Anteil	Gasf. Anteil	Staubgeb. Anteil	Gasf. Anteil	Staubgeb. Anteil	Gasf. Anteil
Impaktor	$60 \pm 4$	$37 \pm 2$	$56 \pm 27$	k. M.	k. M.	k. M.	k. M.
Glasprobenahme	$61 \pm 7$	k. M.	k. M.	$7 \pm 3$	$25 \pm 19$	$47 \pm 20$	$13 \pm 10$

Die Messungen des gasförmigen Anteils der HxCDD für die Flugstäube der MVA Stuttgart und Mannheim fanden mit der Glasprobenahmesonde statt. In diesen Experimenten liegen die mittlere Abweichungen wesentlich höher, als für die Messungen mit der Kombination von Impaktor und XAD-Harz, die mit dem Flugstaub der TAMARA durchgeführt wurden.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass eine Messung des gasförmigen Anteils für die Flugstäube der MVA Mannheim und Stuttgart nicht möglich ist. Die Berechnung der Gas-/ Partikel- Verteilung des HxCDD beruht auf der Differenzbildung zwischen der Ausgangskonzentration im Reaktor und der Menge an partikelförmig gebundenen HxCDD.

## 5. ERGEBNISSE

### 5.1. CHARAKTERISIERUNG DER VERWENDETEN FLUGSTÄUBE

Die chemische Zusammensetzung von Flugstäuben verschiedener MVA hängt stark von der Zusammensetzung des eingetragenen Müll, der Verbrennungsführung sowie der Probenahme und Probenteilung ab.

Die in dieser Arbeit verwendeten Flugstäube stammen aus den Müllverbrennungsanlagen Mannheim und Stuttgart sowie von der halbtechnischen Versuchsanlage TAMARA. Von der Versuchsanlage TAMARA wurden zwei verschiedene Flugstäube mit den Bezeichnungen TAMARA bzw. TAMARA 2/98 verwendet. Eine Zuordnung zwischen der Müllzusammensetzung und den chemisch-physikalischen Eigenschaften ist nur für den Staub TAMARA 2/98 möglich. Bei dieser Kampagne wurden homogenisierter zerkleinerter Hausmüll und BRAM in einem Verhältnis von 70% zu 30% verwendet.

Das Hauptunterscheidungsmerkmal sind die Filtereinheiten, aus denen die Stäube stammen. An der MVA Stuttgart [FIRMENMITTEILUNG MVA STUTTGART] und an der TAMARA befinden sich Gewebefilter. An der MVA Mannheim [FIRMENMITTEILUNG MVV GMBH] ist ein Elektrofilter eingesetzt. Für die Durchführung der Experimente wurde die Grobfraction des Flugstaubes mit  $d > 20 \mu\text{m}$  über eine Windsichtung, Turboplex-Windsichter 100 ATP, Firma Hosokawa Alpine AG, abgetrennt. Durch die Sichtung sollten grobe Partikel abgeschieden werden, um eine engere Partikelgrößenverteilung zu erhalten.

#### 5.1.1. CHEMISCHE ZUSAMMENSETZUNG DER FLUGSTÄUBE

Eine Elementaranalyse wurde sowohl von den unbehandelten, als auch von der nach der Abtrennung der Grobfraction  $d > 20 \mu\text{m}$  erhaltenen Feinfraktion mittels totalreflektierender Röntgenfluoreszenzspektroskopie, TRFA, durchgeführt.

Die Bestimmung der Gehalte an Chlorid, Fluorid, Bromid und Sulfat erfolgte in den wässrigen Extrakten mittels Ionenchromatographie. Der Quecksilbergehalt der Proben wurde mittels Atomabsorptionsspektroskopie gemessen.

Die Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes erfolgte coulometrisch. Bei der coulometrischen Messung wird der Flugstaub verbrannt. Die Menge des entstehenden Kohlendioxids wird anschließend über eine Endpunkttitration ermittelt. Die Tabellen 5-1, S. 98, und 5-2, S. 99, zeigen eine Zusammenfassung der chemischen Zusammensetzung der Flugstäube vor und nach Abtrennung der Grobfraction.

Die Hauptbestandteile sowohl der unbehandelten als auch der gesichteten Flugstäube sind mit 70 % die Alkali- und Erdalkalisulfate und -chloride. Im Vergleich zu, aus der Literatur

bekannten Daten von Flugstäube anderer MVAs, lagen die Gehalte an den untersuchten Elementen im unteren Konzentrationsbereich. Ausnahmen bildeten für den Flugstaub der MVA Stuttgart die Konzentrationen an Cadmium, Schwefel und Zinn. Auffallend waren für alle drei Flugstäube die höheren Gehalte an Kupfer und zusätzlich der hohe Chlorgehalt der TAMARA-Flugstäube.

Aus der Verbrennung werden Schwermetalle [BORCHERS; THOMÉ-KOZMIENSKY, 1989] meist als flüchtige Chloride ausgetragen. Diese kondensieren anschließend im kälteren Teil der Anlage auf dem Flugstaub. Aufgrund der höheren spezifischen Oberfläche kleinerer Partikel erfolgt eine Anreicherung dieser Verbindungen in der Feinfraktion des Flugstaubes. Speziell für den Flugstaub der MVA Mannheim ließ sich eine Erhöhung des Chloridgehaltes um 100 % und des Kupfergehaltes um 60 % feststellen. Bei allen drei Flugstäuben sank der Eisengehalt mit abnehmender Partikelgröße. Ein gegenläufiger Trend lag für das Cadmium und Kalium bei den einzelnen Flugstäuben vor. Während der Cadmium-Gehalt der Flugstäube der MVA Mannheim und Stuttgart sowohl im Ausgangsmaterial, als auch in der anschließend abgetrennten Feinfraktion gleich blieb, erhöhte er sich für die TAMARA-Flugstäube auf das Doppelte. Die Konzentration des Kaliums im Staub stieg für die Flugstäube der MVA Mannheim und Stuttgart und sank für die TAMARA-Flugstäube in Abhängigkeit von der Partikelgröße.

Ein wesentlicher Unterschied zwischen den drei Flugstäuben bestand im Gehalt an Kohlenstoff. Der Flugstaub der MVA Mannheim zeigte mit 1,02 Gew.-% den typischen Wert für eine kommunale Müllverbrennungsanlage. Mit 0,3 Gew.-% besaßen die Flugstäube der MVA Stuttgart und der TAMARA 2/98 einen wesentlich geringeren C-Gehalt. Der Gehalt an Kohlenstoff von 0,1 Gew.-% des Flugstaubes der TAMARA war auf den guten Ausbrand des Müllinputs zurückzuführen. Aus den Untersuchungen von BIRNBAUM (1996) ist eine Abreicherung des Kohlenstoffgehaltes in der Feinfraktion bekannt, Abbildung 5-1.

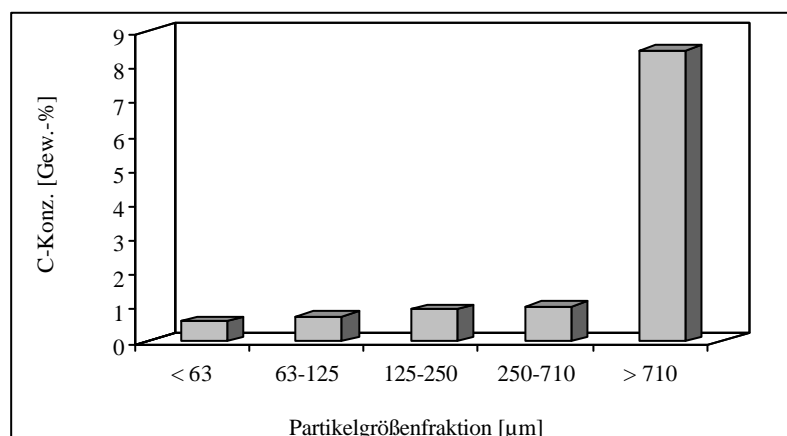


Abbildung 5-1 Kohlenstoffkonzentration verschiedener Siebfraktionen des Flugstaubes des HKW Mannheim [BIRNBAUM, 1996]

ERGEBNISSE

Tabelle 5-1 Elementaranalyse des unbehandelten Flugstaubes <sup>[1]</sup>

Element	MVA Stuttgart [g/kg]	MVA Mannheim [g/kg]	TAMARA 2/98 [g/kg]	Literatur [BIRNBAUM, 1996] [g/kg]
Ag	0,081	0,037	0,046	k.A. <sup>2</sup>
Al	53,42	59,62	16,80	28-120
As	0,051	0,080	0,045	0,04-0,2
Ba	2,725	3,415	0,461	k.A.
Ca	109,90	124,29	28,90	40-340
Cd	1,380	0,635	0,681	0,1-1,4
Co	0,115	0,078	0,050	k.A.
Cr	0,696	0,784	0,484	0,3-2
Cu	2,210	1,449	2,387	0,05-5
Fe	18,403	19,29	11,75	10-60
J	0,230	0,140	0,067	k.A.
K	57,63	42,23	114,72	30-160
Mn	0,857	1,030	0,494	0,4-4
Mo	0,086	0,081	0,044	k.A.
Ni	0,190	0,289	0,121	0,1-1
P	23,03	17,725	11,461	k.A.
Pb	21,01	9,312	24,586	2,5-250
Rb	0,326	0,141	0,465	k.A.
S	67,25	30,451	44,678	10-50
Sb	2,683	1,558	0,819	0,15-2,5
Se	1,092	0,019	0,028	k.A.
Sn	3,994	2,451	1,925	0,5-6
Sr	0,337	0,366	0,102	k.A.
Ti	6,164	6,532	1,047	3-20
Tl	0,049	0,022	0,214	k.A.
V	0,254	0,335	0,049	k.A.
W	0,308	0,129	0,216	k.A.
Zn	34,37	27,68	17,291	5-10
Zr	0,089	0,117	0,029	k.A.
F <sup>[3]</sup>	4,675	4,373	6,325	0,1-3
Cl <sup>[2]</sup>	48,720	50,74	119,752	30-200
Br <sup>[2]</sup>	1,493	1,206	2,401	k.A.
S <sup>[4]</sup>	205,728	167,3	200,247	k.A.
C <sup>5</sup>	k.A.	k.A.	k.A.	6-41.

<sup>1</sup> Analysen mittels TRFA

<sup>2</sup> keine Angaben

<sup>3</sup> Analysen über Ionenchromatographie im wasserlöslichen Anteil

<sup>4</sup> Als Sulfat im wasserlöslichen Anteil mittels Ionenchromatographie gemessen

<sup>5</sup> Coloumetrische Bestimmung



ERGEBNISSE

Tabelle 5-2 Elementaranalyse der Feinfraktion des gesichteten Flugstaubes  $d_{\text{Partikel}} < 20 \mu\text{m}$  [6]

Element	MVA Stuttgart [g/kg]	MVA Mannheim [g/kg]	TAMARA [g/kg]	TAMARA 2/98 [g/kg]
Ag	0,123	0,079	0,14	0,098
Al	n.b.	n.b.	n.b.	10,836
As	n.b.	n.b.	n.b.	0
Ba	0,504	0,326	1,00	0,833
Ca	20,66	36,25	31,66	70,236
Cd	1,370	0,669	1,75	1,232
Co	n.b.	n.b.	0,13	n.b.
Cr	0,208	0,207	0,21	0,485
Cu	2,576	2,548	3,12	2,294
Fe	4,716	7,035	9,49	5,491
Ga	0,025	0,024	n.b.	0,038
K	140,7	140,9	190,65	73,662
Mn	0,243	0,347	0,41	0,288
Mo	0,061	0,050	0,03	0,074
Ni	0,088	0,076	n.b.	0,088
P	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Pb	23,34	23,35	49,75	21,19
Rb	0,483	0,560	0,6	0,308
S	59,81	50,86	56,84	38,564
Sb	3,237	1,254	n.b.	4,311
Se	0,036	0,054	0,04	0,031
Sn	5,057	2,698	2,75	6,983
Sr	0,058	0,095	0,11	0,145
Ti	0,902	1,639	1,35	2,652
Tl	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
V	0,021	0,029	0,09	0,047
W	0,290	0,181	n.b.	0,360
Zn	52,65	21,391	54,42	41,741
Zr	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
F <sup>[7]</sup>	1,219	3,701	n.b.	4,355
Cl <sup>[5]</sup>	21,679	104,2	114,44	128,250
Br <sup>[5]</sup>	0,522	1,344	n.b.	1,442
S	254,520	179,7	29,78	123,523
Hg <sup>[8]</sup>	n.b.	n.b.	$3,65 \cdot 10^{-4}$	n.b.
C <sup>9</sup>	10,2	3,0	1,0	3,0

<sup>6</sup> Analysen mittels TRFA

<sup>7</sup> Im wasserlöslichen Anteil, Schwefel als Sulfat, mittels Ionenchromatographie gemessen

<sup>8</sup> Im wasserlöslichen Anteil mittels Ionenchromatographie gemessen

<sup>9</sup> Coloumetrische Bestimmung

### 5.1.2. DIOXINGEHALT DER FLUGSTÄUBE

Die Messungen des Dioxin- und Furangrundgehaltes fanden am Institut für Technische Chemie im Bereich Chemisch - Physikalische Verfahren des Forschungszentrum Karlsruhe statt.

Für die Bestimmung der Grundbelastung der Flugstäube an PCDD/F wurden verschiedene Aufschluss- und Extraktionsmethoden verwendet:

- Toluolaufschluss
- Hochdruckextraktion (HFI)

Bei der Behandlung der Flugstäube über eine Hochdruckextraktion wird die Flugstaubmatrix vollständig zerstört. Damit ist eine Freisetzung der eingebundenen Dioxine und Furane möglich. Im Unterschied dazu löst die Toluolextraktion nur die auf der Oberfläche bzw. in freizugänglichen Poren befindlichen PCDD/F.

In den Tabellen 5-3 bis 5-5 sind die Gehalte an tetra- bis octachlorierten Dioxinen und Furanen zu einem Summenwert zusammengefasst. Einzeln ist die Summe der HxCDD aufgeführt, da mit dem 1,2,3,4,6,9-HxCDD als Referenzdioxin gearbeitet wurde.

Tabelle 5-3 Dioxin- und Furangrundbelastung der unbehandelten Flugstäube; Toluolaufschluss

Gemessenes Kongener	MVA Stuttgart Toluolaufschluss [ng/g]	MVA Mannheim Toluolaufschluss [ng/g]
Σ PCDD (Tetra bis Octa)	20	168
Σ PCDF (Tetra bis Octa)	11	60
Σ HxCDD	3	17

Tabelle 5-4 Dioxin- und Furangrundbelastung der unbehandelten Flugstäube; Hochdruckextraktion (HFI)

Gemessenes Kongener	MVA Stuttgart HFI [ng/g]	MVA Mannheim HFI [ng/g]	TAMARA 2/98 HFI [ng/g]
Σ PCDD (Tetra bis Octa)	14	249	354
Σ PCDF (Tetra bis Octa)	10	87	180
Σ HxCDD	2	21	62

Tabelle 5-5 Dioxin- und Furangrundbeladung der Feinfraktion der gesichteten Flugstäube; Hochdruckextraktion (HFI)

Gemessenes Kongener	MVA Stuttgart HFI [ng/g]	MVA Mannheim HFI [ng/g]	TAMARA HFI [ng/g]	TAMARA 2/98 HFI [ng/g]
Σ PCDD (Tetra bis Octa)	83	932	203	275
Σ PCDF (Tetra bis Octa)	58	236	80	141
Σ HxCDD	3	44	41	42

Über den Toluolaufschluss ließen sich für den Flugstaub der MVA Mannheim etwa 70 % der PCDD/F aus dem Feststoff lösen. Demzufolge waren nur etwa 30 % der Dioxine und Furane in die Flugstaubpartikeln eingebunden. Ein derartiges Ergebnis war aufgrund der heterogener Bildungsmechanismen an der Partikeloberfläche zu erwarten. Im Rahmen der Messgenauigkeit bestand für den Flugstaub der MVA Stuttgart kein Unterschied zwischen den über den Toluolaufschluss und die Hochdruckextraktion bestimmten Grundgehalt an Dioxinen und Furanen.

Neben dem Toluolaufschluss und der Hochdruckextraktion fand eine Bestimmung der Grundbeladung der verwendeten Flugstäube an PCDD/F über die in Kapitel 4.6. beschriebene Analysenvorschrift statt. Hierbei lag die Grundbeladung der verwendeten Flugstäube an HxCDD unterhalb der Nachweisgrenze. Dies ist neben dem Extraktionsverfahren hauptsächlich auf die höhere Nachweisgrenze der vereinfachten Analysenvorschrift zurückzuführen. Bei der mit Toluol durchgeführten Soxhletextraktion können, aufgrund der geringen Temperaturen, nur die an der Oberfläche oder in frei zugänglichen Poren adsorbierten Dioxine und Furane extrahiert werden. Dementsprechend waren die während der durchgeführten Experimente analysierten Konzentrationen an HxCDD nur auf die Adsorption des Referenzdioxins 1,2,3,4,6,8-HxCDD zurückzuführen.

### 5.1.3. PHYSIKALISCHE EIGENSCHAFTEN

Zur Beschreibung der physikalischen Eigenschaften wurden die Partikelgrößenverteilung, die Materialdichte, die spezifische sowie die BET - Oberfläche der Flugstäube gemessen.

In einer guten Näherung konnten die erhaltenen Kurven als log-Normalverteilung beschrieben werden, deren Modalwert  $d_g$  und deren Verteilungsbreite  $\ln \sigma_g$  über folgende Messmethoden bestimmt wurden:

- Streulichtmessung (PCS)
- Elektronenmikroskopie (REM)
- Mobilitätsanalysator (SMPS)

#### 5.1.3.1 PARTIKELGRÖßENVERTEILUNG DER UNGESICHTETEN FLUGSTÄUBE

Die PCS-Messungen des ungesichteten Flugstaubes der MVA Mannheim zeigte eine log-Normalverteilung mit einem Peak bei  $d_g = 1 \mu\text{m}$ . Durch die Abscheidung der Partikel mit  $d > 0,8 \mu\text{m}$  mittels des im SMPS integrierten Vorimpaktors wurde ein zweiter Peak deutlich, der sich über die REM- Aufnahme der Partikelgrößenverteilung nicht verifizieren ließ. Allerdings erfasst die Bildauswertung Partikel erst ab einem Durchmesser von  $d > 250 \text{ nm}$ . Anhand der Auswertung der Summenverteilung  $Q_0(d_p)$  der Partikelgröße ergab sich für den ungesichteten Flugstaub der MVA Mannheim eine monomodale Verteilung der Partikel mit einem Modalwert  $d_g = 1 \mu\text{m}$  und einer Verteilungsbreite  $\ln \sigma_g = 1$ .

Die Partikelgrößenverteilung des Flugstaubes der MVA Stuttgart konnte durch eine log-Normalverteilung mit einem Modalwert bei  $d_g = 0,8 \mu\text{m}$  beschrieben werden. Nach der Abtrennung der Partikel mit einem Durchmesser  $d > 0,8 \mu\text{m}$  im Vorimpaktor des SMPS schien die Verteilung einen zweiten Peak bei  $d_g = 0,2 \mu\text{m}$  zu besitzen. Anhand der REM-Aufnahme ließ sich dieser Mode nicht reproduzieren.

Die ungesichteten Flugstäube der MVA Stuttgart und Mannheim besaßen Partikel in einem Größenbereich von  $0,1 \mu\text{m} \leq d \leq 20 \mu\text{m}$ , die über eine log-Normalverteilung beschrieben werden konnten. Die Modalwerte und Verteilungsbreiten für die einzelnen Flugstäube sind in Tabelle 5-6 zusammengefasst. Für den ungesichteten TAMARA-Flugstaub der Kampagne 2/98 lagen keine Daten vor.

Tabelle 5-6 Modalwerte und Verteilungsbreiten der ungesichteten Flugstäube TAMARA, MVA Stuttgart und MVA Mannheim, gemessen über REM, PCS und SMPS

Mess- verfahren	TAMARA-Flugstaub		Flugstaub MVA Stuttgart		Flugstaub MVA Mannheim	
	Modalwert $d_g$ [ $\mu\text{m}$ ]	Verteilungs- breite $\ln \sigma_g$	Modalwert $d_g$ [ $\mu\text{m}$ ]	Verteilungs- breite $\ln \sigma_g$	Modalwert $d_g$ [ $\mu\text{m}$ ]	Verteilungs- breite $\ln \sigma_g$
REM	$0,68 \pm 0,1$	$0,73 \pm 0,1$	0,5	0,9	1,0	1,0
PCS	0,8	1,1	0,8	1,1	1,0	1,1
SMPS <sup>1</sup>	0,34	0,69	0,2	0,4	0,2	0,5

### 5.1.3.2 PARTIKELGRÖßENVERTEILUNG DER GESICHTETEN FLUGSTÄUBE

Durch die Sichtung der Flugstäube wurden alle Partikel mit einem Durchmesser  $d > 20 \mu\text{m}$  abgetrennt. Die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung erfolgte über eine Streulichtmessung an der AEOLA und eine Mobilitätsanalyse an einer Laboranlage.

Alle Partikelgrößenverteilungen der verwendeten Flugstäube, MVA Mannheim, MVA Stuttgart, TAMARA und TAMARA 2/98, ließen sich durch eine log-Normalverteilung beschreiben. Beispielhaft sind in den Abbildungen 5-2 und 5-3 die mit Hilfe des SMPS, des PCS und des Impaktors gemessenen Partikelgrößenverteilungen als Häufigkeitsdichtefunktion und Häufigkeitssummenverteilung dargestellt. Die Ergebnisse für die Messung der Partikelgrößenverteilung der gesichteten Flugstäube der TAMARA und der MVA Mannheim sowie Stuttgart sind in Tabelle 5-7 zusammengefasst.

<sup>1</sup> Vor der Messung Abtrennung der Grobfraction über  $0,8 \mu\text{m}$  mittels Vorimpaktor

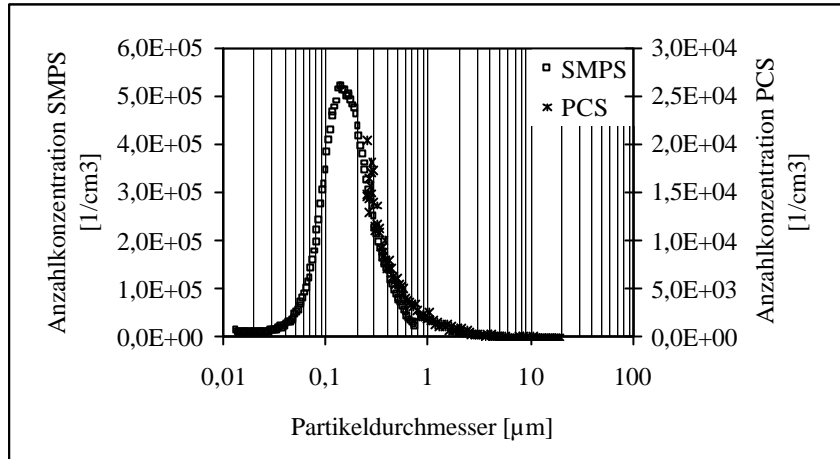


Abbildung 5-2 Häufigkeitsdichteverteilung ( $q_0$ ) des gesichteten, redispergierten Flugstaubes der TAMARA 2/98, gemessen mit SMPS und PCS

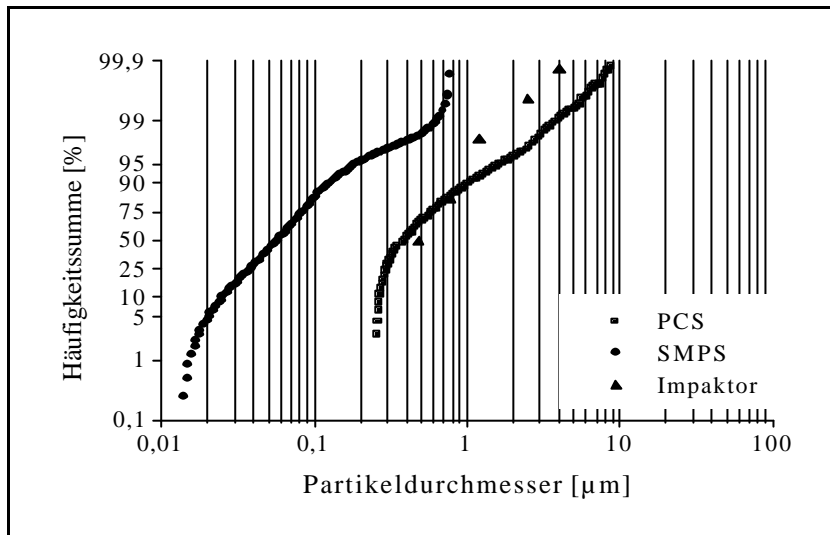


Abbildung 5-3 Häufigkeitssummenverteilung ( $Q_0$ ) des gesichteten, redispergierten Flugstaubes von TAMARA 2/98, gemessen mit SMPS, Impaktor und PCS

Tabelle 5-7 Modalwerte und Verteilungsbreiten der gesichteten, redispergierten Flugstäube der TAMARA, TAMARA 2/98, der MVA Stuttgart und der MVA Mannheim, gemessen mit Impaktor, PCS, SMPS und REM

Mess- verfah- ren	TAMARA- Flugstaub		TAMARA 2/98- Flugstaub		Flugstaub MVA Stuttgart		Flugstaub MVA Mannheim	
	Modal- wert $d_g$ [ $\mu\text{m}$ ]	Vertei- lungs- breite $\ln \sigma_g$	Modal- wert $d_g$ [ $\mu\text{m}$ ]	Vertei- lungs- breite $\ln \sigma_g$	Modal- wert $d_g$ [ $\mu\text{m}$ ]	Vertei- lungs- breite $\ln \sigma_g$	Modal- wert $d_g$ [ $\mu\text{m}$ ]	Vertei- lungs- breite $\ln \sigma_g$
Impaktor	0,4-0,5	0,5-0,7	0,4-0,8	0,6-0,9	k.M. <sup>2</sup>	k.M.	k.M.	k.M.
PCS	0,4-0,6	0,8-1,4	0,5-0,8	0,6-1,3	0,4-0,6	0,8-1,1	0,4-0,6	0,7-1,2
SMPS <sup>3</sup>	0,05	0,7	k.M.	k.M.	0,05	0,7	0,2	0,8
REM	0,25-0,5	0,5-0,8	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.	k.M.

Anhand der Auswertung der als log-Normalverteilung approximierten Partikelgrößenverteilungen der untersuchten Flugstäube ließ sich erkennen, dass eine unvollständig über das PCS bzw. den Impaktor gemessene Größenverteilung der Partikel zu einer Überschätzung des Modalwertes führte. Nach der Abtrennung der Partikel mit einem Partikeldurchmesser  $d > 0,8 \mu\text{m}$  durch den Vorimpaktor des SMPS werden von diesem Gerät nur ein Teil der Partikel erfasst. Diese Art der Bestimmung der Partikelgrößenverteilung führt zu einer Unterschätzung des Modalwertes.

In seinen Untersuchungen zeigt [HARYANTO, 1998], dass die Verschiebung zu größeren Modalwerten von der Verteilungsbreite abhängig ist. Bei einer Verteilungsbreite  $\ln \sigma_g$  von 1,1 wird der Modalwert um einen Faktor 2 nach rechts verschoben.

Für die vorliegenden Partikelgrößenverteilungen mit einer Verteilungsbreite  $\ln \sigma_g$  zwischen 0,5 und 1,25 konnte dieser Effekt vernachlässigt werden.

Als Grundlage zur Berechnung der freien Adsorptionsfläche des Flugstaubes dienten die Modalwerte und Verteilungsbreiten der mittels Impaktor bzw. PCS gemessenen Partikelgrößenverteilungen der in die Versuchsanlage AEOLA redispergierten Flugstäube der MVA Mannheim und Stuttgart sowie der TAMARA.

<sup>2</sup> keine Messung

<sup>3</sup> Vor der Messung Abtrennung der Grobfraktion  $> 0,8 \mu\text{m}$  mittels Vorimpaktor

### 5.1.3.3 BERECHNUNG DER SPEZIFISCHEN PARTIKELOBERFLÄCHE

Die mittlere Oberfläche  $S_K$  und das mittlere Volumen  $V_K$  der Partikel, deren Partikelgrößenverteilung über eine log-Normal-Verteilung dargestellt werden kann, lassen sich über die Gleichungen (5-1) und (5-2) berechnen:

$$S_K = \pi * d_g^2 * \exp(2 * \ln^2 \sigma_g) \quad (5-1)$$

$$V_K = \frac{\pi}{6} * d_g^3 * \exp(4,5 * \ln^2 \sigma_g) \quad (5-2)$$

- $S_K$  mittlere Oberfläche
- $d_g$  Modalwert der log-Normalverteilung
- $\sigma_g$  Verteilungsbreite der log-Normalverteilung
- $V_K$  mittleres Partikelvolumen

In Tabelle 5-8 sind die aus den Modalwerten und den Verteilungsbreiten berechneten mittleren Oberflächen und Volumina für die untersuchten Flugstäube zusammengefasst.

Tabelle 5-8 Mittlere Oberfläche und mittleres Volumen der gesichteten Flugstäube TAMARA, TAMARA 2/98, MVA Stuttgart und MVA Mannheim

Flugstaub	Modalwert $d_g$ [ $\mu\text{m}$ ]	Verteilungs- breite $\ln \sigma_g$	Mittlere Oberfläche $S_K$ [ $\text{cm}^2$ ]	Mittleres Volumen $V_K$ [ $\text{cm}^3$ ]
TAMARA	0,5-0,8	0,6-1,25	$1,6-46 * 10^{-8}$	$0,3-303 * 10^{-12}$
TAMARA 2/98	0,4-0,8	0,5-1,1	$0,8-23 * 10^{-8}$	$0,1-62 * 10^{-12}$
MVA Stuttgart	0,4-0,6	0,8-1,1	$1,8-13 * 10^{-8}$	$0,6-26 * 10^{-12}$
MVA Mannheim	0,4-0,6	0,7-1,2	$1,3-20 * 10^{-8}$	$0,3-74 * 10^{-12}$

Mit Hilfe der Materialdichte,  $\rho_{\text{Flugstaub}} = 0,764 \text{ g/cm}^3$  kann über Gleichung (5-3) die spezifische Oberfläche berechnet werden, Tabelle 5-9.

$$A_S = \frac{S_K}{\rho_{\text{Flugstaub}} * V_K} \quad (5-3)$$

- $A_S$  spezifische Oberfläche
- $S_K$  mittlere Oberfläche
- $\rho_{\text{Flugstaub}}$  Flugstaubdichte
- $V_K$  mittleres Volumen



Tabelle 5-9 Berechnete und gemessene spezifische Oberfläche der Flugstäube TAMARA, TAMARA 2/98, der MVA Stuttgart und MVA Mannheim

Flugstaub	Berechnete spezifische Oberfläche $A_S$ [m <sup>2</sup> /g]	Gemessene spezifische Oberfläche $A_S$ (BET) [FIRMENMITTEILUNG HOSOKAWA-ALPINE-AG] [m <sup>2</sup> /g]
TAMARA	2,3 ± 1,7	3,5 ± 0,2
TAMARA 2/98	5,2 ± 4,8	3,7 ± 2,1
MVA Stuttgart	2,3 ± 1,7	2,0 ± 0,3
MVA Mannheim	2,1 ± 2,6	2,1 ± 0,4

Die gute Übereinstimmung der rechnerisch aus den gemessenen Partikelgrößenverteilungen ermittelten „Kugel“-Oberfläche mit der experimentell über BET bestimmten spezifischen Oberfläche bei den verwendeten Flugstäuben wies auf eine geringe innere Oberfläche der Partikel hin.

#### 5.1.3.4 VERGLEICH DER PARTIKELGRÖßENVERTEILUNGEN DES REDISPERGIERTEN FLUGSTAUBES MIT ERGEBNISSEN VON MESSUNGEN IM ROHGASKANAL DER TAMARA

Neben eigenen Messungen im Rohgaskanal vor dem Gewebefilter der MVA TAMARA führte das Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik der Universität Karlsruhe (IMVM) Messungen zur Partikelgrößenverteilung mittels Niederdruckkaskadenimpaktor durch. Nach der Abtrennung der Partikel mit einem Durchmesser  $\phi < 15 \mu\text{m}$  ergab sich für den Feinstaub mit einem Partikeldurchmesser  $d_p < 1 \mu\text{m}$  ein Massenanteil von 60 Massen- % [PAUR et al., 1999].

Abbildung 5-4 zeigt einen Vergleich der mittels Impaktor im Rohgaskanal der halbtechnischen Müllverbrennungsanlage TAMARA gemessenen Partikelgrößenverteilung ( $Q_3$ ) mit einer Impaktormessung des gleichen Flugstaubes nach der Redispergierung in die Versuchsanlage AEOLA.

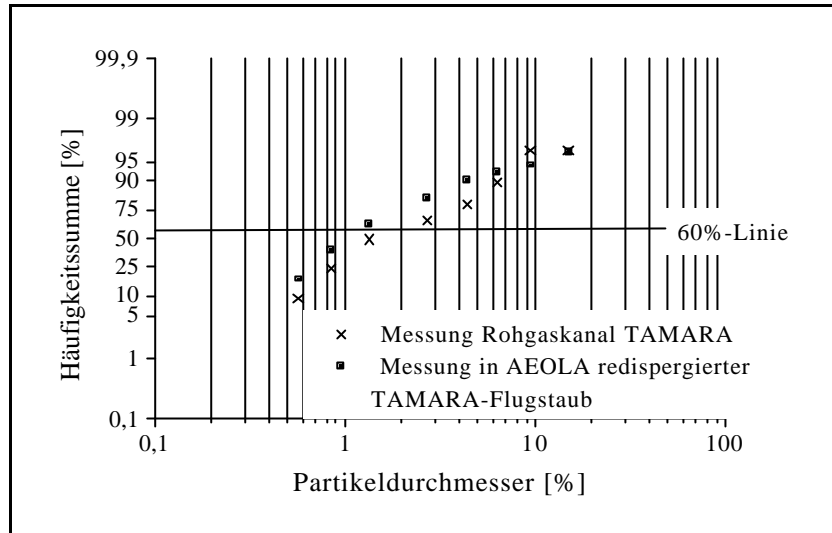


Abbildung 5-4 Impaktormessung der Häufigkeitssummenverteilung (Q<sub>3</sub>) des TAMARA Flugstaubes im Rohgaskanal sowie nach der Redispergierung des Feinanteils in die AEOLA

Im Rahmen der Messunsicherheit zeigten beide Messungen die gleichen Ergebnisse. Die Modalwerte der Partikelgrößenverteilungen lagen bei  $d_g = 1,75 \mu\text{m}$ , in AEOLA redispergierter Flugstaub, und  $d_g = 2,1 \mu\text{m}$ , Messung im Rohgaskanal der TAMARA. Aus diesem Ergebnis ließ sich ableiten, dass die Abtrennung des Feinanteils über eine Sichtung der Flugstäube und die anschließende Redispergierung keinen Einfluss auf die Partikelgrößenverteilung ausübte.

## 5.2 UNTERSUCHUNG DER AUSWIRKUNGEN DES FILTERMATERIALS UND DES XAD-ADSORBERS AUF DIE PROBENAHME AN DER LABORANLAGE

### 5.2.1 ADSORPTION DES HxCDD AUF DEM FILTERMATERIAL

Zur Untersuchung des Einflusses der Probenahme auf das sich im Aerosol einstellende Verhältnis des Dioxins zwischen der Gasphase und der Partikelphase wurden vor Beginn der Experimente Messungen zur Wechselwirkung des Referenzdioxins mit unterschiedlichen Filtermaterialien und XAD-Harz durchgeführt.

Verschiedene Untersuchungen [VAN VAECK et al., 1984; LIGOCKI UND PANKOW, 1989] weisen auf Adsorptionsprozesse organischer Verbindungen am Filtermaterial hin.

Messungen zum Einfluss des Filtermaterials auf die Bestimmung der Gas-/ Partikel- Wechselwirkung des verwendeten Referenzdioxins fanden bei einer Temperatur von  $T = 80^{\circ}\text{C}$  und einer HxCDD-Konzentration von  $c_{\text{HxCDD}} = 100 \text{ ng/m}_N^3$  und  $c_{\text{HxCDD}} = 200 \text{ ng/m}_N^3$  an der Laboranlage mit vorgereinigten Glasfaser- und Quarzfaserfiltern statt. Der Luftvolumenstrom betrug  $\dot{V} = 1 \text{ m}_N^3/\text{h}$  bei einer Versuchsdauer von  $t = 1\text{h}$ .

Für die mit Glasfaser- und Quarzfaserfilter durchgeführten Untersuchungen sind die Wiederfindung des HxCDD auf dem Filtermaterial und dem anschließenden Adsorberharz in Tabelle 5-10 zusammengefasst.

Tabelle 5-10 Vergleich des Einflusses der verschiedenen Filtermaterialien, Quarzfaser und Glasfaser, auf die Probenahme (Die Fehlerangaben beziehen sich auf die mittlere Abweichung)

Filtermaterial	Dosierung [ng/ m <sub>N</sub> <sup>3</sup> ]	Wiederfindung		
		Filter	XAD	Filter + XAD [%]
		[ng/ m <sub>N</sub> <sup>3</sup> ]	[ng/ m <sub>N</sub> <sup>3</sup> ]	
Glasfaser	198 ± 2	61 ± 42	34 ± 30	49 ± 12
Quarzfaser	98 ± 18	5 ± 1	84 ± 13	91 ± 13

Aufgrund der schlechten Wiederfindung des HxCDD für die Kombination aus Glasfaserfilter und XAD-Harz wurden in den folgenden Experimenten Quarzfaserfilter eingesetzt.

Abbildung 5-5 zeigt die Wiederfindung des HxCDD auf dem Filtermaterial und dem XAD für Quarzfaserfilter.

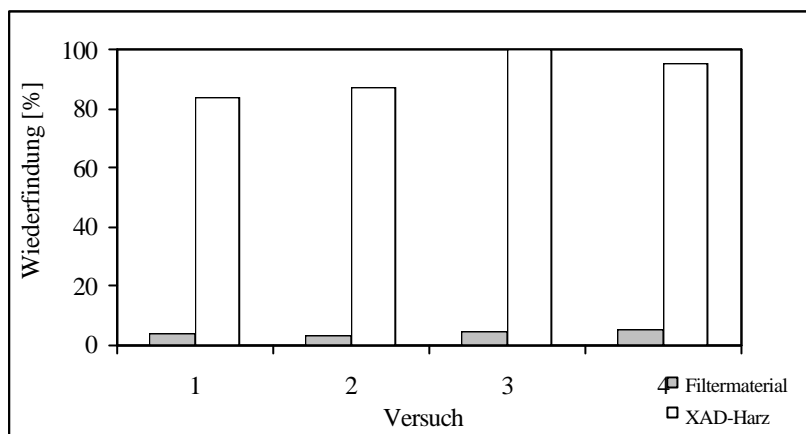


Abbildung 5-5 Wiederfindung des HxCDD für Filterartefaktuntersuchungen an Quarzfaserfiltern

Die Wiederfindung des HxCDD auf den Quarzfaserfiltern betrug  $5 \pm 1 \%$  und auf dem XAD  $84 \pm 13 \%$ . Damit adsorbierten 5 % der in der Gasphase vorhandenen HxCDD am Filtermaterial und führten so zu einer Überschätzung des feststoffgebundenen Anteils, „Blow-On“. Die Beladung des Filtermaterials nach einer Versuchsdauer von  $t = 1\text{h}$  betrug, unabhängig von der Ausgangskonzentration des HxCDD in der Gasphase,  $m_p = 20 \pm 2 \text{ ng/g}$ . Vergleicht man diesen Wert mit den üblich verwendeten Beladungen des Flugstaubes an HxCDD von  $m_p \approx 1000 \text{ ng/g}$ , so betrug der Anteil des Filtermaterials zum Blow-On circa 2%.

### 5.2.2 DESORPTION VOM FILTERMATERIAL

Zur genaueren Abschätzung des Blow-On-Anteils am Ergebnis wurden Desorptionsversuche bei einer Temperatur von  $80^\circ\text{C}$  durchgeführt. Hierzu wurden Quarzfaserfilter mit  $m_{\text{HxCDD}} = 100 \text{ ng}_{\text{abs}}$  HxCDD belegt und anschließend bei einer Temperatur von  $T = 80^\circ\text{C}$  mit einem Luftvolumenstrom von  $\dot{V} = 1 \text{ m}^3_{\text{N}}/\text{h}$  für  $t = 1\text{h}$ ,  $t = 3\text{h}$  und  $t = 5\text{h}$  durchströmt, Tabelle 5-11.

Tabelle 5-11 Desorption vom Filtermaterial; Abhängigkeit der Beladung des staubfreien Filtermaterials von der Zeit, Ausgangsmenge HxCDD =  $100 \text{ ng}_{\text{abs}}$ , Masse des Filters  $m_{\text{filter}} = 380 \text{ mg}$  (Die Fehlerangaben beziehen sich auf die mittlere Abweichung)

Zeit [h]	Wiederfindung [ng <sub>abs</sub> ]		Wiederfindung Quarzfaserfilter + XAD [%]
	Quarzfaserfilter	XAD	
1	$6 \pm 0,5$	$53 \pm 7$	$59 \pm 7$
3	$11 \pm 5$	$27 \pm 7$	$38 \pm 8$
5	$10 \pm 2$	$42 \pm 18$	$52 \pm 19$

In Abbildung 5-6 ist die Abnahme der Beladung der Quarzfaserfilter mit der Zeit dargestellt.

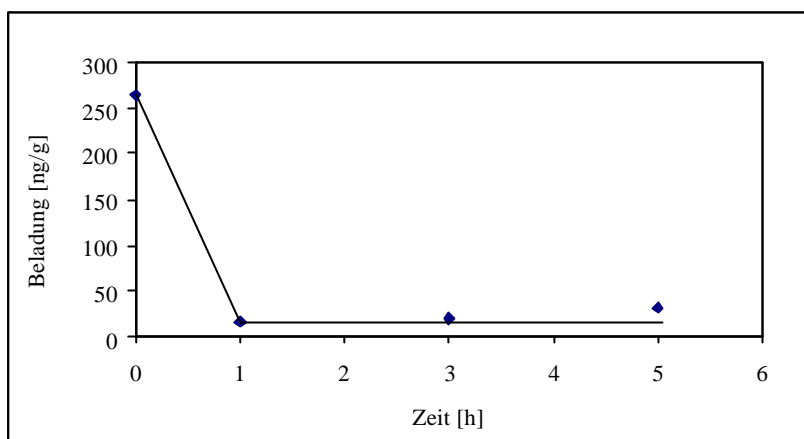


Abbildung 5-6 Abhängigkeit der Beladung des partikelfreien Filtermaterials von der Zeit

Für eine Ausgangsbeladung des Filtermaterials von  $m_p = 264 \text{ ng/g}$ , dies entsprach einer Absolutmenge an HxCDD von  $m_{\text{HxCDD}} = 100 \text{ ng}$  auf einem Filter mit der Masse von  $m_{\text{Filter}} = 380 \text{ mg}$ , nahm die Beladung des Quarzfaserfilters innerhalb einer Stunde auf den Wert von  $m_p = 16 \pm 2 \text{ ng/g}$  ab. Während der folgenden fünf Stunden konnte keine Änderung der Beladung festgestellt werden.

Anhand der Ergebnisse aus den Adsorptions- und Desorptionsmessungen an partikelfreien Filtern ließ sich feststellen, dass der Einfluss von Quarzfaserfiltern auf die gemessene Konzentration des HxCDD zu vernachlässigen war.

### 5.2.3 ADSORPTION DES GASFÖRMIGEN HxCDD AUF DEM ADSORBERHARZ

Nach dem Ausschluss eventueller Filterartefakte fanden weitere Untersuchungen zur Einflussnahme des XAD auf die Gas-/ Partikel- Verteilung des HxCDD statt. Hierzu wurden die Abhängigkeit der Adsorption von der Temperatur sowie eine mögliche irreversible Einbindung des Dioxins in die Adsorberharzmatrix untersucht.

Messungen zur Temperaturabhängigkeit der Adsorption des HxCDD auf dem XAD fanden sowohl an der Laboranlage als auch in der AEOLA ohne Staubeindosierung statt.

Während der bei Temperaturen von  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $T = 80^\circ\text{C}$  und  $T = 125^\circ\text{C}$  und einem Luftvolumenstrom von  $\dot{V} = 1 \text{ m}^3_{\text{N}}/\text{h}$  an der Laboranlage durchgeführten Experimente betrug die HxCDD-Ausgangskonzentration  $c_{\text{HxCDD}} = 100 \text{ ng}/\text{m}^3_{\text{N}}$ . Die Versuchszeit lag bei  $t = 1\text{h}$ , Tabelle 5-12.

Tabelle 5-12 Temperaturabhängigkeit der wiedergefundenen Menge an gasförmigem HxCDD, ermittelt über die Adsorption an XAD, gemessen an der Laboranlage (Die Fehlerangaben für die Wiederfindung beziehen sich eine mittlere Abweichung)

Temperatur [°C]	Dosierung [ng/m <sup>3</sup> <sub>N</sub> ]	Wiederfindung	
		[ng/m <sup>3</sup> <sub>N</sub> ]	[%]
25	120 ± 2	28 ± 0,6	25 ± 0,6
80	127 ± 11	81 ± 5	73 ± 5
125	122 ± 4	81 ± 5	68 ± 8

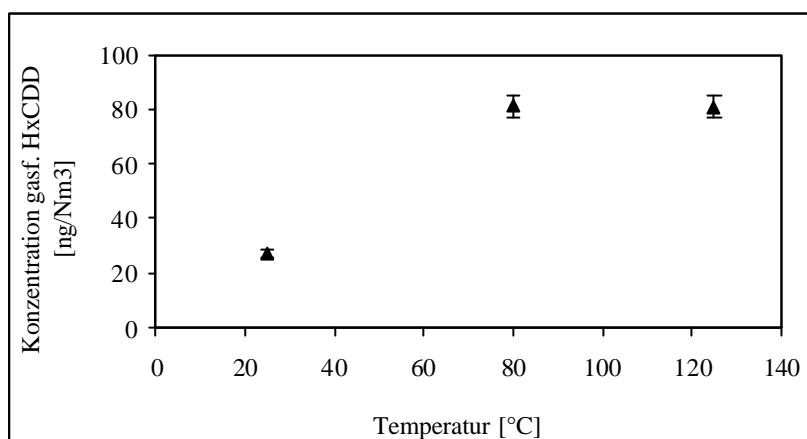


Abbildung 5-7 Temperaturabhängigkeit der wiedergefundenen Menge an gasförmigem HxCDD, ermittelt über die Adsorption an XAD, gemessen an der Laboranlage

Die Experimente an der Versuchsanlage AEOLA fanden bei einem Rauchgasvolumenstrom von  $\dot{V} = 500 \text{ m}_N^3/\text{h}$  und Temperaturen von  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $T = 125^\circ\text{C}$  und  $T = 200^\circ\text{C}$  statt. Die eidosierten Konzentrationen des gasförmigen HxCDD betragen  $c_{\text{HxCDD}} \approx 400 \text{ ng}/\text{m}_N^3$  bei  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $c_{\text{HxCDD}} \approx 100 \text{ ng}/\text{m}_N^3$  bei  $T = 125^\circ\text{C}$  und  $c_{\text{HxCDD}} \approx 200 \text{ ng}/\text{m}_N^3$  bei  $T = 200^\circ\text{C}$ . Die Probenahmevolumenströme lagen für den Impaktor bei  $\dot{V} = 798 \text{ NI}/\text{h}$  und für die Glasprobenahmesonde bei  $\dot{V} = 288 \text{ NI}/\text{h}$ . Während die Versuchszeit für die Impaktormessung  $t = 1\text{h}$  betrug, lief die Messung mit der Glasprobenahmesonde über  $t = 2\text{h}$ . In beiden Fällen war dem Adsorberharz kein Filter vorgeschaltet, so dass ein Einfluss des Filtermaterials auf die Probenahme ausgeschlossen werden konnte, Tabelle 5-13.

Tabelle 5-13 Temperaturabhängigkeit der mittels XAD-Messung bestimmten Menge an gasförmigem HxCDD, gemessen an AEOLA (Die Fehlerangaben für die Wiederfindung beziehen sich eine mittlere Abweichung)

Temperatur [°C]	Dosierung [ng/ m <sub>N</sub> <sup>3</sup> ]	Wiederfindung			
		Impaktor		Glasprobenahme	
		[ng/ m <sub>N</sub> <sup>3</sup> ]	[%]	[ng/ m <sub>N</sub> <sup>3</sup> ]	[%]
25	434 ± 70	14 ± 2	6 ± 1	170 ± 5	60 ± 2
125	94 ± 0,7	57 ± 5	62 ± 5	49 ± 1	52 ± 1
200	236 ± 3	113 ± 4	59 ± 2	122 ± 11	63 ± 6

Aufgrund der unterschiedlichen Ausgangskonzentrationen an gasförmigem HxCDD wurde in Abbildung 5-8 die Wiederfindung über der Temperatur aufgetragen.

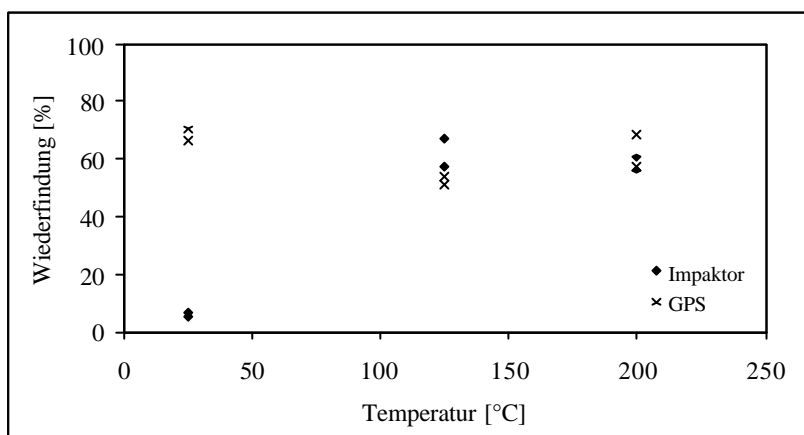


Abbildung 5-8 Temperaturabhängigkeit der Wiederfindung des gasförmigen HxCDD auf XAD-Harz, gemessen hinter GPS und Impaktor an AEOLA

Für beide Messsysteme konnte der gleiche Sachverhalt festgestellt werden. Es lag keine Temperaturabhängigkeit der Adsorptionsrate des HxCDD auf dem XAD vor. Der niedrige Wert für die Messung bei T = 25°C an der Laboranlage war auf Kondensationseffekte des HxCDD auf der Glasoberfläche zurückzuführen, da die Gesamtwiederfindung für das Referenzdioxin mit 25 ± 0,6% um den Faktor 3 geringer war, als bei den Versuchen bei T = 80°C und T = 125°C.

An der Laboranlage lag die Wiederfindung des HxCDD bei einer Temperatur von T = 80°C und T = 125°C bei 70% ± 5%. Für die Messungen an der AEOLA wurde für den Temperaturbereich ΔT zwischen T = 25°C und T = 200°C eine Wiederfindung des HxCDD von 61 ± 6% ermittelt. Sowohl für die Messung des gasförmigen Anteils des HxCDD mit dem hinter den Impaktor geschalteten XAD-Harz, als auch für die Hintereinanderschaltung der

Glasprobenahme und des Adsorberharzes konnte kein Einfluss der Temperatur festgestellt werden.

Zur Ermittlung einer irreversiblen Einbindung des HxCDD in das XAD-Harz wurde das Adsorbens mit  $m_{\text{HxCDD}} = 100 \text{ ng}_{\text{abs}}$  belegt und anschließend für drei Stunden im Trockenschrank bei einer Temperatur von  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $T = 125^\circ\text{C}$  und  $T = 200^\circ\text{C}$  gelagert. Danach wurden die Proben standardmäßig, siehe Kapitel 4.6, analysiert, Abbildung 5-9.

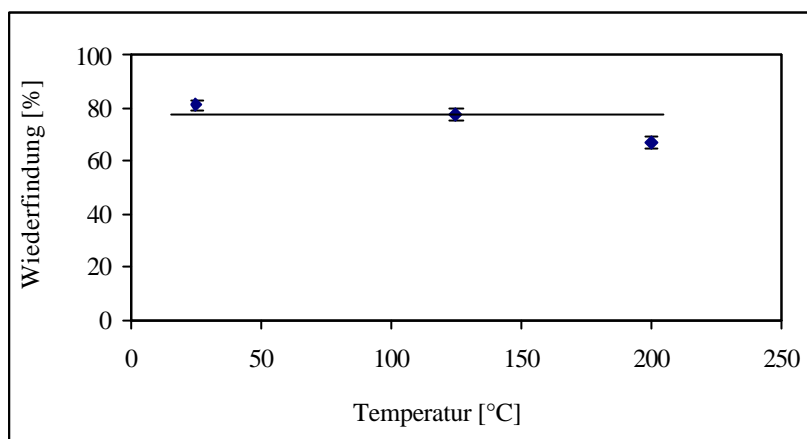


Abbildung 5-9 Wiederfindung des HxCDD auf XAD-Harz in Anhängigkeit von der Temperatur

Die Wiederfindung lag über den gesamten Temperaturbereich bei  $75 \pm 6 \%$ . Damit konnten eine irreversible Einbindung des gasförmigen HxCDD in das Adsorberharz und Desorptions- bzw. Diffusionsvorgänge des bereits adsorbierten HxCDD von der Oberfläche in die Umgebung ausgeschlossen werden.

Die im vorangegangenen Kapitel vorgestellten Messungen zeigen, dass sowohl Quarzfilter als auch das XAD-Harz für eine Bestimmung der Gas-/ Partikel- Wechselwirkung des Dioxins verwendet werden können.



### 5.3 ADSORPTIONS- UND DESORPTIONSUNTERSUCHUNGEN IM FLUGSTAUB-FESTBETT AN DER LABORANLAGE

#### 5.3.1 BESTIMMUNG DER ADSORPTIONSRATEN DES HxCDD AUF DEM FLUGSTAUB IN ABHÄNGIGKEIT VON DER VERWEILZEIT UND DER AUSGANGSKONZENTRATION AN GASFÖRMIGEN DIOXIN

An der Laboranlage, Kapitel 4.1.1., fanden Untersuchungen zur Bestimmung der Gleichgewichtsbelastungen der Flugstäube im Festbett statt [ZIMMERMANN, 2000]. Anhand dieser Ergebnisse konnte eine Abschätzung der maximal möglichen Beladung des Flugstaubes mit dem Referenzdioxin, 1,2,3,4,6,8-HxCDD, durchgeführt werden.

In einer ersten Versuchsreihe fand zunächst eine Untersuchung zur Einflussnahme der Verweilzeit des HxCDD-haltigen Gasstromes im Festbett auf die Adsorptionsrate statt. Hierfür wurde die Verweilzeit des HxCDD im Festbett durch die Verwendung unterschiedliche Festbettdicken und die Veränderung des Luftvolumenstromes variiert, siehe auch Kapitel 4.7.2. Die Experimente zur Variationen der Luftvolumenströme fanden bei einer Temperatur von  $T = 125^{\circ}\text{C}$  und einer HxCDD-Ausgangskonzentration von  $c_{\text{HxCDD}} \approx 100 \text{ ng/m}_N^3$  statt. Die Verweilzeiten des HxCDD im Festbett betragen  $t = 400 \text{ } \mu\text{sec}$  bei einem Luftvolumenstrom von  $\dot{V} = 0,77 \text{ m}_N^3/\text{h}$  und  $t = 217 \text{ } \mu\text{sec}$  bei einem Luftvolumenstrom von  $\dot{V} = 1,5 \text{ m}_N^3/\text{h}$ . Als Versuchsdauer wurde  $t = 2\text{h}$  gewählt, Tabelle 5-14

Tabelle 5-14 Abhängigkeit der Gas-/ Partikel- Wechselwirkung des HxCDD von der Verweilzeit, Variation des Volumenstromes (Die Fehlerangaben beziehen sich auf eine mittlere Abweichung)

Volumenstrom [ $\text{m}_N^3/\text{h}$ ]	Verweilzeit [ $\mu\text{sec}$ ]	Ausgangsmenge Staub [ $\text{g}_{\text{abs}}$ ]	Ausgangskonz. HxCDD [ $\text{ng}/\text{m}_N^3$ ]	Wiederfindung HxCDD (auf dem Flugstaub bzw. in der Gasphase)		
				Partikelgebunden [ $\text{ng}/\text{m}_N^3$ ]	Gasförmig [ $\text{ng}/\text{m}_N^3$ ]	Gesamt [%]
0,77	400	0,09	$90 \pm 0,6$	$45 \pm 2$	$24 \pm 13$	$76 \pm 15$
1,5	217	$0,1 \pm 0,01$	$91 \pm 0,4$	$11 \pm 3$	$61 \pm 6$	$79 \pm 8$

Die Messungen zum Einfluss der Festbetthöhe auf die Adsorptionsrate fanden bei einer Temperatur von  $T = 125^{\circ}\text{C}$  und ebenfalls bei einer HxCDD-Ausgangskonzentration von  $c_{\text{HxCDD}} \approx 100 \text{ ng}/\text{m}_N^3$  statt. Die Verweilzeiten des HxCDD im Festbett lagen zwischen

$t = 673 \mu\text{sec}$  bei einer Ausgangsstaubmasse von  $m_{\text{Staub}} = 0,2 \text{ g}$  und  $t = 171 \mu\text{sec}$  für eine Staubmenge auf dem Filter von  $m_{\text{Staub}} = 0,05 \text{ g}$ . Bei einem Luftvolumenstrom von  $\dot{V} = 1 \text{ m}^3_{\text{N}}/\text{h}$  betrug die Versuchsdauer  $t = 2\text{h}$ , Tabelle 5-15.

Tabelle 5-15 Abhängigkeit der Gas-/ Partikel- Wechselwirkung des HxCDD von der Verweilzeit, Variation der Festbetthöhe (Die Fehlerangaben beziehen sich auf eine mittlere Abweichung)

Staub- menge [g <sub>abs</sub> ]	Festbett- höhe [mm]	Verweil- zeit [μsec]	Dosierung	Wiederfindung HxCDD (auf dem Flugstaub bzw. in der Gasphase)		
			HxCDD [ng/ m <sup>3</sup> <sub>N</sub> ]	Partikel- gebunden [ng/ m <sup>3</sup> <sub>N</sub> ]	Gasförmig [ng/ m <sup>3</sup> <sub>N</sub> ]	Gesamt [%]
0,05	0,02	171	95 ± 0,5	1,4 ± 0,2	53 ± 4	29 ± 2
0,2	0,09	673	83 ± 0,3	31 ± 4	74 ± 13	64 ± 6

Mit Hilfe von Gleichung (5-4) lässt sich aus der Konzentration an partikelgebundenem Dioxin und dem Luftvolumenstrom die Adsorptionsrate des Dioxins auf den Flugstaub berechnen.

$$K_{\text{Ads}} = c_{\text{ads}} * \dot{V} \quad (5-4)$$

$K_{\text{Ads}}$  Adsorptionsrate

$c_{\text{ads}}$  Konzentration an partikelgebundenem HxCDD

$\dot{V}$  Luftvolumenstrom

In Tabelle 5-16 sind die Adsorptionsraten in Abhängigkeit von der Verweilzeit zusammengefasst.

Tabelle 5-16 Abhängigkeit der Adsorptionsrate von der Verweilzeit im Festbett (Die Fehlerangaben beziehen sich auf eine mittlere Abweichung)

Versuchsbedingung	Verweilzeit im Festbett [μsec]	Adsorptionsrate [ng/h]
Änderung des Volumenstromes	217 ± 12	16 ± 5
	400 ± 8	34 ± 1
Änderung der Festbetthöhe	171 ± 12	1,4 ± 0,2
	673 ± 2	19 ± 2

Für den verwendeten Flugstaub der MVA Stuttgart ist die Adsorptionsrate des HxCDD proportional zur Verweilzeit im Festbett, unabhängig davon, ob diese über die Veränderung der Anströmgeschwindigkeit oder durch die Staubmenge variiert wurde, Abbildung 5-10.

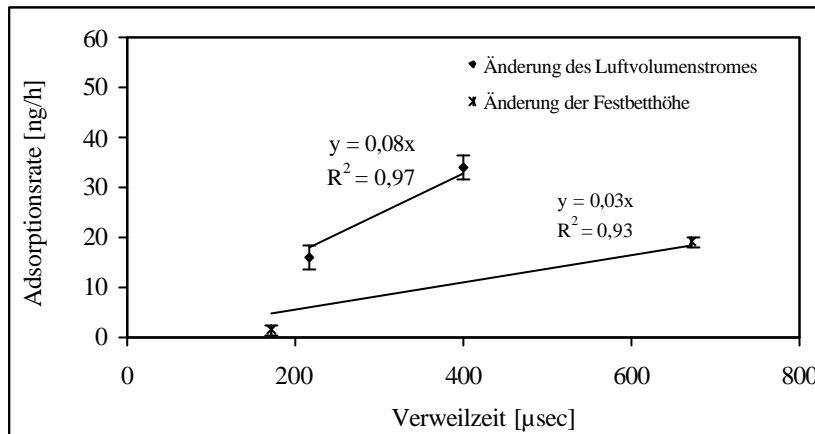


Abbildung 5-10 Abhängigkeit der Adsorptionsrate von der Verweilzeit

Die Untersuchung der Abhängigkeit der Adsorptionsrate von der Ausgangskonzentration an HxCDD wurde bei einer Temperatur von  $T = 125^{\circ}\text{C}$  und einem Luftvolumenstrom von  $\dot{V} = 1 \text{ m}^3_{\text{N}}/\text{h}$  durchgeführt. Während der zweistündigen Versuche lag die Ausgangskonzentration an gasförmigen HxCDD zwischen  $c_{\text{HxCDD}} = 100 \text{ ng}/\text{m}^3_{\text{N}}$  und  $c_{\text{HxCDD}} = 170 \text{ ng}/\text{m}^3_{\text{N}}$ , Tabelle 5-17.

Tabelle 5-17 Abhängigkeit der Gas-/ Partikel- Wechselwirkung des HxCDD von der Ausgangskonzentration an gasförmigen HxCDD (Die Fehlerangaben beziehen sich auf eine mittlere Abweichung)

Dosierung		Wiederfindung		
HxCDD	Staub	Partikel-gebunden	Gasförmig	Gesamt
$[\text{ng}/\text{m}^3_{\text{N}}]$	$[\text{g}_{\text{abs}}]$	$[\text{ng}/\text{m}^3_{\text{N}}]$	$[\text{ng}/\text{m}^3_{\text{N}}]$	$[\%]$
$96 \pm 0,4$	0,1	$16 \pm 8$	$48 \pm 2$	$34 \pm 5$
$131 \pm 0,3$	0,1	$10 \pm 3$	$53 \pm 0,4$	$24 \pm 1,4$
$168 \pm 2$	0,1	$38 \pm 2$	$53 \pm 0,4$	$27 \pm 0,6$

Die Adsorptionsrate des HxCDD auf den Flugstaub der MVA Stuttgart ist proportional zur Anfangskonzentration, Abbildung 5-11.

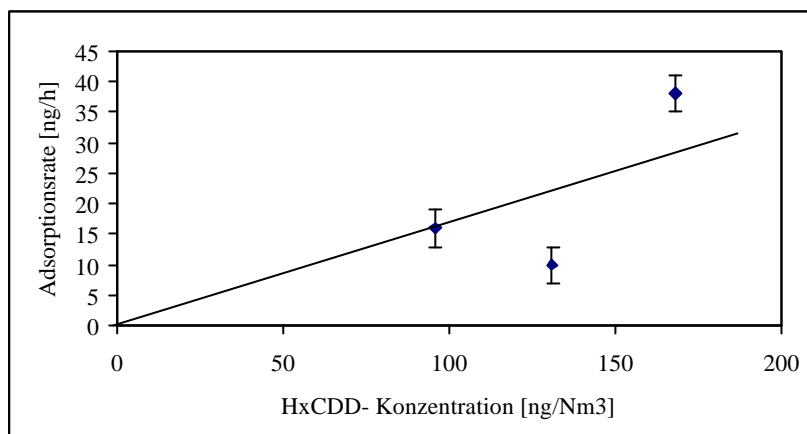


Abbildung 5-11 Abhängigkeit der Adsorptionsrate von der HxCDD-Konzentration

In erster Näherung liegt für das aus HxCDD und dem Flugstaub der MVA Stuttgart bestehende System eine Adsorption erster Ordnung in der Verweilzeit und der Ausgangskonzentration an gasförmigem Dioxin vor.

### 5.3.2 ERMITTLUNG DER GLEICHGEWICHTSBELADUNG DER FLUGSTÄUBE

Die maximal möglichen Beladungen der verwendeten Flugstäube entsprechen den Gleichgewichtsbeladungen an HxCDD. Zu deren Berechnung wurden die Adsorptions- und Desorptionsraten der Flugstäube der MVA Stuttgart und Mannheim in Abhängigkeit von der Temperatur aufgenommen. Während der Adsorptionsexperimente betrug der Luftvolumenstrom  $\dot{V} = 1 \text{ m}^3_{\text{N}}/\text{h}$ , die Staubmenge auf dem Filter  $m_{\text{staub}} = 0,1 \text{ g}$  und die Ausgangskonzentration an HxCDD  $c_{\text{HxCDD}} = 100 \text{ ng}/\text{m}^3_{\text{N}}$ . Die jeweils zweistündigen Versuche fanden bei Temperaturen von  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $T = 80^\circ\text{C}$ ,  $T = 125^\circ\text{C}$  und  $T = 150^\circ\text{C}$  statt. Die Bestimmung der Desorptionsrate fand bei einem Luftvolumenstrom von  $\dot{V} = 1 \text{ m}^3_{\text{N}}/\text{h}$  in einem Temperaturbereich zwischen  $T = 80^\circ\text{C}$  und  $T = 150^\circ\text{C}$  statt. Die Ausgangsbeladungen des Flugstaubes an HxCDD lagen zwischen  $m_{\text{p}} \approx 1000 \text{ ng}/\text{g}$  und  $m_{\text{p}} \approx 2000 \text{ ng}/\text{g}$ . In den nachfolgenden Tabellen sind die Messungen zur Adsorption des HxCDD auf die Flugstäube der MVA Stuttgart, Tabelle 5-18, und Mannheim, Tabelle 5-20, sowie zur Desorption von den Flugstäuben, MVA Stuttgart Tabelle 5-19, MVA Mannheim Tabelle 5-21, dargestellt.

ERGEBNISSE

Tabelle 5-18 Messung der Adsorption des HxCDD auf den Flugstaub der MVA Stuttgart in Abhängigkeit von der Temperatur (Die Fehlerangaben beziehen sich auf eine mittlere Abweichung)

Temperatur [°C]	Dosierung		Wiederfindung		
	HxCDD [ng/m <sup>3</sup> <sub>N</sub> ]	Staub [g <sub>abs</sub> ]	Partikel- gebunden [ng/m <sup>3</sup> <sub>N</sub> ]	Gasförmig [ng/m <sup>3</sup> <sub>N</sub> ]	Gesamt [%]
80	95 ± 0,4	0,1	94 ± 7	17 ± 3	58 ± 4
100	96 ± 0,3	0,1	61 ± 14	55 ± 8	60 ± 4
150	95 ± 0,5	0,1	29 ± 17	47 ± 2	40 ± 9

Tabelle 5-19 Messung der Desorption des HxCDD vom Flugstaub der MVA Stuttgart in Abhängigkeit von der Temperatur (Die Fehlerangaben beziehen sich auf eine mittlere Abweichung)

Temperatur [°C]	Ausgangs- beladung [ng/g]	Wiederfindung		
		Partikelgebunden [ng/m <sup>3</sup> <sub>N</sub> ]	Gasförmig [ng/m <sup>3</sup> <sub>N</sub> ]	Gesamt [%]
80	2001 ± 90	43 ± 2	33 ± 3	38 ± 0,8
100	1997 ± 92	28 ± 6	43 ± 7	35 ± 7
125	2003 ± 110	28 ± 3	35 ± 9	32 ± 4
150	1898 ± 48	9 ± 1	60 ± 11	35 ± 6

Tabelle 5-20 Messung der Adsorption des HxCDD auf den Flugstaub der MVA Mannheim in Abhängigkeit von der Temperatur (Die Fehlerangaben beziehen sich auf eine mittlere Abweichung)

Temperatur [°C]	Dosierung		Wiederfindung		
	HxCDD [ng/m <sup>3</sup> <sub>N</sub> ]	Staub [g <sub>abs</sub> ]	Partikel- gebunden [ng/m <sup>3</sup> <sub>N</sub> ]	Gasförmig [ng/m <sup>3</sup> <sub>N</sub> ]	Gesamt [%]
25	81	0,1	65	1	39
80	92 ± 2	0,1	45 ± 11	3 ± 1	30 ± 3
100	93 ± 1	0,1	41 ± 8	5 ± 3	29 ± 1
150	94 ± 1	0,1	44 ± 5	30 ± 4	37 ± 2

Tabelle 5-21 Messung der Desorption des HxCDD vom Flugstaub der MVA Mannheim in Abhängigkeit von der Temperatur (Die Fehlerangaben beziehen sich auf eine mittlere Abweichung)

Temperatur [°C]	Ausgangs- beladung [ng/g]	Wiederfindung		
		Partikelgebunden [ng/m <sup>3</sup> <sub>N</sub> ]	Gasförmig [ng/m <sup>3</sup> <sub>N</sub> ]	Gesamt [%]
80	1717 ± 433	62 ± 8	10 ± 2	48 ± 17
100	1016 ± 32	45 ± 22	11 ± 2	50 ± 21
125	989 ± 33	59 ± 2	12 ± 3	71 ± 4
150	1091 ± 46	51 ± 5	14 ± 3	65 ± 5

Ein Zusammenhang zwischen der Temperatur und der Adsorptionsrate lässt sich über die Geschwindigkeitskonstante k erstellen.

$$k = A * \exp\left[\frac{-E_A}{RT}\right] \quad (2-39)$$

k      Geschwindigkeitskonstante  $\left[\frac{1}{h * g_{\text{Staub}}}\right]$  bzw.  $\left[\frac{1}{h * m^3_N}\right]$

E<sub>A</sub>    scheinbare Aktivierungsenergie nach Arrhenius

R      allgemeine Gaskonstante

T      Umgebungstemperatur

A      Konstante

Die Linearisierung der exponentiellen Abhängigkeit erfolgt durch eine halblogarithmische Auftragung der Adsorptionsrate über dem Reziprokwert der Temperatur, Abbildung 5-12.

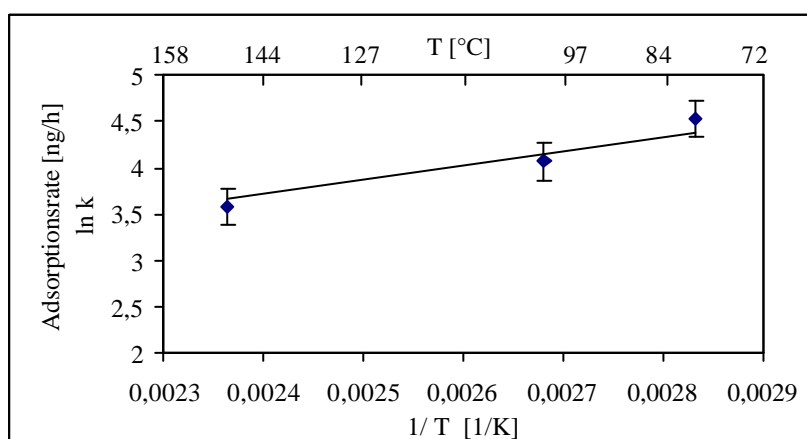


Abbildung 5-12 Temperaturabhängigkeit der Adsorptionsrate des Flugstaubes der MVA Stuttgart

Die Gleichung der Geschwindigkeitskonstante der Adsorption des HxCDD auf den Flugstaub der MVA Stuttgart lautet:

$$k_{\text{ads}} = 4,8 * 10^{-4} * e^{\left(\frac{3200}{T}\right)} \left[ \frac{1}{\text{h} * \text{g}_{\text{Staub}}} \right] \quad (5-5)$$

Die scheinbare Aktivierungsenergie besitzt einen Wert von  $E_A = -26,5 \text{ kJ/mol}$ .

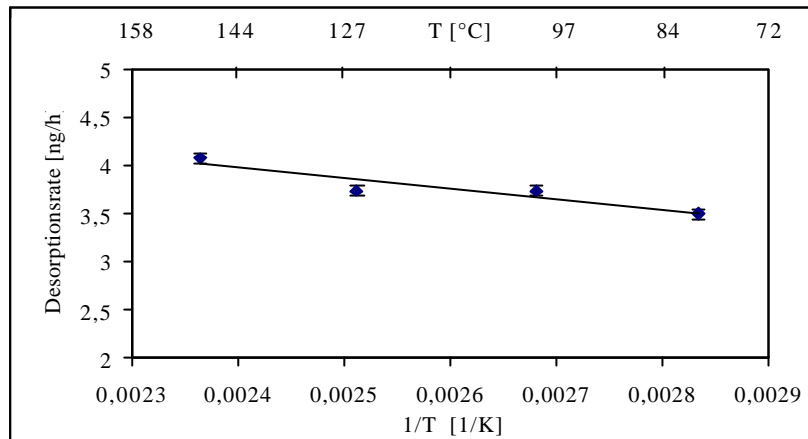


Abbildung 5-13 Temperaturabhängigkeit der Desorptionsrate des Flugstaubes der MVA Stuttgart

Aus der Temperaturabhängigkeit der Desorptionsrate, Abbildung 5-13, ergibt sich die Geschwindigkeitskonstante:

$$k_{\text{des}} = 29 * e^{\left(\frac{-1600}{T}\right)} \left[ \frac{1}{\text{h} * \text{m}_{\text{N}}^3} \right] \quad (5-6)$$

Die scheinbare Aktivierungsenergie besitzt einen Wert von  $E_A = 13,4 \text{ kJ/mol}$ .

Die Gleichgewichtskonstante für den Flugstaub der MVA Stuttgart beträgt:

$$K = 6 * 10^4 * \exp\left(-\frac{4800}{T}\right) \left[ \frac{\text{g}}{\text{m}_{\text{N}}^3} \right] \quad (5-7)$$

In den Abbildungen 5-14 und 5-15 sind die Abhängigkeit der Adsorptions- bzw. Desorptionsrate des Flugstaubes der MVA Mannheim von der Temperatur dargestellt, aus denen sich die folgenden Geschwindigkeitskonstanten und die Gleichgewichtskonstante berechnen lassen:

$$k_{\text{ads}} = 1,9 * e^{\left(\frac{400}{T}\right)} \left[ \frac{1}{\text{h} * \text{g}_{\text{Staub}}} \right] \quad \text{mit } E_A = -3,4 \text{ kJ/mol} \quad (5-8)$$

$$k_{\text{des}} = 4,2 * e^{\left(\frac{-1400}{T}\right)} \left[ \frac{1}{\text{h} * \text{m}_N^3} \right] \quad \text{mit } E_A = 11,6 \text{ kJ/mol} \quad (5-9)$$

$$K = 2,2 * \exp\left(-\frac{1800}{T}\right) \left[ \frac{\text{g}}{\text{m}_N^3} \right] \quad (5-10)$$

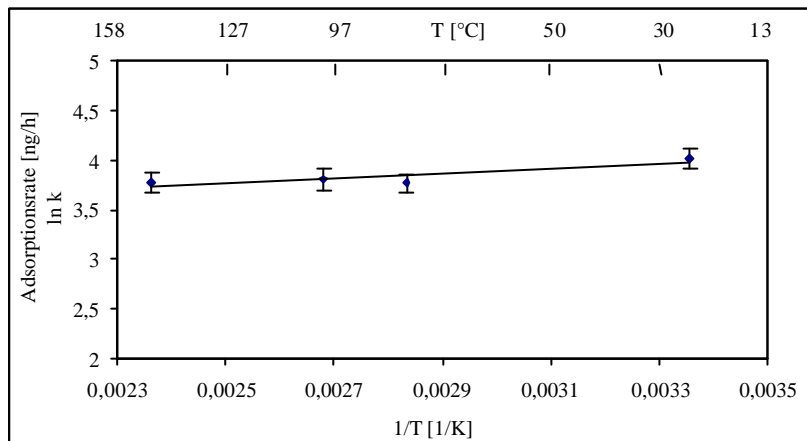


Abbildung 5-14 Temperaturabhängigkeit der Adsorptionsrate, Flugstaub MVA Mannheim

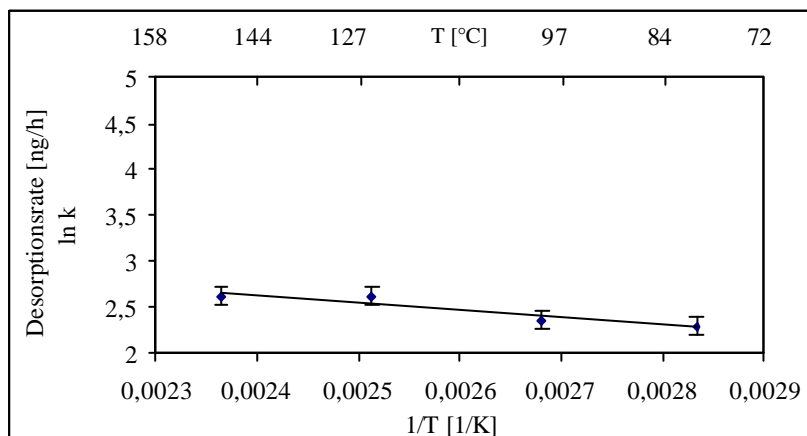


Abbildung 5-15 Temperaturabhängigkeit der Desorptionsrate, Flugstaub MVA Mannheim



Die in Kapitel 2.6 hergeleiteten Gleichung für die Gleichgewichtsbeladung lautet

$$c_{\text{ads}} = \frac{k_{\text{ads}}}{k_{\text{des}}} * c_{\text{gas}} \quad (2-30)$$

$c_{\text{gas}} ; c_{\text{ads}}$  Konzentration an gasförmigem bzw. partikelgebundenem  
Dioxin [ $\text{ng}/\text{m}_N^3$ ] bzw. [ $\text{ng}/\text{g}$ ]  
 $k_{\text{ads}} ; k_{\text{des}}$  Geschwindigkeitskonstanten der Adsorption [ $1/\text{g} \cdot \text{sec}$ ] bzw.  
Desorption [ $1/\text{m}_N^3 \cdot \text{sec}$ ]

Mit Hilfe des Zusammenhanges in Gleichung (2-30) kann aus den gemessenen Konzentrationen an partikelgebundenen und gasförmig vorliegenden HxCDD die Beladung des Flugstaubes berechnet werden, bei welcher sich ein Gleichgewicht zwischen der Adsorption und der Desorption einstellt. Für die Flugstäube der MVA Stuttgart und Mannheim sind diese Gleichgewichtsbeladungen für eine Ausgangskonzentration an gasförmigen HxCDD von  $c_{\text{HxCDD}} = 100 \text{ ng}/\text{m}_N^3$  in Tabelle 5-22 zusammengefasst.

Tabelle 5-22 Aus den Messwerten des gasförmigen und partikelgebundenen Anteils des HxCDD berechnete Gleichgewichtsbeladungen der Flugstäube der MVA Stuttgart und Mannheim in Abhängigkeit von der Temperatur bei einer Ausgangskonzentration an gasförmigem HxCDD von  $c_{\text{HxCDD}} = 100 \text{ ng}/\text{m}_N^3$

Temperatur [°C]	HxCDD-Beladung Flugstaub MVA Stuttgart [ng/g]	HxCDD-Beladung Flugstaub MVA Mannheim [ng/g]
25	16000	19000
80	1300	7400
125	290	4200
150	140	3200

In Tabelle 5-23 sind die aus der gemessenen Konzentration an partikelgebundenen HxCDD, der Menge an Flugstaub im Festbett, siehe Tabellen 5-18 und 5-20, sowie dem Gasvolumenstrom ermittelten Beladungen für die Flugstäube der MVA Stuttgart und Mannheim zusammengefasst.

Tabelle 5-23 In der Laboranlage gemessene HxCDD-Beladungen der Flugstäube der MVA Stuttgart und Mannheim in Abhängigkeit von der Temperatur nach einer Versuchszeit von  $t = 2\text{h}$

Temperatur [°C]	HxCDD-Beladung Flugstaub MVA Stuttgart [ng/g]	HxCDD-Beladung Flugstaub MVA Mannheim [ng/g]
25	n.b.	1400
80	1000	1100
100	400	1100
150	200	800

Ein Vergleich der aus der gemessenen Konzentration an partikelgebundenen und gasförmig vorliegenden Menge an HxCDD berechneten Gleichgewichtsbeladung mit der gemessenen Beladung der Flugstäube am Referenzdioxin zeigt, dass sich für Flugstaub der MVA Stuttgart in einem Temperaturbereich zwischen  $T = 80^\circ\text{C}$  und  $T = 150^\circ\text{C}$  ein Gleichgewicht zwischen der Adsorption und der Desorption eingestellt hatte. Im Gegensatz dazu lag die gemessene Konzentration an partikelgebundenem HxCDD für den Flugstaub der MVA Mannheim deutlich unter den berechneten Gleichgewichtsbeladungen. Die Flugstäube der MVA Stuttgart und Mannheim unterschieden sich hauptsächlich in ihren Kohlenstoffgehalt, der zwischen 0,3 Gew.-%, MVA Stuttgart, und 1,02 Gew.-%, MVA Mannheim, lag.

Zwar steigt mit dem Kohlenstoffgehalt des Flugstaubes die Menge an partikelgebundenem HxCDD, allerdings sinkt die Temperaturabhängigkeit der Adsorption. Daraus resultiert eine höhere Aktivierungsenergie. Dies hat zur Folge, dass bei einer konstanten Menge an Flugstaub im Festbett, üblicherweise  $m_{\text{Staub}} = 0,1\text{ g}$ , bei einem höheren Kohlenstoffgehalt eine größere Zeitdauer benötigt wird, um die gleiche Menge an gasförmigem HxCDD in die Partikelphase einzubinden.

Für die Experimente zur Bestimmung der Gas-/ Partikel- Wechselwirkung des HxCDD mit Flugstaub bedeutet dies, dass sich die Menge an partikelgebundenem HxCDD bei der Durchströmung durch das Festbett während der Probenahme ändert, falls sich das Gleichgewicht zwischen der Adsorption und der Desorption auf bzw. vom Flugstaub der MVA Mannheim im luftgetragenen Raum nicht einstellt. Auf ein bereits eingestelltes Gleichgewicht hat die Probenahme keinen Einfluss.

Für den Flugstaub der MVA Stuttgart ist anhand der an der Laboranlage bestimmten Gleichgewichtsbedingungen keine Veränderungen des im Aerosol eingestellten Adsorptions-Desorptionsverhältnisses über das Festbett zu erwarten.

## 5.4. MESSUNG DER GAS-/ PARTIKEL- VERTEILUNG DES HxCDD AN DER TECHNIKU MSANLAGE AEOLA

### 5.4.1. TAMARA-FLUGSTAUB

Für die Referenzexperimente zur Messung der Gas-/ Partikel- Verteilung des HxCDD fanden mit zwei verschiedenen Flugstäuben der TAMARA, Kapitel 5.1, statt. Der Hauptunterschied lag in den verschiedenen Kohlenstoffgehalten von 0,1 Gew.-%, TAMARA, und 0,3 Gew.-%, TAMARA 2/98.

Als Probenahmeeinheit wurde jeweils ein Impaktor mit nachgeschaltetem XAD eingesetzt.

Die Experimente mit dem Flugstaub der TAMARA fanden bei einem Rauchgasvolumenstrom von  $\dot{V} = 500 \text{ m}_N^3/\text{h}$  in einem Temperaturbereich  $\Delta T$  zwischen  $T = 25^\circ\text{C}$  und  $T = 135^\circ\text{C}$  statt.

Während der Messungen lag die Konzentration an eindosiertem Flugstaub bei  $c_{\text{Staub}} = 111 \pm 13 \text{ mg}/\text{m}_N^3$ . Die Ausgangskonzentration an gasförmigem HxCDD betrug  $c_{\text{HxCDD}} = 73 \pm 13 \text{ ng}/\text{m}_N^3$ . Die angegebenen Unsicherheiten für die eindosierten Mengen an Flugstaub und HxCDD sind Standardabweichungen.

Die Wiederfindungsraten für den Flugstaub lagen bei  $50 \pm 13 \%$  und für das HxCDD bei  $57 \pm 26 \%$ , Tabelle 5-24.

Tabelle 5-24 Gas-/ Partikel- Verteilung des HxCDD auf TAMARA-Flugstaub, gemessen mit Impaktor und XAD

Temperatur [°C]	Staub			HxCDD			
	Dosierung [mg/m <sup>3</sup> <sub>N</sub> ]	Wiederfindung		Dosierung [ng/m <sup>3</sup> <sub>N</sub> ]	Wiederfindung		
		[mg/m <sup>3</sup> <sub>N</sub> ]	[%]		Staub [ng/m <sup>3</sup> <sub>N</sub> ]	XAD [ng/m <sup>3</sup> <sub>N</sub> ]	Gesamt [%]
25	122	46	38	58	32	n.b. <sup>1</sup>	n.b.
	122	35	29	73	23	n.b.	n.b.
80	97	33	34	60	36	n.b.	n.b.
	83	48	58	52	13	n.b.	n.b.
95	124	45	36	86	59	12	82
	112	68	61	86	72	14	98
	113	61	54	85	9	20	35
125	≈ 100	55	≈ 55	62	14	n.b.	n.b.
	≈ 100	68	≈ 70	59	10	n.b.	n.b.
135	115	48	42	84	4	26	36
	131	89	68	86	17	35	59
	116	65	56	86	2	23	30

Für die weitere Auswertung wurden die fehlenden Werte für den gasförmige Anteil des HxCDD aus der Differenz der gasförmig zudosierten und der wiedergefundenen partikelgebundenen Menge unter Berücksichtigung der in Kapitel 4.8.4 beschriebenen Verluste berechnet.

Für die Messungen mit dem Flugstaub TAMARA 2/98 lagen die eindosierten Konzentrationen an Flugstaub zwischen  $c_{\text{Staub}} = 124 \pm 16 \text{ mg/m}^3_{\text{N}}$  und  $c_{\text{Staub}} = 257 \pm 80 \text{ mg/m}^3_{\text{N}}$  sowie an gasförmigen HxCDD zwischen  $c_{\text{HxCDD}} = 63 \text{ ng/m}^3_{\text{N}}$  und  $q_{\text{HxCDD}} = 77 \text{ mg/m}^3_{\text{N}}$ . Bei einem Experiment betrug die Ausgangskonzentration an HxCDD  $q_{\text{HxCDD}} = 200 \text{ ng/m}^3_{\text{N}}$ . Die Wiederfindungsraten des Staubes und des HxCDD betragen  $54 \pm 16\%$  bzw.  $82 \pm 31\%$ , Tabelle 5-25.

Die in Tabelle 5-25 angegebenen Unsicherheiten für die Dosierung des Flugstaubes sind Standardabweichungen.

<sup>1</sup> Nicht bestimmt

ERGEBNISSE

Tabelle 5-25 Gas-/ Partikel- Verteilung des HxCDD über dem Flugstaub TAMARA 2/98, gemessen mit Impaktor und XAD

Temperatur [°C]	Staub			HxCDD			
	Dosierung [mg/m <sup>3</sup> <sub>N</sub> ]	Wiederfindung		Dosis- rung [ng/m <sup>3</sup> <sub>N</sub> ]	Wiederfindung		
		[mg/m <sup>3</sup> <sub>N</sub> ]	[%]		Staub [ng/m <sup>3</sup> <sub>N</sub> ]	XAD [ng/m <sup>3</sup> <sub>N</sub> ]	Gesamt [%]
25	133± 10	67	51	73	91	4	131
	133 ± 10	59	41	73	105	0	143
	133 ± 10	63	47	73	93	0	128
80	173 ± 4	74	43	77	28	19	61
	184 ± 5	98	53	73	36	n.b.	n.b.
125	124 ± 16	78	63	76	30	43	95
	124 ± 16	122	97	76	27	73	133
	146 ± 10	99	68	200	70	59	49
200	257 ± 80	131	51	68	6	63	102
	195 ± 6	69	35	68	15	19	50
	162 ± 16	69	43	63	9	n.b.	n.b.

### 5.4.2. FLUGASCHE DER MVA STUTT GART

Die Messung der Gas-/ Partikel- Verteilung des HxCDD auf dem Flugstaub der MVA Stuttgart fand in einem Temperaturbereich zwischen  $T = 25^{\circ}\text{C}$  und  $T = 200^{\circ}\text{C}$  mit Hilfe der Kombination Quarzfaserfilter mit nachgeschalteten XAD-Adsorbens in der Glasprobenahme-sonde statt. Bei einem Rauchgasvolumenstrom von  $\dot{V} = 500 \text{ m}^3_{\text{N}}/\text{h}$  betrug die Versuchsdauer  $t = 1\text{h}$  und  $t = 3\text{h}$ . Von der Menge an eindosiertem Flugstaub,  $c_{\text{Staub}} = 102 \pm 7 \text{ mg}/\text{m}^3_{\text{N}}$ , wurden durchschnittlich  $72 \pm 7 \%$  auf dem Quarzfaserfilter wiedergefunden. Die Menge des eindosierten HxCDD lag zwischen  $q_{\text{HxCDD}} = 93,2 \text{ ng}/\text{m}^3_{\text{N}}$  und  $q_{\text{HxCDD}} = 471 \text{ ng}/\text{m}^3_{\text{N}}$ . Aus der Summe der Analyse des partikelgebundenen und gasförmigen Anteils ergibt sich eine mittlere Wiederfindungsrate des HxCDD von  $64 \pm 31\%$ , Tabelle 5-26.

Tabelle 5-26 Gas-/ Partikel- Verteilung des HxCDD auf dem Flugstaub der MVA Stuttgart, gemessen mit der Glasprobenahme

Tempe- ratur  [°C]	Staub			HxCDD			
	Dosie- rung  [mg/m <sup>3</sup> <sub>N</sub> ]	Wiederfindung		Dosie- rung  [ng/m <sup>3</sup> <sub>N</sub> ]	Wiederfindung		
		[mg/m <sup>3</sup> <sub>N</sub> ]	[%]		Staub [ng/m <sup>3</sup> <sub>N</sub> ]	XAD [ng/m <sup>3</sup> <sub>N</sub> ]	Gesamt [%]
25	114 ± 5	30	25	94	74	1	79
	114 ± 5	47	41	94	85	0	90
	114 ± 5	55	48	94	62	0,1	67
125	93 ± 2	41	44	93	8	32	43
	93 ± 2	34	36	92	7	45	56
	93 ± 2	42	42	93	8	11	20
	99 ± 20	42	42	229	119	191	≈ 100
	99 ± 20	44	44	228	48	58	47
	104 ± 4	45	43	471	42	63	22
	104 ± 4	57	54	471	71	n.b.	n.b.
200	99 ± 2	35	35	94	17	63	84
	99 ± 2	40	40	94	8	65	77
	99 ± 2	43	43	94	7	64	76

### 5.4.3. FLUGSTAUB DER MVA MANNHEIM

Die Messungen der Gas-/ Partikel- Verteilung des HxCDD auf dem Flugstaub der MVA Mannheim fanden ebenfalls mit der Glasprobenahmesonde statt.

In den Rauchgasvolumenstrom von  $\dot{V} = 500 \text{ m}^3/\text{h}$  wurde eine Konzentration an Flugstaub von  $c_{\text{Staub}} = 97 \pm 10 \text{ mg}/\text{m}^3_{\text{N}}$  und an gasförmigen HxCDD von  $c_{\text{HxCDD}} = 82 \pm 12 \text{ ng}/\text{m}^3_{\text{N}}$  eindosiert. Nach einer Versuchsdauer von  $t = 3\text{h}$  betrug die mittlere Wiederfindungsrate des Flugstaubes  $40 \pm 8 \%$  und die des eindosierten HxCDD  $57 \pm 16 \%$ , Tabelle 5-27.

Tabelle 5-27 Gas-/ Partikel- Verteilung des HxCDD auf dem Flugstaub der MVA Mannheim, gemessen mit der Glasprobenahme

Temperatur [°C]	Staub			HxCDD			
	Dosis- rung [mg/m <sup>3</sup> <sub>N</sub> ]	Wiederfindung		Dosis- rung [ng/m <sup>3</sup> <sub>N</sub> ]	Wiederfindung		
		[mg/m <sup>3</sup> <sub>N</sub> ]	[%]		Staub [ng/m <sup>3</sup> <sub>N</sub> ]	XAD [ng/m <sup>3</sup> <sub>N</sub> ]	Gesamt [%]
25	86 ± 6	22	25	86	54	0	62
	86 ± 6	30	35	86	50	8,5	77
125	121 ± 14	47	39	70	45	2,6	69
	105 ± 4	54	52	76	54	0	70
	100 ± 8	40	40	79	54	7	77
	96 ± 6	33	34	84	24	9	39
	96 ± 6	33	35	84	19	12	36
	96 ± 6	47	49	84	24	4	33
	95 ± 12	51	54	114	50	0	44
200	88 ± 15	32	36	67	28	11	58
	88 ± 15	37	42	67	28	4	47

#### 5.4.4. EINFLUSS DER SPEZIFISCHEN OBERFLÄCHE

Zur Bestimmung des Einflusses der spezifischen Oberfläche auf die Adsorption des HxCDD fanden Experimente mit einem Inertmaterial statt. Um eine Wechselwirkung des Kohlenstoffes mit dem HxCDD auszuschließen wurde Siliziumdioxid verwendet, dessen Partikelgrößenverteilung näherungsweise einer log-Normalverteilung entspricht. Die Verteilung besitzt einen Modalwert von  $d_g = 0,55 \mu\text{m}$  und eine Verteilungsbreite, berechnet nach Gleichung (5-11), von  $\ln \sigma_g = 1,1$ , Abbildung 5-16.

$$\sigma_g = \frac{d_{84}}{d_{50}} \quad (5-11)$$

$\sigma_g$                       geometrische Standardabweichung als Maß für die Steigung der Geraden

$d_{84}$  bzw.  $d_{50}$         Partikeldurchmesser bei einer Summenverteilung von 84% bzw. 50%

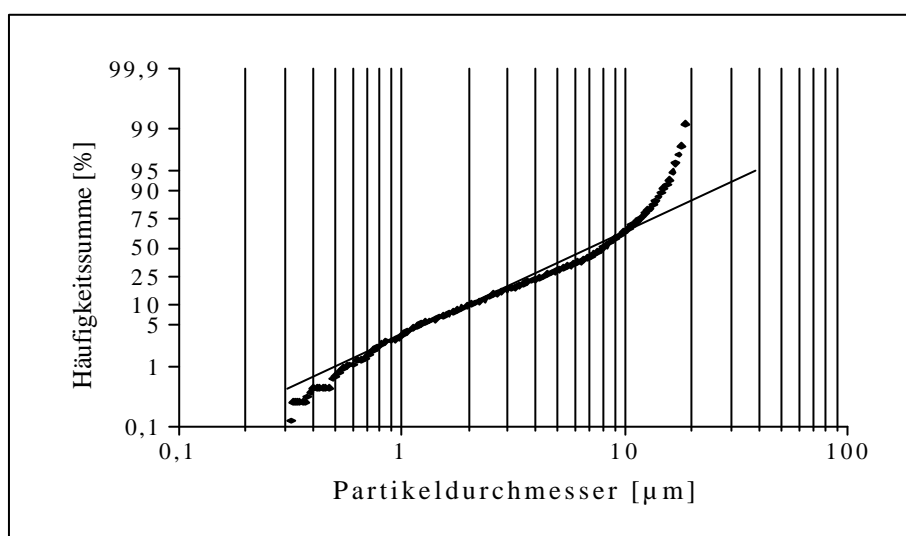


Abbildung 5-16 Partikelgrößenverteilung ( $Q_0$ ) des in AEOLA redispergierten  $\text{SiO}_2$

Für die Experimente wurden Flugstaub, reines Siliziumdioxid sowie eine Mischung aus 84 % Flugstaub der MVA Stuttgart mit 16% Siliziumdioxid verwendet. Tabelle 5-28 zeigt das verwendete Material, das Mischungsverhältnis, die spezifische Oberfläche der Ausgangsmaterialien sowie die aus der Mischung resultierende Oberfläche im gasgetragenen Raum.



Tabelle 5-28 Partikelmaterial, Mischungsverhältnis und daraus resultierende Partikeloberfläche im gasgetragenen Raum

Partikelmaterial	Mischungsverhältnis [Massen-%]	Spez. Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	Resultierende Oberfläche im gasgetragenen Raum [m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> ]
Flugstaub MVA Stuttgart	100%	2,0	0,2
Flugstaub MVA Stuttgart/ Siliziumdioxid	84% / 16%	97,7	9,8
Siliziumdioxid	100%	600	60

Abbildung 5-17 zeigt die Häufigkeitsverteilung der Mischung aus 84% Flugstaub der MVA Stuttgart und 16 % SiO<sub>2</sub>, welche einen Modalwert von  $d_g = 0,5 \mu\text{m}$  und eine Verteilungsbreite  $\ln \sigma_g = 0,8$  besitzt.

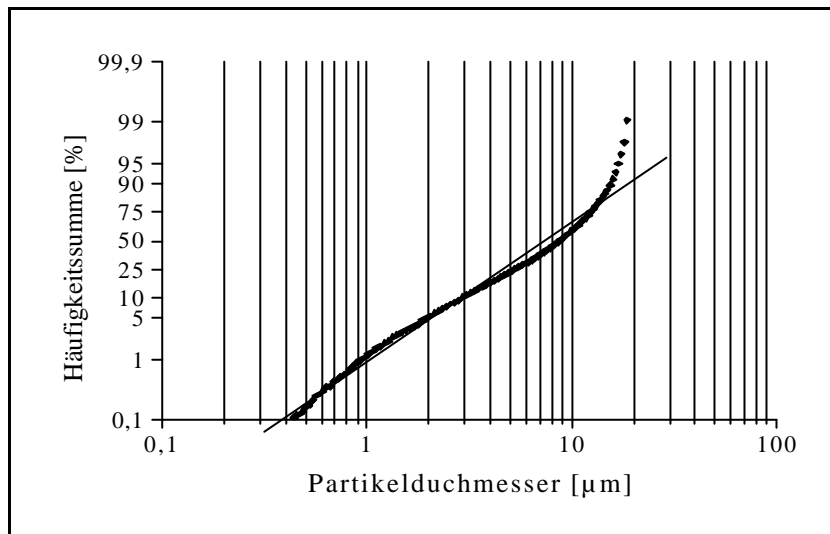


Abbildung 5-17 Partikelgrößenverteilung ( $Q_0$ ) der in AEOLA redispergierten Mischung aus 84 % Flugstaub der MVA Stuttgart und 16 % SiO<sub>2</sub>

Das Siliziumdioxid besitzt eine ähnliche Partikelgrößenverteilung wie der verwendete Flugstaub der MVA Stuttgart. Allerdings liegt die spezifische Oberfläche mit  $A_o = 600\text{m}^2/\text{g}$  um einen Faktor 300 höher als die des Flugstaubes. Dies ist auf die größere Anzahl der Poren zurückzuführen. Nach Angaben des Herstellers (Fluka Chemie AG) liegt der mittlere Porendurchmesser bei  $d_{\text{Poren}} = 8 \text{ nm}$ . Im Vergleich dazu wurde für den TAMARA-Flugstaub ein mittlerer Porendurchmesser von  $d_{\text{Poren}} = 22,3 \text{ nm}$  gemessen.

ERGEBNISSE

Während der bei einer Temperatur von  $T = 125^{\circ}\text{C}$  und einem Rauchgasvolumenstrom von  $\dot{V} = 500 \text{ m}^3_{\text{N}}/\text{h}$  durchgeführten Experimente lag die Konzentration des eidosierten Staubes bei  $c_{\text{Staub}} = 102 \pm 5 \text{ mg}/\text{m}^3_{\text{N}}$ . Die Ausgangskonzentration des gasförmigen HxCDD betrug im Mittel  $c_{\text{HxCDD}} = 94 \pm 2 \text{ ng}/\text{m}^3_{\text{N}}$ . Die Wiederfindungsraten lagen für die Feststoffe bei  $35 \pm 9 \%$  und für das HxCDD bei  $51 \pm 17 \%$ , Tabelle 5-29.

Tabelle 5-29 Gas-/ Partikel- Verteilung des HxCDD in Abhängigkeit von der spezifischen Größe, gemessen bei einer Temperatur von  $125^{\circ}\text{C}$  mit der Glasprobenahme

Staub	Staub			HxCDD			
	Dosie- rung [ $\text{mg}/\text{m}^3_{\text{N}}$ ]	Wiederfindung		Dosie- rung [ $\text{ng}/\text{m}^3_{\text{N}}$ ]	Wiederfindung		
		[ $\text{mg}/\text{m}^3_{\text{N}}$ ]	[%]		Staub [ $\text{ng}/\text{m}^3_{\text{N}}$ ]	XAD [ $\text{ng}/\text{m}^3_{\text{N}}$ ]	Gesamt [%]
MVA Stg. 100%	$96 \pm 5$	41	43	93	8	32	43
	$96 \pm 5$	34	35	93	7	45	56
	$96 \pm 5$	42	44	93	8	11	20
MVA Stg. SiO <sub>2</sub> 84+16%	$109 \pm 2$	43	39	$93 \pm 0,5$	9	31	43
	$109 \pm 2$	50	46	$93 \pm 0,5$	7	69	49
	$109 \pm 2$	33	30	$93 \pm 0,5$	8	66	79
SiO <sub>2</sub> 100%	$100 \pm 3$	24	24	$95 \pm 9$	31	38	72
	$100 \pm 3$	19	19	$95 \pm 9$	14	31	47

## 6. INTERPRETATION DER ERGEBNISSE

### 6.1. BESCHREIBUNG DER GAS-/PARTIKEL- WECHSELWIRKUNG DES HxCDD MIT DEM FLUGSTAUB

An der Laboranlage wurden Experimenten zur Adsorption- und Desorption des HxCDD im Festbett durchgeführt, Kapitel 5.3. Anhand der Ergebnisse war es möglich, die Gleichungen für die Geschwindigkeitskonstanten der Adsorption, Gleichung (5-5), und Desorption, Gleichung (5-6), sowie für die Gleichgewichtskonstante, Gleichung (5-7), für den Flugstaub der MVA Stuttgart zu bestimmen.

$$k_{\text{ads}} = 4,8 * 10^{-4} * e^{\left(\frac{3200}{T}\right)} \left[ \frac{1}{\text{h} * \text{g}_{\text{Staub}}} \right] \quad (5-5)$$

$$k_{\text{des}} = 29 * e^{\left(\frac{-1600}{T}\right)} \left[ \frac{1}{\text{h} * \text{m}_N^3} \right] \quad (5-6)$$

$$K = 6 * 10^4 * \exp\left(-\frac{4800}{T}\right) \left[ \frac{\text{g}}{\text{m}_N^3} \right] \quad (5-7)$$

Befindet sich das aus HxCDD und Flugstaub bestehende System im Adsorptions-Desorptionsgleichgewicht, können mit Hilfe der Gleichung (2-29) die maximal möglichen Beladungen des Feststoffes an Dioxin berechnet werden, Abbildung 6-1.

Der für die Berechnungen gewählte Konzentrationsbereich orientierte sich an den Werten der durchgeführten Experimente.

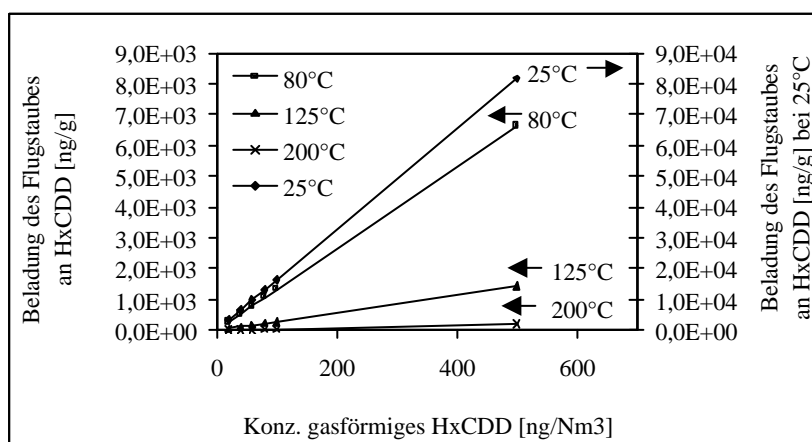


Abbildung 6-1 Gleichgewichtsbeladungen des Flugstaubes der MVA Stuttgart in Abhängigkeit von der Ausgangskonzentration an gasförmigem HxCDD bei verschiedenen Temperaturen

Bei der Interpretation der Ergebnisse muss beachtet werden, dass eine Gas-/ Partikel-Wechselwirkung sowohl im gasgetragenen Zustand, als auch im, sich während der Probenahme auf dem Filter aufbauenden Flugstaubfestbett, stattfindet.

Nach der Eindosierung des gasförmigen HxCDD und des Flugstaubes erfolgte zunächst die Einstellung eines Adsorptions-/ Desorptionszustandes für das HxCDD auf den Partikeln im gasgetragenen Raum. Je nach Temperatur betrug die Kontaktzeit der beiden Substanzen zwischen  $t = 11,5$  s bei  $T = 25^\circ\text{C}$  und  $t = 7$  s bei  $T = 200^\circ\text{C}$ . Stellte sich bereits während dieser Zeit ein Gleichgewichtszustand zwischen der Adsorption und Desorption ein, so änderte sich die Beladung des Flugstaubes an HxCDD im Flugstaubfestbett bei dessen Durchströmung nicht mehr.

Wird allerdings das Gleichgewicht im gasgetragenen Zustand nicht erreicht, finden bei der Durchströmung des Filterkuchens weitere Adsorptions- und Desorptionsvorgänge statt.

Nach der in Kapitel 2.4.2. vorgestellten Kinetik zur Adsorption auf dem Flugstaub müsste das gasförmige HxCDD innerhalb weniger Millisekunden auf die Partikeloberfläche transportiert werden. Mit Hilfe der in Kapitel 5.3 hergeleiteten Gleichgewichtskonstanten kann der Rücktransport von der Partikeloberfläche in den Gasraum abgeschätzt werden, der um einen Faktor von 1000 kleiner als der Hintransport ist. Für einen Akkomodationskoeffizienten  $\alpha = 1$  stellt sich demnach das Adsorptions-/ Desorptionsgleichgewicht nach  $t = 100$  msec ein. Selbst für Werte von  $\alpha < 1$ , wie sie bei Stoffen vorliegen, die keine über die van-der-Waals-Kräfte hinausgehenden Wechselwirkungen besitzen, sind die Zeiten bis zur Einstellung des Gleichgewichtes kürzer, als die durch die Strömungsgeschwindigkeiten im Reaktor der AEOLA vorgegebenen Kontaktzeiten zwischen gasförmigem HxCDD und Flugstaub.

Für die Probenahme wurde der Staub und damit das partikelgebundene HxCDD auf einem Quarzfaserfilter abgeschieden, wodurch sich sukzessive ein Flugstaubfestbett aufbaute. Durch die stetige Vergrößerung der Festbetthöhe verlängerte sich über den Zeitraum der Probenahme die Kontaktzeit zwischen dem Probenahmestrom und dem darin befindlichen gasförmigen Anteil des HxCDD und der Feststoffoberfläche. Bei Vorliegen eines Nichtgleichgewichtszustandes zwischen Flugstaub und HxCDD finden im sich aufbauenden Festbett weiterhin Adsorptions- und Desorptionsvorgänge statt, die sich durch folgende Differentialgleichungen beschreiben lassen, (6-1) und (6-2).

$$\frac{dm_{\text{Staub}}}{dt} = c_{\text{Staub}} * \dot{V} \quad (6-1)$$

$$\frac{dc_{\text{gas}}}{dt} = k_{\text{des}} * c_{\text{ads}} * m_{\text{Staub}} - k_{\text{ads}} * c_{\text{gas}} * m_{\text{Staub}} \quad (6-2)$$

$m_{\text{Staub}}$	Masse Staub im Festbett
$c_{\text{Staub}}$	Staubkonzentration im Reaktor
$\dot{V}$	Probenahmenvolumenstrom
$c_{\text{gas}}$	Konzentration an gasförmigem HxCDD
$k_{\text{ads}}; k_{\text{des}}$	Geschwindigkeitskonstanten der Adsorption [1/sec] bzw. der Desorption [ $\text{g}/\text{m}_N^3 * \text{sec}$ ]
$c_{\text{ads}}$	Konzentration an partikelgebundenem HxCDD

Nach Gleichung (6-1) ist die Staubmenge auf der Filteroberfläche eine Funktion der Konzentration an Flugstaub, des Volumenstromes und der Zeit.

Gleichung (6-2) beschreibt allgemeingültig das sich zu jeder Zeit einstellende System der Adsorption und Desorption. Dabei ist es unabhängig, ob die Änderung der Konzentration an gasförmigen HxCDD im gasgetragenen Raum oder im Flugstaubfestbett auf dem Filter stattfindet.

Abbildung 6-2 zeigt eine schematische Darstellung des betrachteten Bilanzraumes:

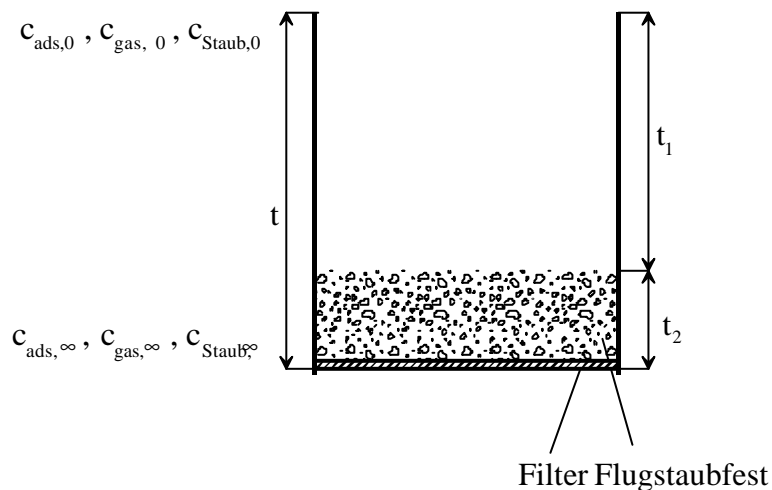


Abbildung 6-2 Schematische Darstellung des Bilanzraumes

Der Anfangszustand der Reaktion zwischen dem gasförmigen HxCDD und dem Flugstaub lässt sich durch die in Gleichung (6-3) dargestellten Bedingungen beschreiben.

$$\begin{aligned} \text{Anfangsbedingung:} \quad c_{\text{gas}} &= c_{\text{gas}0} \\ c_{\text{ads}} &= c_{\text{ads}0} \end{aligned} \quad (6-3)$$

Nach einer von den in Kapitel 2.4.2. vorgestellten Geschwindigkeitskonstanten abhängigen Zeit stellt sich folgender Endzustand, Gleichung (2-30) ein.

$$\text{Endzustand (Gleichgewicht)} \quad c_{\text{adsGG}} = \frac{k_{\text{ads}}}{k_{\text{des}}} * c_{\text{gasGG}} \quad (2-30)$$

$c_{\text{adsGG}}, c_{\text{gasGG}}$  Konzentrationen an partikelgebundenem bzw. gasförmigem HxCDD  
im Gleichgewicht [ng/g bzw.] [ng/ m<sub>N</sub><sup>3</sup>]

Zur Lösung des aus den Gleichungen (6-1) und (6-2) bestehende Differentialgleichungssystems wird der in Abbildung 6-2 dargestellte Bilanzraum in zwei Teile untergliedert. Im Zeitraum t<sub>1</sub> findet die Reaktion zwischen dem HxCDD und dem Flugstaub im gasgetragenen Raum statt. Der Zeitraum t<sub>2</sub> beschreibt die Vorgänge im Flugstaubfestbett.

Im gasgetragenen Raum ändert sich die Masse des Flugstaubes nicht mit der Zeit. Dementsprechend kann die Änderung der Konzentration des gasförmigen HxCDD über die Lösung der Differentialgleichung (6-2) berechnet werden. Befindet sich das System im Gleichgewicht, ist das erreichte Verhältnis zwischen der auf dem Feststoff adsorbierten und der gasförmigen Menge an HxCDD von der Flugstaubmasse unabhängig und man erhält den in Gleichung (2-30) beschriebenen Endzustand.

Schwieriger ist die Beschreibung der Vorgänge im Flugstaubfestbett, da sich neben dem Verhältnis zwischen der Adsorption- und Desorption des HxCDD mit den Partikeln ein Flugstaubfestbett aufbaut. Da die Partikel im Flugstaubfestbett unterschiedliche Beladungen an HxCDD besitzen, liegen instationäre Verhältnisse sowohl für die Flugstaubmenge, als auch für die Konzentration an gasförmigen HxCDD vor. Zur Berechnung der Gas-/ Partikel-Verteilung müssen die Differentialgleichung (6-1) und (6-2) gelöst werden.

Über den gesamten Bilanzraum kann folgende Massenbilanz aufgestellt werden, Gleichung (6-4):

$$c_{\text{ads0}} * c_{\text{Staub}} + c_{\text{gas0}} = c_{\text{ads}\infty} * c_{\text{Staub}} + c_{\text{gas}\infty} \quad (6-4)$$

$c_{\text{ads}\infty}, c_{\text{gas}\infty}$  Konzentrationen an partikelgebundenem bzw.  
gasförmigem HxCDD nach unendlich langer Zeit[ng/g bzw.]  
[ng/ m<sub>N</sub><sup>3</sup>]

$c_{\text{ads0}}, c_{\text{gas0}}$  Konzentrationen an partikelgebundenem bzw.  
gasförmigem HxCDD zum Zeitpunkt t=0 [ng/g ] bzw. [ng/ m<sub>N</sub><sup>3</sup>]

$c_{\text{Staub}}$  Konzentration des Flugstaubes

Nach langer Zeit,  $t = \infty$ , ist damit die Konzentration an adsorbiertem HxCDD

$$c_{\text{ads}\infty} = \frac{1}{c_{\text{Staub}}} * (c_{\text{gas}0} - c_{\text{gas}\infty}) + c_{\text{ads}0} \quad (6-5)$$

Nach Gleichung (6-5) erhöht sich die Beladung des Flugstaubes an HxCDD mit dem Faktor  $1/c_{\text{Staub}}$ .

Eine graphische Darstellung der Gas-/ Partikelwechselwirkung ist über die Korrelation der Beladung des Flugstaubes an HxCDD mit der Gasphasenkonzentration möglich, die einen linearen Zusammenhang ergibt. Die den Gleichgewichtszustand beschreibende Gerade besitzt eine Steigung, deren Wert der Gleichgewichtskonstanten K entspricht und die durch den Ursprung verläuft.

In Tabelle 6-1 sind die Messwerte der sich nach 3h einstellenden Gas-/ Partikel- Verteilung für den Flugstaub der MVA Stuttgart bei einer Temperatur von  $T = 125^{\circ}\text{C}$  und einer HxCDD-Ausgangskonzentrationen zwischen  $c_{\text{HxCDD}} = 100$  und  $c_{\text{HxCDD}} = 471 \text{ ng/m}_N^3$  zusammengefasst. Nach den in Kapitel 4.8.2. ermittelten hohen mittleren Abweichungen der Messung des gasförmigen Anteils des HxCDD wurde die Konzentration an gasförmigen HxCDD über eine Differenzbildung aus der wiedergefundenen Konzentration an partikelgebundenen HxCDD und der Ausgangskonzentration unter Berücksichtigung einer Verlustrate berechnet.

Tabelle 6-1 Gemessene Gas-/ Partikelverteilung für den Flugstaub der MVA Stuttgart

Ausgangskonzentration HxCDD [ng/m <sub>N</sub> <sup>3</sup> ]	HxCDD-Beladung des Flugstaubes [ng/g]	Berechnete Konzentration an gasförmigem HxCDD [ng/m <sub>N</sub> <sup>3</sup> ]
93	196	72
92	194	74
92	189	72
229	2815	93
228	1093	153
471	946	364
471	1249	340
471	1472	328

Abbildung 6-3 zeigt die Messdaten der Staubbeladung des Flugstaubes der MVA Stuttgart in Abhängigkeit der Konzentration an gasförmigem HxCDD.

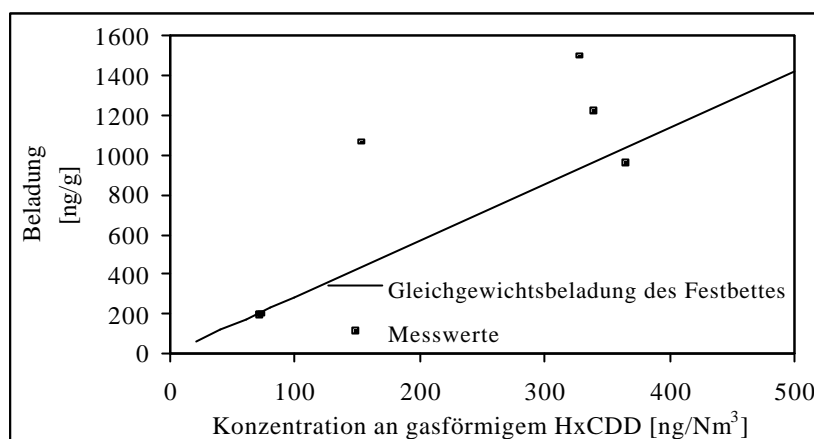


Abbildung 6-3 Abhängigkeit der HxCDD-Beladung des auf dem Filter abgeschiedenen Flugstaubes der MVA Stuttgart von der Konzentration an gasförmigen HxCDD bei einer Temperatur von  $T = 125^{\circ}\text{C}$

Ein Vergleich der mit dem Flugstaub der MVA Stuttgart an AEOLA gemessenen Beladungen mit der aus den Festbettuntersuchungen ermittelten Gleichgewichtskurve zeigte, dass sich im Rahmen der Messgenauigkeit ein Gleichgewichtszustand eingestellt hatte. Die aus den an der AEOLA gemessenen Konzentrationen an partikelgebundenen und gasförmig vorliegenden Dioxin über die Gleichungen (2-27) und (2-30) bestimmte Gleichgewichtskonstante des HxCDD und des Flugstaubes der MVA Stuttgart betrug  $K = 0,3 \text{ g/m}_N^3 \pm 0,06 \text{ g/m}_N^3$ . Mit Hilfe der aus den Festbettuntersuchungen aufgestellten Gleichung (5-7) ließ sich für eine Temperatur von  $T = 125^{\circ}\text{C}$  ein Wert für die Gleichgewichtskonstante von  $K = 0,3 \text{ g/m}_N^3$  berechnen. Anhand des übereinstimmenden Wertes zeigte sich, dass für den Flugstaub der MVA Stuttgart während der Experimente an der AEOLA bei einer Temperatur von  $125^{\circ}\text{C}$  die maximale Beladung des Feststoffes an HxCDD erreicht werden konnte.

In Tabelle 6-2 und Abbildung 6-4 ist die Abhängigkeit der HxCDD-Beladung von der Konzentration für den Flugstaub der MVA Mannheim dargestellt. Auch für die Untersuchungen mit dem Flugstaub der MVA Mannheim wurde die Konzentration an gasförmigen HxCDD über eine Differenzbildung aus der wiedergefundenen Konzentration an partikelgebundenen HxCDD und der Ausgangskonzentration, unter Berücksichtigung der mit Hilfe der in Kapitel 4.8.2. ermittelten Verlustrate, berechnet.



Tabelle 6-2 Gemessene Gas-/ Partikel-Verteilung für den Flugstaub der MVA Mannheim

Ausgangskonzentration HxCDD [ng/ m <sup>3</sup> <sub>N</sub> ]	HxCDD-Beladung des Flugstaubes [ng/g]	Berechnete Konzentration an gasförmigem HxCDD [ng/ m <sup>3</sup> <sub>N</sub> ]
84	719	42
	567	45
	502	42
76	987	16
78	1340	17
70	959	17

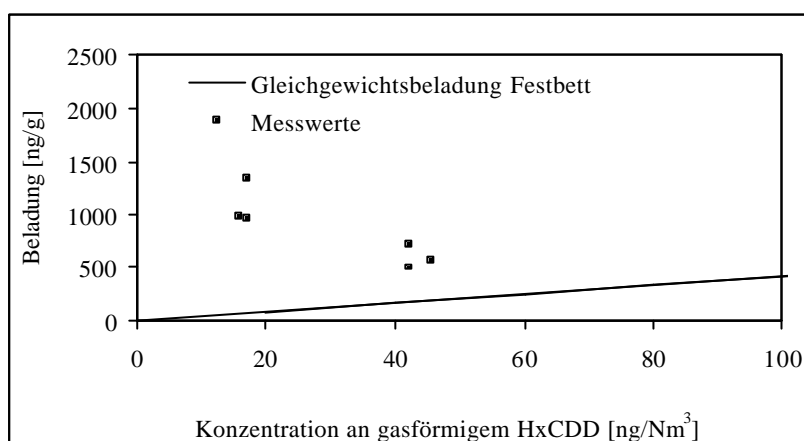


Abbildung 6-4 Abhängigkeit der HxCDD-Beladung von der Konzentration an gasförmigem HxCDD für den Flugstaub der MVA Mannheim bei einer Temperatur von 125°C

Für den Flugstaub der MVA Mannheim konnte keine Abhängigkeit der Beladung von der Konzentration an gasförmigen HxCDD festgestellt werden. Alle Messpunkte lagen oberhalb der für das Festbett bestimmten Gleichgewichtsbeladung. Eine eindeutige Zuordnung zu einem Gleichgewichtszustand ist auch aufgrund des geringen Konzentrationsbereiches nicht möglich.

Nichtgleichgewichtszustände, so wie sie für den Flugstaub der MVA Mannheim vorliegen, können mehrere Ursachen besitzen.

1. Fehlerhafte Messung durch unbekannte Verluste des HxCDD im Reaktor
2. Zu kurze Versuchszeiten
3. Zu niedrige Ausgangskonzentration an HxCDD

Wie sich bereits durch die Messungen am Festbett in der Laboranlage gezeigt hatte, konnte während einer zweistündigen Versuchszeit kein Gleichgewichtszustand erreicht werden. Beschreibt man das Adsorptions-/ Desorptionsgleichgewicht mit Hilfe der Gleichung

$$c_{\text{ads}} \Leftrightarrow c_{\text{gas}} + c_{\text{Staub}} \quad (2-22)$$

so befindet sich das System in einem Zustand, welcher durch die Adsorption dominiert ist. Dies kann zum einen auf eine für die Einstellung des Gleichgewichtes zu geringe Versuchsdauer oder auf die Wirkung des Kohlenstoffs im Flugstaub zurückzuführen sein. Die Abhängigkeit der Beladung der verwendeten Flugstäube an HxCDD vom Kohlenstoffgehalt wird in Kapitel 6.2.3. näher erläutert.

## 6.2. PARAMETERUNTERSUCHUNGEN

### 6.2.1. ABHÄNGIGKEIT DER GAS-/ PARTIKEL- VERTEILUNG DES HxCDD VON DER TEMPERATUR

Ein wichtiger Parameter für die Verteilung schwerflüchtiger organischer Substanzen zwischen der Partikel- und der Gasphase ist die Temperatur. Messungen zur Gas-/ Partikel- Verteilung polycyclischer organischer Verbindungen fanden unter atmosphärischen Bedingungen [PANKOW, 1987; EITZER UND HITES, 1989; SUBRAMANYAM ET AL., 1994] und bei der Holzverbrennung [HÜGLIN ET AL., 1995] statt. Daten zur Gas-/ Partikel- Wechselwirkung der PCDD/F in Abhängigkeit von der Temperatur liegen bisher nur aus atmosphärischen Messungen in einem Bereich bis 40°C vor [EITZER UND HITES, 1989; HIPPELEIN ET AL., 1996; LEE UND JONES, 1999]. In dieser Arbeit wurde die Abhängigkeit der Verteilung eines Dioxins, des 1,2,3,4,6,9-HxCDD, zwischen der Partikel- und der Gasphase in einem Temperaturbereich zwischen T = 25°C und T = 200°C betrachtet.

Als eine die Gas-/ Partikel- Verteilung bestimmende Größe identifizierte PANKOW (1987) den Dampfdruck einer Substanz. Aus den Daten von RORDORF (1989) lässt sich folgende Temperaturabhängigkeit für den Dampfdruck des HxCDD abschätzen, Gleichung (6-6).

$$p_0^s = 3,1 * 10^{20} * \exp\left[\frac{-19700}{T}\right] \quad (6-6)$$

$p_0^s$      Sättigungsdampfdruck des kristallinen Festkörpers  
 T        Umgebungstemperatur [K]

Aus der Kenntnis des Dampfdruckes lassen sich über Beziehung (6-7) die Gleichgewichtskonzentrationen an gasförmig vorliegenden HxCDD über dem kristallinen Festkörper, Tabelle 6-3, berechnen.

$$m_{\text{HxCDD}(\text{gas})} = \frac{p_0^s * \dot{V} * (273/T) * t * M}{R * T} \quad (6-7)$$

$m_{\text{HxCDD}(\text{gas})}$      Masse an gasförmigem HxCDD  
 $\dot{V}$                     Volumenstrom  
 t                      Versuchszeit  
 M                     Molmasse [g/mol]  
 R                     allgemeine Gaskonstante [J/mol\*K]  
 T                     Umgebungstemperatur [K]

Tabelle 6-3 Berechnete Dampfdrücke und daraus resultierende maximale Konzentration an gasförmigen HxCDD in Abhängigkeit von der Temperatur

Temperatur [C]	Sättigungsdampfdruck [Pa]	Gleichgewichtskonzentration an gasförmigem HxCDD [ng/m <sup>3</sup> <sub>N</sub> ]
25	6,04*10 <sup>-9</sup>	0,85
80	1,8*10 <sup>-4</sup>	1,86*10 <sup>4</sup>
125	9,9*10 <sup>-2</sup>	8,02*10 <sup>6</sup>
200	253	1,08*10 <sup>10</sup>

Bei einer Abhängigkeit der Verteilung des HxCDD zwischen der Partikel- und der Gasphase vom Sättigungsdampfdruck des kristallinen Festkörpers sind die in Tabelle 6-3 zusammengefassten Konzentrationen an gasförmigen HxCDD die maximal erreichbaren Werte.

Die Messung der Verteilung des HxCDD auf die Partikel- und die Gasphase erfolgte mittels eines Impaktor mit nachgeschaltetem XAD-Harz als Adsorbens für die gasförmig vorliegenden HxCDD.

Aus der Reaktionsgleichung für die Adsorption und Desorption, Gleichung (2-22)



erhält man mit Hilfe des Verteilungskoeffizienten, (2-27)

$$K_Y = \frac{k_{des}}{k_{ads}} \quad (2-27)$$

$K_Y$  Verteilungskoeffizient [g/ m<sup>3</sup><sub>N</sub>]

$k_{ads}; k_{des}$  Geschwindigkeitskonstanten der Adsorption [1/sec] bzw. der Desorption [g/ m<sup>3</sup><sub>N</sub> \*sec]

und der Massenbilanz, Gleichung (6-8)

$$c_{ads} = \frac{c_{gas0} - c_{gas}}{c_{Staub}} \quad (6-8)$$

$c_{ads}$  Konzentration an partikelgebundenem HxCDD

$c_{gas0}$  Ausgangskonzentration an gasförmigem HxCDD

$c_{gas}$  Konzentration an gasförmigem HxCDD

$c_{Staub}$  Staubkonzentration [mg/ m<sup>3</sup><sub>N</sub>]

die Abhängigkeit des gasförmigen Anteils von der Staubmassenkonzentration, Gleichung (6-9)

$$\frac{1}{c_{\text{gas}} [\%]} = \frac{0,01}{K_Y} * c_{\text{Staub}} + 0,01 \quad (6-9)$$

$c_{\text{gas}} [\%]$  gasförmiger Anteil des HxCDD [%]

$K_Y$  Verteilungskoeffizient [ $\text{g}/\text{m}_N^3$ ]

$c_{\text{Staub}}$  Staubkonzentration [ $\text{g}/\text{m}_N^3$ ]

In Tabelle 6-4 und Abbildung 6-5 ist der gasförmige Anteil des HxCDD als Funktion von der Staubkonzentration für den Flugstaub der TAMARA 2/98 bei verschiedenen Temperaturen aufgetragen. Die Ergebnisse der Messung bei  $T = 25^\circ\text{C}$  wurden nicht im Diagramm berücksichtigt, da sich nur 1% des HxCDD in der Gasphase befanden.

Tabelle 6-4 Gemessene Konzentration an partikelgebundenen und gasförmigen HxCDD auf dem Flugstaub von TAMARA 2/98, gemessen mit Impaktor und XAD

Temperatur [°C]	Konz. partikelgeb. HxCDD [ $\text{ng}/\text{m}_N^3$ ]	Konz. gasf. HxCDD [ $\text{ng}/\text{m}_N^3$ ]	gasf. Anteil [%]	Staubkon- zentration [ $\text{mg}/\text{m}_N^3$ ]
25	91,1	4,2	4,1	67
	105	0	0	59
	93,3	0	0	63
80	28	19	37	74
	36	26	38	98
125	30	43	59	78
	27	73	73	122
	70	28	29	99
200	6	63	91	131
	15	19	56	69

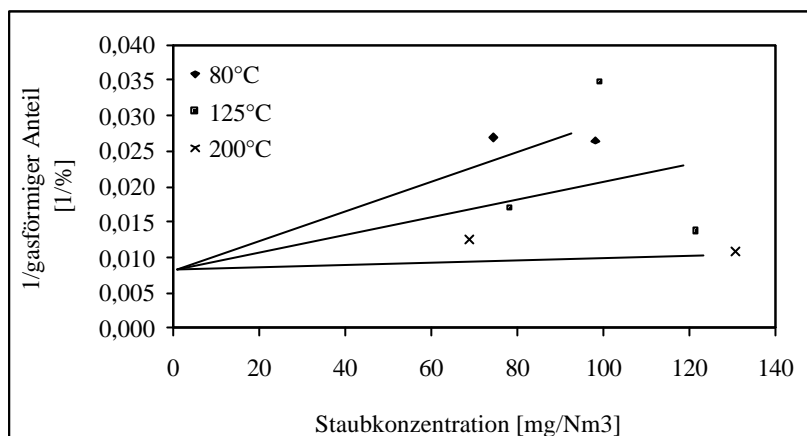


Abbildung 6-5 Gasförmige Anteil in Abhängigkeit von der Staubmenge des Flugstaubes TAMARA 2/98 bei verschiedenen Temperaturen

Die Steigung der Ausgleichsgeraden in Abbildung 6-4 entspricht folgendem Verteilungskoeffizienten, Gleichung (6-10), Tabelle 6-5.

$$K_Y = \frac{c_{\text{gas}}}{c_{\text{ads}}} \quad (6-10)$$

$K_Y$  Verteilungskoeffizient [ $\text{g}/\text{m}_N^3$ ]

$c_{\text{ads}}, c_{\text{gas}}$  Konzentrationen an partikelgebundenem und gasförmigem HxCDD  
[ng/g] bzw. [ $\text{ng}/\text{m}_N^3$ ]

Tabelle 6-5 Verteilungskoeffizient  $K_Y$  in Abhängigkeit von der Temperatur, berechnet aus den Steigungen der Ausgleichsgeraden in Abbildung 6-5

Temperatur [°C]	Verteilungskoeffizient $K_Y$
80	0,053
125	0,091
200	1

In Tabelle 6-6 und Abbildung 6-6 ist die Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten des HxCDD für den Flugstaub von TAMARA 2/98 in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt.

Tabelle 6-6 Beladung des TAMARA 2/98-Flugstaubes an HxCDD, Konzentration an gasförmigen HxCDD und Verteilungskoeffizient

Temperatur [°C]	Beladung Flugstaub an HxCDD [ng/g]	Konz. gasf. HxCDD [ng/m <sup>3</sup> <sub>N</sub> ]	Verteilungskoeffizient K <sub>Y</sub> [g/m <sup>3</sup> <sub>N</sub> ]
25	1351	4	0,0031
80	373,6	19	0,053
	369,4	26	0,069
125	375,5	43	0,114
	222,9	73	0,333
200	44,7	63	1,428

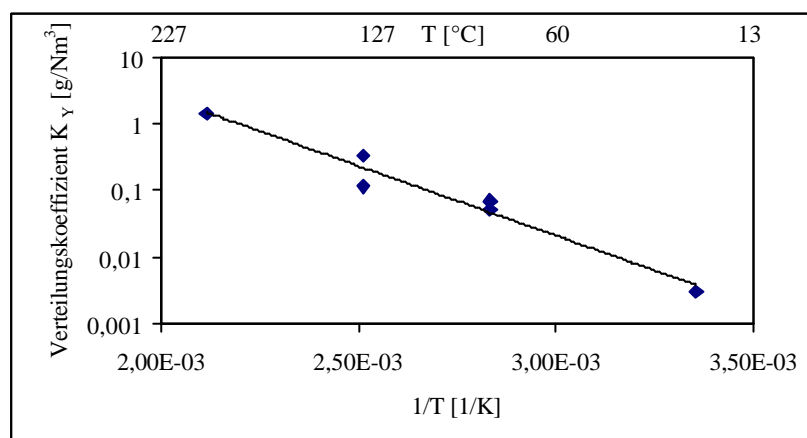


Abbildung 6-6 Temperaturabhängigkeit des Verteilungskoeffizienten K<sub>Y</sub>, gemessen mit TAMARA 2/98-Flugstaub in einem Temperaturbereich zwischen T = 25°C und T = 200°C

Die Gas-/ Partikel- Wechselwirkung des HxCDD mit dem Flugstaub TAMARA 2/98 ließ sich mit Hilfe des Verteilungskoeffizienten beschreiben, der auf zwei verschiedenen Wegen ermittelt wurde. Sowohl die Bestimmung über die Abhängigkeit des gasförmigen Anteils von der Staubmenge bei verschiedenen Temperaturen, als auch die direkte Berechnung aus den Konzentrationen an gasförmigen und partikelgebundenen HxCDD führte zu fast gleichen Werten. Befindet sich das aus HxCDD und Flugstaub bestehende System in einem Adsorptions- Desorptionsgleichgewicht, so besteht nach der von YAMASAKI et al., [1982] aufgestellten Theorie eine direkte Proportionalität zwischen dem Verteilungskoeffizienten und der Staubkonzentration, siehe Kapitel 2.4.3.

Die in den Abbildungen 6-5 und 6-6 dargestellten Messungen fanden in einem Temperaturbereich zwischen  $T = 25^{\circ}\text{C}$  und  $T = 200^{\circ}\text{C}$  statt. Wie erwartet, befanden sich bei  $T = 25^{\circ}\text{C}$  mehr als 90% des Referenzdioxins in der Partikelphase. Mit steigender Temperatur nahm die Konzentration an partikelgebundenen HxCDD bis auf einen Wert von  $\approx 10\%$  ab, siehe auch Tabelle 6-4. In Tabelle 6-7 ist ein Vergleich des in der Atmosphäre und während der Experimente mit TAMARA-Flugstaub bestimmten partikelgebundenen Anteils wiedergegeben.

Tabelle 6-7 Vergleich des in der Atmosphäre und während der Experimente mit TAMARA-Flugstaub gemessenen partikelgebundenen Anteils verschiedener HxCDD bei  $T = 25^{\circ}\text{C}$

Isomer	Partikelgebundener Anteil [%]
1,2,3,4,6,9-HxCDD	99
1,2,3,4,7,8-HxCDD [LEE UND JONES, 1999]	65
1,2,3,7,8,9-HxCDD [LEE UND JONES, 1999]	90

Die Flugstäube der TAMARA 2/98 und der MVA Stuttgart besaßen mit  $c = 0,3$  Gew.-% einen gleichen Kohlenstoffgehalt. Ein Vergleich des Desorptions-Adsorptionsverhaltens des HxCDD auf den Feststoff ist über den Verteilungskoeffizienten bzw. über die Gleichgewichtskonstante möglich. In Tabelle 6-8 sind die Gleichgewichtskonstante des Flugstaubes der MVA Stuttgart, berechnet nach Gleichung (5-7) und die Verteilungskoeffizienten des Flugstaubes TAMARA 2/98 bei verschiedenen Temperaturen zusammengefasst.

Tabelle 6-8 Vergleich der Gleichgewichtskonstanten des Flugstaubes der MVA Stuttgart und des Verteilungskoeffizienten des Flugstaubes TAMARA 2/98

Temperatur [ $^{\circ}\text{C}$ ]	Gleichgewichtskonstante MVA Stuttgart [ $\text{g}/\text{m}_N^3$ ]	Verteilungskoeffizient TAMARA 2/98 [ $\text{g}/\text{m}_N^3$ ]
80	0,07	0,053
125	0,35	0,223
200	2,3	1,428

Für alle drei untersuchten Temperaturen zeigen die Werte eine relativ gute Übereinstimmung. Daraus folgt, dass sich während der Experimente mit dem Flugstaub der TAMARA 2/98 ein



Gleichgewichtszustand zwischen der Adsorption des HxCDD auf den Flugstaub und dessen Desorption eingestellt hatte.

In Abbildung 6-7 sind die Messergebnisse zusammen mit der aus dem Sublimationsgleichgewicht erwarteten Konzentration an gasförmigen HxCDD aufgetragen.

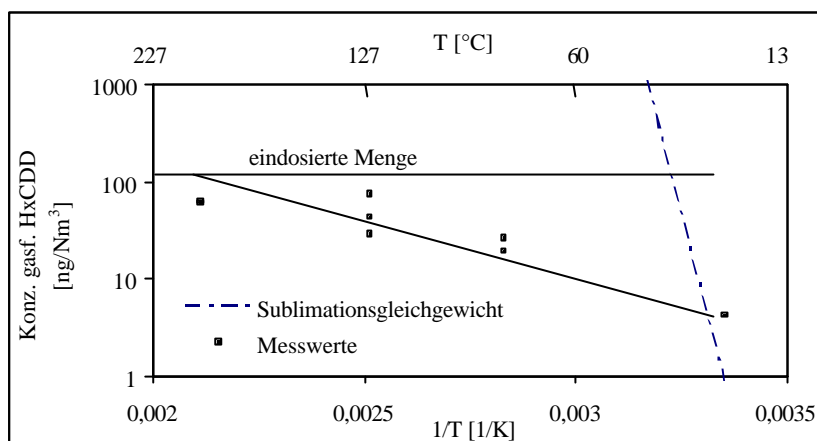


Abbildung 6-7 Abhängigkeit der Konzentration an gasförmigen HxCDD von der Temperatur

Das sich nach der Probenahme einstellende Verhältnis des HxCDD zwischen der Gas- und der Partikelphase ist weniger stark von der Temperatur abhängig, als das Sublimationsgleichgewicht. Demzufolge ist die Verteilung des Dioxins zwischen der Gas- und der Partikelphase ebenfalls von den chemischen und physikalischen Eigenschaften des Flugstaubes abhängig.

Die Temperaturabhängigkeit des Verteilungskoeffizienten lässt sich über die Adsorptionenthalpie abschätzen, Gleichung (2-38).

$$K_Y = \exp \left[ \frac{-\Delta G_{\text{ads}}^0}{RT} \right] \quad (2-38)$$

- $K_Y$  Verteilungskoeffizient
- $\Delta G_{\text{ads}}^0$  freie Adsorptionenthalpie
- $R$  allgemeine Gaskonstante
- $T$  Umgebungstemperatur

Die Steigung der in Abbildung 6-7 dargestellten Ausgleichsgerade entspricht nach den in den Gleichungen (6-10) und (2-38) vorgestellten Zusammenhängen  $m = -\Delta G_{\text{ads}}^0 / R$ .

Somit beträgt die aus der Messung der Gas-/ Partikel- Verteilung des HxCDD auf dem TAMARA 2/98- Flugstaub gemessene freie Adsorptionenthalpie  $\Delta G_{\text{ads}}^0 = 25 \text{ kJ/mol}$ .

Als ein Vergleichswert sind in Tabelle 6-9 die Adsorptionenthalpien für verschiedene organische Verbindungen zusammengefasst, wie sie unter atmosphärischen Bedingungen ermittelt wurden.

Tabelle 6-9 Adsorptionenthalpien verschiedener organischer Verbindungen

Temperatur [°C]	Verbindung	$\Delta G_{\text{ads}}^0$ [kJ/mol]
0-40 [EITZER UND HITES, 1989]	PCDD/F	46-134
70 [GOSS UND EISENREICH, 1997]	n-Hexan Benzol	31,4±4,5 35,3±4,5
25 [BIDLEMAN ET AL., 1986]	PCB	90±43
25-200 (diese Arbeit)	1,2,3,4,6,9-HxCDD	25

Der Wert der für die Gas-Partikelverteilung des 1,2,3,4,6,9-HxCDD auf dem Flugstaub TAMARA 2/98 gemessenen Adsorptionenthalpie entspricht damit der in atmosphärischen Messungen bestimmten Verdampfungsenthalpie. Erwartungsgemäß ist die Adsorptionenthalpie keine Funktion der Temperatur.

Für die Flugstäube der MVA Stuttgart und Mannheim wurde ebenfalls die Temperaturabhängigkeit der Gas-/ Partikel- Wechselwirkung des HxCDD bestimmt, Abbildung 6-8 und 6-9.

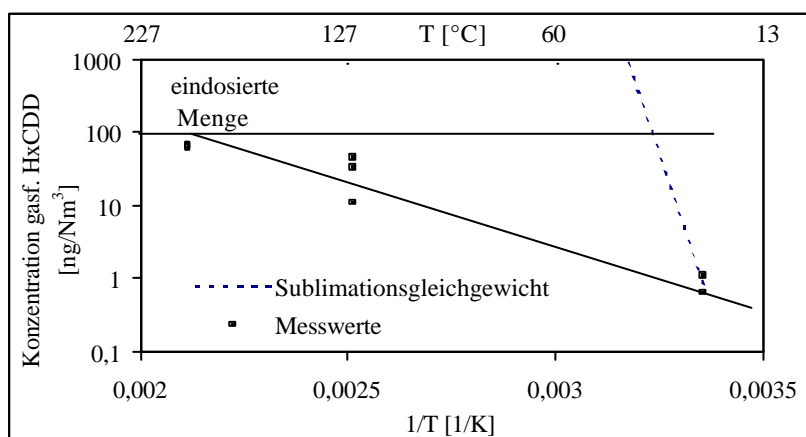


Abbildung 6-8 Temperaturabhängigkeit der Gas-/ Partikel- Verteilung des Flugstaubes der MVA Stuttgart, gemessen mit Glasprobenahme

Wie bereits für den Flugstaub der TAMARA ermittelt, lagen bei  $T = 25^\circ\text{C}$  99% des HxCDD in der Partikelphase gebunden vor. Bei einer Ausgangskonzentration des HxCDD von  $c_{\text{HxCDD}} = 100 \text{ ng/m}_N^3$  sank der feststoffgebundene Anteil bis auf 10% bei  $T = 125^\circ\text{C}$ . Dieser Anteil blieb bis zu einer Temperatur von  $T = 200^\circ\text{C}$  konstant.

Die aus der Ausgleichsgerade bestimmte Adsorptionsenthalpie des HxCDD auf dem Flugstaub der MVA Stuttgart beträgt  $\Delta G_{\text{ads}}^0 \approx 30 \text{ kJ/mol}$

Damit stimmt der Wert für die freie Adsorptionsenthalpie gut mit dem Ergebnis für den Flugstaub TAMARA 2/98 überein. Dies bestätigt die Annahme, dass Flugstäube mit einem gleichen Kohlenstoffgehalt eine ähnliche Gas-/ Partikelverteilung des HxCDD hervorrufen.

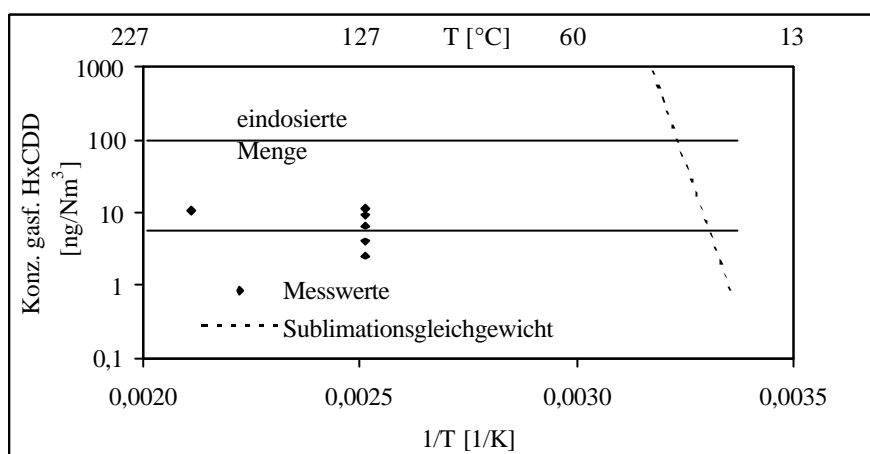


Abbildung 6-9 Temperaturabhängigkeit der Gas-/ Partikel- Verteilung des Flugstaubes der MVA Mannheim, gemessen mit Glasprobenahme

Im untersuchten Temperaturbereich zwischen  $T = 125^\circ\text{C}$  und  $T = 200^\circ\text{C}$  lag der gasförmige Anteil des wiedergefundenen HxCDD für den Flugstaub der MVA Mannheim bei circa 10%. Mit steigender Temperatur konnte keine Erhöhung des gasförmigen Anteils festgestellt werden. Eine Auswertung der Ergebnisse bei Raumtemperaturen war aufgrund der hohen Diskrepanz zwischen den zwei Versuchen nicht möglich.

### 6.2.2. ABHÄNGIGKEIT DER GAS-/ PARTIKEL- VERTEILUNG VON DER SPEZIFISCHEN OBERFLÄCHE

Ein weiterer wichtiger Parameter für die Einbindung der PCDD/F in die Feststoffphase sind die chemisch-physikalischen Eigenschaften der Flugstauboberfläche.

Hierbei ist zu unterscheiden, ob die Erhöhung der Adsorption auf den Flugstaubpartikeln durch den Kohlenstoffgehalt oder durch die Erhöhung der spezifischen Oberfläche hervorgerufen wird. Eine Abhängigkeit der Gas-/ Partikel- Verteilung von Dioxinen und Furanen in Umweltproben wurde in verschiedenen Untersuchungen unter atmosphärischen Bedingungen ermittelt [KAUPP ET AL., 1994; KAUPP UND MCLACHLAN, 2000], Abbildung 6-10.

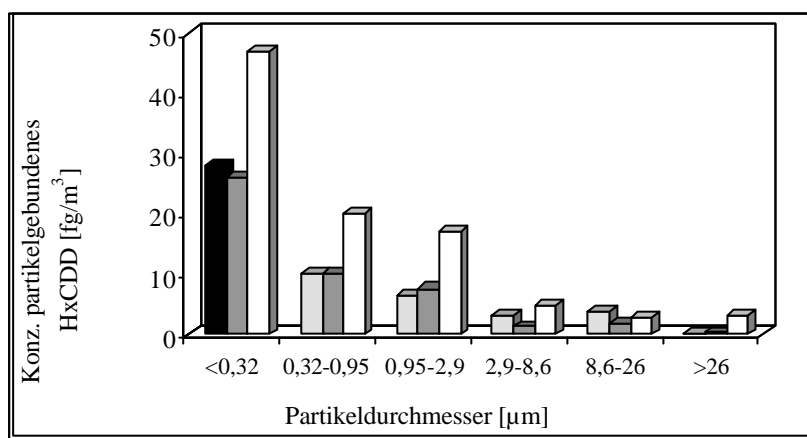


Abbildung 6-10 Konzentration partikelgebundenes HxCDD in Abhängigkeit von der Partikelgröße; atmosphärische Messung [Kaupp et al., 1994]

Die größte Konzentration an partikelgebundenen HxCDD wurde in der Fraktion mit einem Partikeldurchmesser  $d < 0,32 \mu\text{m}$  gefunden. Da die Messungen bei einer Temperatur zwischen  $T = 13,6^\circ\text{C}$  und  $T = 15,2^\circ\text{C}$  stattfanden, konnten Kondensationseffekte nicht ausgeschlossen werden. Generell zeigt sich, dass die Beladung der Partikel mit einer Vergrößerung der spezifischen Partikeloberfläche zunimmt.

Die Messungen der Gas-/ Partikel- Verteilung des HxCDD auf dem Flugstaub TAMARA 2/98 fanden mit einem Impaktor statt. Dadurch ist eine größenfraktionelle Bestimmung der Beladung der Partikel möglich. In Tabelle 6-10 sind die Durchmesser der auf den einzelnen Stufen abgeschiedenen Partikel sowie deren spezifische Oberfläche, berechnet nach Gleichung (5-3), zusammengefasst.

Tabelle 6-10 Aerodynamischer Durchmesser und spezifische Oberfläche der auf den verschiedenen Stufen des Impaktors abgeschiedenen Partikel des TAMARA-Flugstaubes

Durchmesser [ $\mu\text{m}$ ]	Spezifische Oberfläche [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]
14	0,12
8,6	0,19
5,9	0,27
4,0	0,4
2,5	0,65
1,2	1,35
0,78	2,07
0,48	3,36

Zur Bestimmung der Beladung des Flugstaubes als Funktion von der Partikelgröße wurden die Versuche mit dem Flugstaub TAMARA 2/98 bei einer Temperatur von  $T = 25^\circ\text{C}$  und  $T = 125^\circ\text{C}$  ausgewertet. Aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Beladung der Partikel lagen bei  $T = 25^\circ\text{C}$  alle PCDD/F partikelgebunden vor. Bei einer Temperatur von  $T = 125^\circ\text{C}$  sank dieser Wert auf circa 30%.

Tabelle 6-11 Berechnete Anzahlkonzentration und Beladung der einzelnen Partikelgrößenfraktionen der Impaktormessung bei  $T = 25^\circ\text{C}$  und  $T = 125^\circ\text{C}$ , Flugstaub TAMARA 2/98

Partikeldurchmesser [ $\mu\text{m}$ ]	Anzahlkonzentration [ $1/\text{cm}^3$ ]	Beladung $25^\circ\text{C}$ [ng/g]	Beladung $125^\circ\text{C}$ [ng/g]
14	$2,6 \cdot 10^1$	440	273
8,6	$1,8 \cdot 10^2$	62	320
5,9	$4,9 \cdot 10^2$	450	210
4,0	$1,6 \cdot 10^3$	88	279
2,5	$6,6 \cdot 10^3$	1000	243
1,2	$7,1 \cdot 10^4$	520	389

Die Gesamtbeladung des TAMARA-Flugstaubes 2/98, siehe auch Tabelle 6-11, betrug bei  $T = 25^\circ\text{C}$   $m_p = 1543 \pm 146 \text{ ng/g}$  und bei  $T = 125^\circ\text{C}$   $m_p = 435 \pm 181 \text{ ng/g}$ . Aufgrund der geringen Staubmasse auf den Stufen mit einem Durchmesser  $d = < 1,2 \mu\text{m}$  war eine Bestimmung der Beladung nicht möglich.

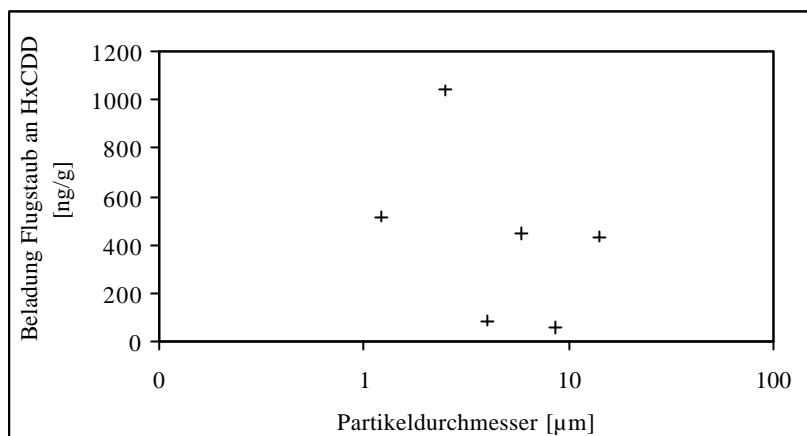


Abbildung 6-11 Beladung des Flugstaubes TAMARA 2/98 an HxCDD in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser bei  $T = 25^{\circ}\text{C}$

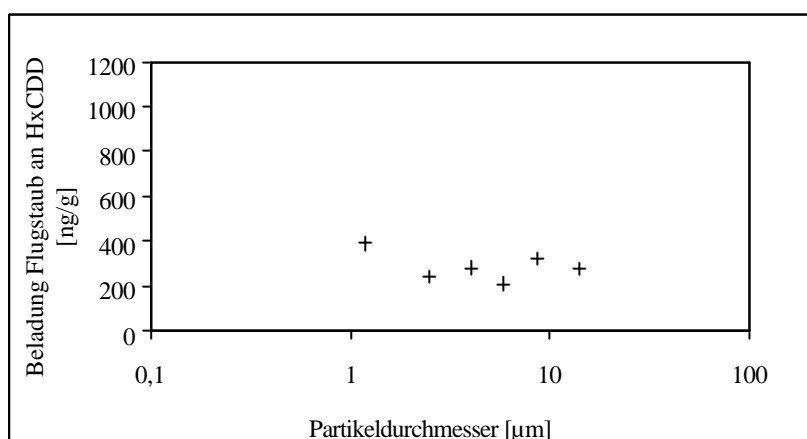


Abbildung 6-12 Beladung des Flugstaubes TAMARA 2/98 an HxCDD in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser bei  $T = 125^{\circ}\text{C}$

In einem Bereich der spezifischen Oberfläche zwischen  $A_S = 0,12 \text{ m}^2/\text{g}$ , dies entspricht einem Partikeldurchmesser von  $d_p = 14 \mu\text{m}$ , und  $A_S = 3,36 \text{ m}^2/\text{g}$ , Partikeldurchmesser  $d_p = 0,48 \mu\text{m}$ , konnte weder bei einer Temperatur von  $T = 25^{\circ}\text{C}$  noch von  $T = 125^{\circ}\text{C}$  eine Zunahme der Beladung in Richtung kleinerer Partikel festgestellt werden.

In einer weiteren Untersuchung der Abhängigkeit der Beladung von der Partikelgröße wurde dem Flugstaub der MVA Stuttgart Siliziumdioxid mit einer spezifische Oberfläche von  $A_S = 600 \text{ m}^2/\text{g}$  beigemischt, Kapitel 5.5.

Die Mischung des Flugstaubes mit Siliziumdioxid hatte keinen Einfluss auf die Partikelgrößenverteilung. Die Modalwerte des Flugstaubes der MVA Stuttgart, des Siliziumdioxids sowie der Mischung aus beiden Materialien betragen  $d_g = 0,5 \mu\text{m}$  bei einer Verteilungsbreite von  $\ln \sigma_g = 1,0$ .

Durch die Erhöhung der spezifischen Oberfläche konnte eine größere Beladung des Feststoffes erreicht werden, Tabelle 6-12 und Abbildung 6-13.

Tabelle 6-12 Änderung der Beladung des Flugstaubes an HxCDD mit der spezifischen Oberfläche (die Fehlerangaben beziehen sich auf eine mittlere Abweichung)

Spezifische Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	HxCDD-Beladung des Feststoffes [ng/g]	Konzentration gasförmiges HxCDD [ng/ m <sub>N</sub> <sup>3</sup> ]
2,0	199 ± 5	73 ± 0,8
98	197 ± 47	73 ± 0,8
600	1025	63

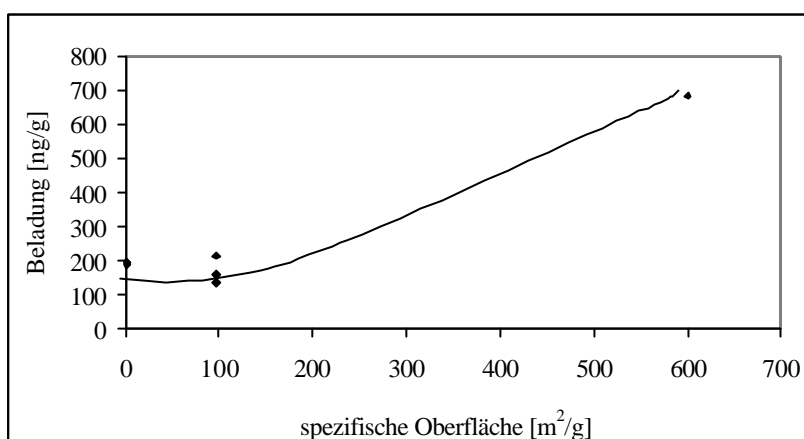


Abbildung 6-13 Änderung der Beladung des Flugstaubes an HxCDD mit der spezifischen Oberfläche

Durch die Beimischung von 16% Inertmaterial konnte die spezifische Oberfläche um einen Faktor 50 vergrößert werden. Allerdings lag im Bereich der spezifischen Oberfläche zwischen  $A_S = 2 \text{ m}^2/\text{g}$  und  $A_S = 98 \text{ m}^2/\text{g}$  kein signifikanter Unterschied der Beladung vor.

Eine Erhöhung der Beladung des Flugstaubes um den Faktor 5 von  $m_P \approx 200 \text{ ng/g}$  auf  $m_P \approx 1000 \text{ ng/g}$  ist durch die Verwendung des reinen Inertmaterials zu erreichen.

Anhand dieses Ergebnisses kann festgestellt werden, dass die Adsorption des HxCDD nicht nur von der Temperatur, sondern auch von der spezifischen Oberfläche ab einem Wert von  $A_S \approx 100 \text{ m}^2/\text{g}$  abhängt.

### 6.2.3. ABHÄNGIGKEIT DER GAS-/ PARTIKEL- VERTEILUNG VOM KOHLENSTOFFGEHALT

Neben der Beimischung eines Inertmaterials ist es möglich, die Oberfläche des Flugstaubes durch eine Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes zu vergrößern. Dies ist durch die Beimischung kohlenstoffhaltiger Adsorbentien, zum Beispiel Herdofenkoks, Aktivkohle oder Zeolithe, möglich. In Tabelle 6-13 sind die spezifischen Oberflächen verschiedener Materialien und die daraus resultierenden zusätzlichen Oberflächen bei verschiedenen Konzentrationen des Kohlenstoffes im Flugstaub zusammengefasst.

Tabelle 6-13 Zusätzliche Oberfläche durch die Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes

C-Anteil im Flugstaub	Zusätzliche Oberfläche HOK, 300 m <sup>2</sup> /g [ESSER-SCHMITTMANN ET AL., 1998] [m <sup>2</sup> /g]	Zusätzliche Oberfläche A-Kohle, 1500 m <sup>2</sup> /g [BANK, 1995] [m <sup>2</sup> /g]
0,1	0,3	1,5
0,5	1,5	7,5
1,0	3	15
10	30	150

Die in den durchgeführten Experimenten verwendeten Flugstäube besaßen eine spezifische Oberfläche zwischen  $A_S = 2,0 \text{ m}^2/\text{g}$ , Flugstaub der MVA Stuttgart, und  $A_S = 3,5 \text{ m}^2/\text{g}$ , Flugstaub der TAMARA. Dementsprechend wäre, je nach Qualität des zugesetzten Kohlenstoffes, ein wesentlicher Beitrag zur Erhöhung der Adsorptionsoberfläche erst bei einem Kohlenstoffgehalt von >1% zu erwarten.

In einer weiteren Versuchsreihe sollte der Einfluss des Kohlenstoffgehaltes auf die Gas-Partikelverteilung des HxCDD bei unterschiedlichen Temperaturen untersucht werden. Hierzu fanden Experimente mit den Flugstäuben der TAMARA, C-Gehalt = 0,1 Gew.-%, TAMARA 2/98, C-Gehalt = 0,3 Gew.-%, der MVA Stuttgart, C-Gehalt = 0,3 Gew.-%, und der MVA Mannheim, C-Gehalt = 1,02 Gew.-%, bei Temperaturen zwischen  $T = 25^\circ\text{C}$  und  $T = 200^\circ\text{C}$  statt, Abbildung 6-14.



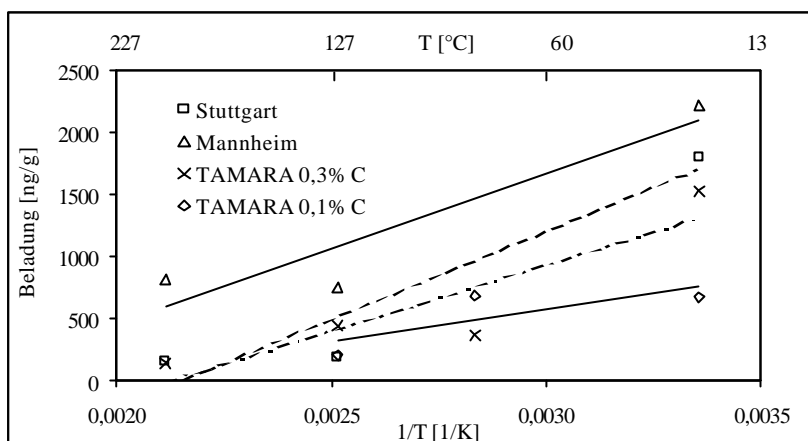


Abbildung 6-14 Abhängigkeit der Beladung des Flugstaubes vom Kohlenstoffgehalt und der Temperatur

Der Flugstaub der MVA Mannheim mit einem Kohlenstoffgehalt von 1,02 Gew.-% besaß über den gesamten Temperaturbereich zwischen  $T = 25^{\circ}\text{C}$  und  $T = 200^{\circ}\text{C}$  die höchste Beladung. In Tabelle 6-14 sind die Kohlenstoffgehalte, die spezifischen Oberflächen und die Beladungen der verwendeten Flugstäube bei einer Temperatur von  $125^{\circ}\text{C}$  zusammengefasst.

Tabelle 6-14 Kohlenstoffgehalt, spezifische Oberfläche und Beladung der verwendeten Flugstäube für eine Temperatur von  $T = 125^{\circ}\text{C}$

Flugstaub	Kohlenstoffgehalt [Gew.-%]	Spez. Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	Beladung [ng/g]
TAMARA 0,1 % C	0,1	3,5	206
TAMARA 0,3 % C	0,3	3,5	299
MVA Stuttgart	0,3	2,0	195
MVA Mannheim	1,02	2,1	747

Trotz des um einen Faktor 3 höheren Kohlenstoffgehaltes des Flugstaubes der MVA Mannheim besitzt dieser eine geringere spezifische Oberfläche als die anderen Flugstäube.

Wie anhand der in Kapitel 6.2.2. vorgestellten Messungen ersichtlich wird, ist eine signifikanter Erhöhung der Beladung eines Feststoffes erst ab einer spezifischen Oberfläche von  $A_S = 100 \text{ m}^2/\text{g}$  zu erwarten. Demzufolge ist der größere feststoffgebundene Anteil des HxCDD für die Messung mit dem Flugstaub mit einem höheren C-Gehalt auf den Kohlenstoff im Flugstaub zurückzuführen.

Abbildung 6-15 zeigt die Beladung des Flugstaubes in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt bei verschiedenen Temperaturen.

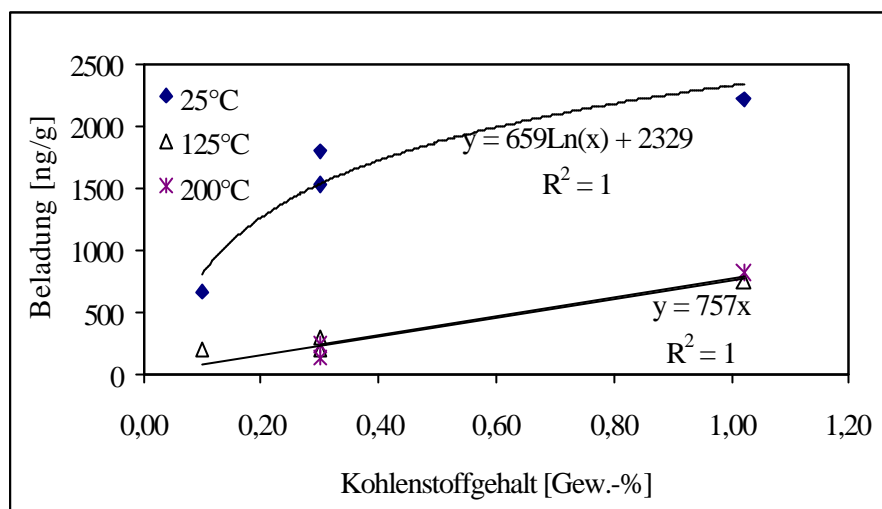


Abbildung 6-15 Abhängigkeit der Beladung vom Kohlenstoffgehalt des Flugstaubes bei verschiedenen Temperaturen

In Tabelle 6-15 sind die Steigungen der Ausgleichsgerade aus Abbildung 6-15 zusammengefasst.

Tabelle 6-15 Korrelation der Beladung der Flugstäube mit deren Kohlenstoffgehalt bei verschiedenen Temperaturen

Temperatur [°C]	Steigung der Ausgleichsgeraden	Regressionsfaktor $R^2$
25	$659 \cdot \ln C$	0,9
125	757	0,9
200	778	1,0

Bei einer Rauchgastemperatur von  $T > 125^\circ\text{C}$  besteht ein temperaturabhängiger linearer Zusammenhang zwischen der Beladung des Flugstaubes und dessen Kohlenstoffgehalt.

Um eine effiziente PCDD/F-Senke im Bereich des Filters zu erreichen ist es damit nicht notwendig, die Temperaturen unter die derzeit üblichen Werte von  $180^\circ\text{C}$  abzusenken, wenn der Kohlenstoffgehalt des Flugstaubes im Bereich von 1-2 Gew.-% liegt. In diesem Falle ist eine PCDD/F-Neubildung über De-Novo-Synthese ausgeschlossen.

Eine größere Einbindung von Dioxinen kann durch die Absenkung der Temperatur auf  $T = 25^\circ\text{C}$  erreicht werden. Vergleicht man die Ergebnisse der Messungen des feststoffgebundenen Anteils des HxCDD für den Flugstaub mit einem C-Gehalt von 0,1 Gew.-% mit der Beladung des Flugstaubes für  $C = 1,02$  Gew.-%, so liegt dieser um einen Faktor 4 höher.

Möchte man im Bereich des Filters auf Temperaturen unter den Taupunkt abkühlen, so muss, um Korrosionen zu vermeiden, der pH-Wert entsprechend eingestellt werden. In der Müllverbrennungsanlage Vattenfall Värma Uppsala AB [HYLANDER et al., 2002] wird das Rauchgas über eine Kondensation auf Temperaturen  $T > 35^{\circ}\text{C}$  abgekühlt. Durch diesen Schritt können 99,9% der Dioxine während der Kondensation und der sich anschließenden Filtration aus dem Rauchgas entfernt werden.

## 7. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Neben den Untersuchungen zur Bildung der hochtoxischen Dioxine und Furane, bildet die Reduzierung der Verbindungen in den Rauchgasemissionen verschiedener Verbrennungsprozesse einen Schwerpunkt wissenschaftlicher Arbeiten. Eine wesentliche Zielsetzung ist die Entwicklung und Anwendung verschiedener Techniken zur Abscheidung dieser Schadstoffe aus dem Rauchgas. Als sehr wirkungsvoll hat sich die Minderung der PCDD/F aus dem Rauchgas an kohlehaltigen Adsorbentien, z. B. Herdofenkoks oder Aktivkohle, erwiesen. Je nach Ort der Eindosierung können neben den Dioxinen und Furanen noch weitere Schadstoffe, z. B. Quecksilber, in die Kohlephase eingebunden werden. Allerdings sind die hohen Anforderungen an die Sicherheitstechnik und die daraus resultierenden zusätzlichen Kosten ein großer Nachteil

In der vorliegenden Arbeit soll eine Möglichkeit gefunden werden, die auf dem Weg des Rauchgases vom Kessel zur Filtereinheit gebildeten PCDD/F in den Flugstaub einzubinden und somit eine gemeinsame Abscheidung am Filter zu ermöglichen. Aufgrund ihrer thermodynamischen Eigenschaften liegen die Dioxine und Furane in diesem Bereich der Rauchgasreinigung sowohl gasförmigen als auch an Partikeln gebunden vor. Aus der Literatur ist bekannt, dass die Menge der in die Feststoffphase eingebundenen PCDD/F von der Temperatur und der Staubkonzentration des Rauchgases abhängig ist. Weitere Einflussgrößen sind die Partikelgrößenverteilung sowie die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Flugstaubes.

In der vorliegenden Arbeit wurden Einflussparameter untersucht, unter denen sich die Einbindung der Dioxine und Furane in den Flugstaub des Rauchgases erhöhen lässt.

Aus dieser Aufgabenstellung ergaben sich folgende Arbeitsschritte:

- Entwicklung einer Probenahmetechnik zu Bestimmung der Gas-/ Partikel-Verteilung eines Referenzaromaten, des 1,2,3,4,6,9-HxCDD, im Rauchgas
- Aufbau und Inbetriebnahme einer halbtechnischen Versuchsanlage, AEOLA, mit der entsprechenden Dosier- und Messtechnik
- Entwicklung einer vereinfachten Analysenvorschrift zur Quantifizierung des HxCDD sowohl in der Partikel- als auch in der Gasphase
- Charakterisierung der chemischen und physikalischen Eigenschaften der verwendeten Flugstäube
- Ermittlung der Gleichgewichtskonzentration des HxCDD auf dem Flugstaub

- Messung der Gas-/ Partikel- Verteilung des HxCDD in Abhängigkeit von der Temperatur
- Untersuchung des Einflusses der Parameter Kohlenstoffgehalt und spezifische Oberfläche des Flugstaubes auf die Verteilung des Dioxins zwischen der Partikel- und der Gasphase
- Interpretation der Ergebnisse mit einem kinetischen Adsorptions-Desorptionsmodell
- Bestimmung der Adsorptionenthalpien sowie der Verteilungskoeffizienten für das Verhältnis des HxCDD zwischen der Gas- und der Partikelphase

Im Mittelpunkt des ersten Teils der Arbeit stand die Entwicklung einer geeigneten Messmethode für die Bestimmung der Verteilung des Referenzdioxins, 1,2,3,4,6,8-HxCDD, auf die Partikel- und die Gasphase. Um störende chemische und physikalische Nebenreaktionen zu unterdrücken, wurden folgende Standardbedingungen für die durchzuführenden Experimente festgelegt:

- Rauchgasvolumenstrom  $\dot{V} = 500 \text{ m}_N^3/\text{h}$
- Rauchgastemperatur  $T = 125^\circ\text{C}$
- Ausgangskonzentration gasförmiges HxCDD  $c_{\text{Dioxin}} = 100 \text{ ng}/\text{m}_N^3$
- Ausgangskonzentration Flugstaub  $c_{\text{Flugstaub}} = 100 \text{ mg}/\text{m}_N^3$

Nach einer, durch die Abhängigkeit der Rauchgasgeschwindigkeit von der Temperatur festgelegten Kontaktzeit zwischen dem gasförmig eindosierten Dioxin und dem Flugstaub wurde ein Teilstrom isokinetisch entnommen und über eine Probenahme geleitet. Diese bestand aus einem Filter für die Abscheidung der partikelgebundenen Dioxine und einem nachgeschalteten Adsorberharz zur Messung des gasförmigen Anteils. Zur Vermeidung von Kondensationseffekten thermostatisierte eine Mantelheizung die gesamte Probenahmeeinheit.

Ein Vergleich der Ergebnisse aus den Adsorptions- und Desorptionsmessungen am Festbett mit den Untersuchungen zur Gas-/ Partikel- Verteilung des Dioxins im gasgetragenen Raum zeigt, dass die Probenahme über ein sich aufbauendes Flugstaubfestbett zu Änderungen des sich im Aerosol eingestellten Adsorptions- Desorptionsverhältnisses führt.

Aus diesem Grund wurden zunächst Experimente zur Auswahl eines geeigneten Filtermaterials durchgeführt. Hierbei erwiesen sich Quarzfaserfilter als geeigneter als Filter aus Glasfasern, da sie eine geringere Neigung zur Adsorption des Referenzdioxins aufwiesen.

In einer weiteren Versuchsreihe fanden Untersuchungen zur Einstellung des Gleichgewichtes zwischen der Adsorption und der Desorption des Dioxins an einem Flugstaubfestbett statt.

Aus den Ergebnissen können Aussagen über die maximal mögliche Beladung der verwendeten Flugstäube an HxCDD getroffen werden. Im Gleichgewichtszustand adsorbieren genauso viel Moleküle auf der Partikeloberfläche, wie von dort auch wieder desorbieren. Damit ändert sich die Konzentration des Dioxins in der Gasphase nicht. Das Verhältnis zwischen dem gasförmig vorliegenden und in den Feststoff eingebundenen Dioxin ist von der Flugstaubmasse unabhängig. Damit treten während der Probenahme über ein sich auf dem Filter aufbauendes Flugstaubfestbett keine Veränderungen an der sich im Aerosol eingestellten Gas-/ Partikel- Verteilung des Dioxins auf.

Nach einem, für den Stofftransport von gasförmigen organischen Verbindungen auf eine Feststoffoberfläche entwickelten kinetischen Modell [MÄTZING, 2000A], stellt sich im gasgetragenen Raum bereits nach wenigen Millisekunden ein Gleichgewichtszustand des HxCDD zwischen der Gas- und der Partikelphase ein. Die Geschwindigkeit der Einstellung des Adsorptions- Desorptionsgleichgewichtes ist von der Temperatur und der chemischen Zusammensetzung des Flugstaubes, insbesondere von dessen Kohlenstoffgehalt, abhängig. Bei den untersuchten Flugstäuben mit einem C-Gehalt von  $C = 0,1$  Gew.-% und  $C = 0,3$  Gew.-% stellte sich während des Aufenthaltes des aus dem Referenzdioxin und dem Flugstaub bestehenden Aerosols im gasgetragenen Raum ein Gleichgewichtszustand ein. Die über die Untersuchungen am Flugstaubfestbett ermittelten maximalen Beladungen des Feststoffes von  $m_p = 200$  ng/g bis  $m_p = 300$  ng/g wurden ebenfalls anhand der Messungen am Aerosol ermittelt. Für einen Kohlenstoffgehalt des Flugstaubes von  $C = 1$  Gew.-% erhöht sich die Gleichgewichtsbeladung auf  $m_p = 760$  ng/g. Dieser Wert wurde über die Messungen im gasgetragenen Raum nicht erreicht. Daraus ließ sich schließen, dass die Einstellung des Gleichgewichtes vom Kohlenstoffgehalt der Feststoffphase abhängig ist.

Für den betrachteten Temperaturbereich von  $T = 200^\circ\text{C}$  erhöht sich die Geschwindigkeitskonstante der Adsorption des HxCDD auf die Flugstauboberfläche mit dem Kohlenstoffgehalt. Gleichzeitig wird der Wert für die Geschwindigkeitskonstante der Desorption kleiner. Anhand der aus den Geschwindigkeitskonstanten der Adsorption und Desorption berechneten Gleichgewichtskonstanten lässt sich erkennen, dass eine Verlagerung der Reaktion auf die Seite des in die Feststoffphase eingebundenen HxCDD stattfindet.

Zusammenfassend kann mit Hilfe dieser Untersuchungen festgestellt werden, dass die Einstellung des Gleichgewichts zwischen der Adsorption und der Desorption von den chemischen Eigenschaften des Flugstaubes abhängt. Erhöht man den C-Gehalt des Flugstaubes von  $C = 0,1$  Gew.-% auf  $C = 1$  Gew.-%, wird die mögliche Beladung um einen Faktor 3,8 von  $m_p = 200$  ng/g auf  $m_p = 760$  ng/g vergrößert. Gleichzeitig verlängert sich

allerdings die Zeit bis zur Einstellung des Adsorptions- Desorptions- Gleichgewichtes. Für die technische Anwendung in der Entstaubungseinheit der Rauchgasreinigung einer MVA bedeutet dies, dass bei einer Kohlenstoffkonzentration des Flugstaubes von  $C = 1$  Gew.-% und Temperaturen um  $T = 200^\circ\text{C}$  Veränderungen der Gas-/ Partikel- Verteilung des Dioxins im Festbett auf dem Filterelement stattfinden.

Das Hauptziel des zweiten Teils der Arbeit lag in der Identifikation der Parameter, die für die Einbindung der PCDD/F in die Partikelphase verantwortlich sind. Folgende Parameter wurden untersucht:

1. Temperatur des Rauchgases
2. Spezifische Oberfläche der Flugstäube
3. Kohlenstoffgehalt der Flugstäube

Für den betrachteten Temperaturbereich zwischen  $T = 25^\circ\text{C}$  und  $T = 200^\circ\text{C}$  ist das Verhältnis des HxCDD zwischen der Gas- und der Partikelphase von der Temperatur abhängig. Während bei  $T = 25^\circ\text{C}$  circa 95 % des gasförmig eindosierten Referenzdioxins in der Partikelphase eingebunden vorliegen, verringerte sich der Anteil mit steigender Temperatur bis auf einen Wert zwischen 30 % bei  $T = 80^\circ\text{C}$  und 10 % bei  $T = 200^\circ\text{C}$ . Im Vergleich zum Sublimationsgleichgewicht zeigt das sich über dem Flugstaub einstellende Adsorptions-Desorptionsverhältnis eine wesentlich geringere Temperaturabhängigkeit. Anhand der Daten zur Abhängigkeit der Gas-/ Partikel- Verteilung des Referenzaromaten von der Temperatur konnte die Adsorptionenthalpie für das aus dem Flugstaub der TAMARA und dem 1,2,3,4,6,8-HxCDD bestehenden System bestimmt werden. Die Ergebnisse zeigten eine gute Übereinstimmung mit den aus der Literatur bekannten Werten für atmosphärische Messungen. Daraus wurde ersichtlich, dass die Adsorptionenthalpie bis  $200^\circ\text{C}$  keine Funktion der Temperatur ist.

Um die spezifische Oberfläche der Partikelphase zu erhöhen, ohne einen Einfluss auf weitere chemische und physikalische Eigenschaften auszuüben, wurde dem Flugstaub Siliziumdioxid in definierten Mengen beigemischt. Die Mischung der beiden Materialien hatte keinen Einfluss auf die Partikelgrößenverteilung. Bei einer Temperatur von  $T = 125^\circ\text{C}$  und einer Erhöhung der zur Adsorption zur Verfügung stehenden freien Oberfläche um den Faktor 6 konnte die Beladung des Feststoffes am Referenzdioxin um das fünffache gesteigert werden.

Als dritte, die Gas-/ Partikel- Verteilung beeinflussende Größe wurde der Kohlenstoffgehalt der Flugstäube ermittelt. Der betrachtete Bereich des Anteils des Kohlenstoffes am Gewicht der Flugstäube lag zwischen  $C = 0,1$  Gew.-% und  $C = 1,02$  Gew.-%. Ein Einfluss des C-

Gehaltes auf die spezifische Oberfläche kann für die verwendeten Materialien ausgeschlossen werden. Die Messungen nach BET ergaben für die Flugstäube der TAMARA sowie der MVA Mannheim und Stuttgart einen Wert von circa  $A_S = 2 \text{ m}^2/\text{g}$ . Dies Ergebnis entspricht den Messungen zum Einfluss des Kohlenstoffgehaltes auf die spezifische Oberfläche von BIRNBAUM et al., (1996), die erst ab einem C-Gehalt von  $C > 4 \text{ Gew.-%}$  eine Erhöhung der spezifischen Oberfläche mit  $A_S = 5 \text{ m}^2 \text{ pro g und Gew.-% C}$  ermittelten.

Für den untersuchten Bereich der Kohlenstoffgehalte zwischen  $C = 0,1 \text{ Gew.-%}$  und  $C = 1,02 \text{ Gew.-%}$  besteht bei einer Temperatur von  $T = 125^\circ\text{C}$  bis  $T = 200^\circ\text{C}$  ein linearer Zusammenhang zwischen der Beladung des Flugstaubes mit HxCDD und dessen C-Gehalt. Bei einer Temperatur  $T < 125^\circ\text{C}$  beträgt die Erhöhung des feststoffgebundenen Anteils circa  $m_P = 800 \text{ ng}_{\text{HxCDD}} \text{ pro g}_{\text{Flugstaub}} \text{ und Gew.-% Kohlenstoff}$ .

Die optimalen Bedingungen für eine möglichst hohe Einbindung des HxCDD liegen bei einer Temperatur von  $T = 25^\circ\text{C}$  vor. In der Rauchgasreinigung sind diese Temperaturen vor dem Filter aus zwei Gründen nicht erreichbar. Zum einen ist die Temperatur des Rauchgases nach dem Kessel nicht beliebig schnell absenkbar, zum anderen würde nach der Unterschreitung des Taupunktes das im Rauchgas befindliche Wasser kondensieren, was neben der Bildung verschiedener Säuren zur Agglomeration des Flugstaubes führt. Demzufolge ist als unterer Grenzwert für die Temperatur der von der Rauchgaszusammensetzung abhängende Taupunkt anzusehen.

Eine weitere Möglichkeit die Gas-/Partikel- Verteilung der Dioxine und Furane in Richtung des Feststoffes zu verändern, ist eine Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes des Flugstaubes. Möchte man an dieser Stelle auf die Eindosierung kohlenstoffhaltiger Adsorbentien verzichten, kann dies nur durch eine Veränderung des Ausbrandes erreicht werden.

Die Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes im Flugstaub durch eine Verschlechterung des Ausbrandes ist allerdings durch eine vermehrte Bildung der PCDD/F über eine De-Novo-Synthese limitiert.

Eine Untersuchung des Einflusses des Kohlenstoffgehaltes der Flugstäube auf die Bildung der PCDD/F zeigt, dass eine signifikante Erhöhung der PCDD/F-Konzentration erst ab einem C-Gehalt von  $C > 2 \text{ Gew.-%}$  zu erwarten ist [VOGG et al., 1991].

Als derzeitiger Stand der Technik wird für den Kohlenstoffgehalt der Flugstäube ein Bereich zwischen  $C = 0,6 \text{ Gew.-%}$  und  $C = 4,1 \text{ Gew.-%}$  angegeben [BIRNBAUM ET AL., 1996]. In Deutschland übliche Werte liegen bei etwa  $C = 1 \text{ Gew.-%}$ .



Um eine Neubildung von PCDD/F zu vermeiden und gleichzeitig deren Adsorption auf den Flugstaub zu fördern, sollte der Kohlenstoffgehalt unter  $C = 2$  Gew.-% liegen. Aufgrund der beschriebenen Korrelation zwischen dem Kohlenstoffgehalt eines Flugstaubes und dessen PCDD/F-Beladung können in diesem Konzentrationsbereich PCDD/F-Beladungen von bis zu  $m_p = 1500$  ng/g erwartet werden.

Über das in Kapitel 2.7 vorgestellte kinetische Modell [MÄTZING, 2000A] kann eine mögliche Dioxin- Furan- Senke für Flugstäube berechnet werden. Diese liegt bei einem Kohlenstoffgehalt des Flugstaubes von  $C = 1$  Gew.-% bei  $5-10$  ng/m<sub>N</sub><sup>3</sup> \*sec. Für eine geschätzte Kontaktzeit der PCDD/F und des Flugstaubes im luftgetragenen Raum von  $t = 2$  sec können somit  $c_{HxCDD} = 10-20$  ng/m<sub>N</sub><sup>3</sup> in die Partikelphase eingebunden werden. Dieser Wert entspricht etwa 25 % bis 50 % der gebildeten Menge an Dioxinen und Furanen. Für eine Aufenthaltszeit des Rauchgases im sich anschließenden Filterelement von circa  $t = 10$  sec liegt die berechnete Menge der auf der Partikeloberfläche adsorbierten PCDD/F zwischen  $c_{HxCDD} = 50$  ng/m<sub>N</sub><sup>3</sup> und  $c_{HxCDD} = 100$  ng/m<sub>N</sub><sup>3</sup>.

In einer Rauchgasreinigung einer Müllverbrennungsanlage befindet sich der Flugstaub zwischen  $t = 10$  min und  $t = 60$  min auf dem Gewebefilter. In dieser Zeit baut sich ein Festbett auf, welches mit dem Festbett der Probenahme verglichen werden kann. Hat sich für das aus PCDD/F und Flugstaub bestehende System kein Adsorptions- Desorptionsgleichgewicht eingestellt, so werden in dieser Zeit weitere Dioxine und Furane in die Partikelphase eingebunden, bis die maximale Gleichgewichtsbeladung erreicht ist.

Anhand der vorgestellten theoretischen Betrachtung ist somit eine 100 %-ige Einbindung der Dioxine und Furane in die Partikelphase möglich, wenn der Flugstaub einen Kohlenstoffgehalt von 1 Gew.-% bis 2 Gew.-% besitzt und die Temperatur des Rauchgases zwischen  $T = 100^\circ\text{C}$  und  $T = 200^\circ\text{C}$  liegt.

Allerdings zeigen die Messungen mit Flugstäuben, deren Kohlenstoffgehalt bei  $C = 1$  Gew.-% liegt, dass bei einer Temperatur von  $T = 200^\circ\text{C}$  gasförmiges HxCDD vorliegt. Dies ist zum einen auf die langsame Einstellung des Adsorptions- Desorptionsgleichgewichtes und zum anderen auf die Konkurrenzsituation zwischen den PCDD/F und weiteren im Rauchgas vorhandenen aromatischen Verbindungen zurückzuführen.

Durch die Auswahl des Hexachlordibenzo-p-Dioxins als Referenzdioxin, das bei einer Temperatur von  $T = 125^{\circ}\text{C}$  einen Sättigungsdampfdruck von  $p_s^0 = 10 \pm 4 \cdot 10^{-2} \text{ Pa}$  besitzt, können die Ergebnisse als Grundlage für die Abschätzung der Gas-/ Partikel- Verteilung anderer Dioxine und Furane verwendet werden.

Um eine Aussage über die Möglichkeit der Verwendung von Flugstaub zur Einbindung aller PCDD/F zu treffen, sind folgende weiterführende Untersuchungen durchzuführen:

- Bestimmung der Gleichgewichtsbedingungen für andere schwerflüchtige Aromate auf verschiedenen Flugstäuben
- Erweiterung der Datenbasis auf weitere Dioxine und Furane
- Übertragung der Ergebnisse auf die Verhältnisse in realen Müllverbrennungsanlagen

## 8. LITERATURVERZEICHNIS

- AHLBORG, U.G. (1989): Nordic Assessment of PCDDs and PCDFs. *Chemosphere*. **19**. S. 603-608
- AHLBORG, U.G.; BECKING, G.C.; BRNBAUM, L.S.; BROUWER, A.; DERKS, H.J.G.M.; FEELEY, M.; GOLOR, G.; HANBERG, A.; LARSEN, J.C.; LIEM, A.K.D.; SAFE, S.H.; SCHLATTER, C.; WAERN, F.; YOUNES, M.; YRJÄNHEIKKI, E. (1994): Toxic equivalency factors for dioxin-like PCBs. *Chemosphere*. **28**. S.1049-1067
- ANDERSON SAMPLERS INCORPORATED. In-stack particle fractionating sampler. Betriebsanleitung Kaskadenimpaktor.
- BALL; DÜWEL (1996): Probenahme und Analytik von Dioxinen. **In:** Dioxine: Vorkommen, Minderungsmaßnahmen, Messtechnik. Kolloquium Fulda, 29./ 30.10.1996. Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN. Düsseldorf: VDI-Verlag, 1996 (VDI-Berichte 1298). S. 97- 113
- BALLSCHMITER, K. (1996): Dioxine: Chemie, Analytik, Vorkommen, Umweltverhalten und Toxikologie der halogenierten Dibenzo-p-Dioxine und Dibenzofurane. Weinheim; New York; Basel; Cambridge; Tokio: VCH, 1996
- BANK, M. (1995): Basiswissen Umwelttechnik: Wasser, Luft, Abfall, Lärm, Umweltrecht. Würzburg: Vogel, 1995
- BAUMBACH, G.(1993): Luftreinhaltung: Entstehung, Ausbreitung und Wirkung von Luftverunreinigungen; Messtechnik, Emissionsminderungen und Vorschriften/ Günter Baumbach. Unter Mitarbeit von K. Baumann...- 3. Aufl.- Berlin; Heidelberg; New York; London; Paris; Tokyo; Hong Kong; Barcelona; Budapest: Springer, 1993
- BECHOUX, E. (2000): Neue Entwicklungen für Trockenrauchgasverfahren mit Weißhydrat-Spongiacal. Vortrag: 4. Symposium: Stand der Technik- Rauchgasreinigung in Verbrennungsanlagen und Thermische Prozessen. Stuttgart, 12./22. März 2000.

- BELIN, J.S.; BARNES, D.G. (1989): EPA 625/3-89/016: Interim procedures for estimating risks. Associated with exposures to mixtures of chlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans and 1989 Update. U.S. EPA Risk Assessment Forum, 1989
- BIDLEMAN, T.F. (1988): Atmospheric processes. *Environmental Science and Technology*. **22**, S. 361-367
- BIDLEMAN, T.F.; BILLINGS, W.N.; FOREMAN, W.T. (1986): Vapor-Particle partitioning of semivolatile organic compounds: estimates from field collections. *Environmental Science and Technology* **20**, S. 1038-1043
- Bidleman, T.F.; Foreman, W.T. (1987): Vapor-particle partitioning of semivolatile organic compounds. In: Hites, R.A. und Eisenreich, S.J. (Hrsg.): *Advances in chemistry* **216**, Sources and Fates of aquatic pollutants, American Chemical Society. S. 27-56
17. BIMSCHV (1990): Siebzehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes- Verordnung über Verbrennungsanlagen für Abfälle und ähnliche brennbare Stoffe- 17. BImSchV. BGBl. I S.545, ber. S. 2832
- BIRNBAUM, L. (1996): Das Verhalten von Chloraromaten in elektrischen Staubabscheidern von Abfallverbrennungsanlagen. *Wissenschaftliche Berichte, Forschungszentrum Karlsruhe*, FZKA 5827
- BIRNBAUM, L.; RICHERS, U.; KÖPPEL, W. (1996): Untersuchung der physikalisch/chemischen Eigenschaften von Filterstäuben aus Müllverbrennungsanlagen (MVA). *Wissenschaftliche Berichte, FZKA 5693, Forschungszentrum Karlsruhe*
- BORHO, K. (1970): Ein Streulichtmessgerät für hohe Staubkonzentrationen. *Staub-Reinhaltung der Luft*. **30**, S. 479-483
- BRÖKER, G. (1996): Standardisierung von Dioxin-Messverfahren. **In:** Dioxine: Vorkommen, Minderungsmaßnahmen, Messtechnik. Kolloquium Fulda, 29./ 30.10.1996. Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN. Düsseldorf: VDI-Verlag, 1996 (VDI-Berichte 1298). S. 117-132

- BRÖKER, G.; BRUCKMANN, P.; GLIWA, H. (1994): Emissionen von chlorierten Dioxinen und Furanen. Staub-Reinhaltung der Luft. **54**. S. 87-90
- BRÖKER, G.; BRUCKMANN, P.; GLIWA, H. (1999): Study of dioxin sources in North Rhine-Westphalia. Chemosphere. **38**. S. 1913-1924
- BRÖKER, G.; GEUEKE, K.-J.; HESTER, E.; NESENHAUS, H. (1994): Emissionen von PCDD/F aus Hausbrandfeuerungen. Staub-Reinhaltung der Luft. **54**. S. 283-288
- BRÖKER, G.; OEHME, O.; BOLLMACHER, H.; COLEMAN, K.; FRAISSE, D.; DE JONG, A.; KNOCHE, M.; LÜTZKE, K.; MARKLUND, S. (1998): Standardisation of dioxin measurement procedures for incinerator waste gases according to the European Standard EN 1948. Gefahrstoffe-Reinhaltung der Luft. **58**. S. 141-147
- BROBMANN, R. (1966): Die Lichtstreuung an kleinen Teilchen als Grundlage einer Teilchengrößenbestimmung. Dissertation. TH Karlsruhe
- BUEKENS, A.; STIEGLITZ, L.; HUANG, H.; CORNELIS, E. (1998): Formation of dioxin in industrial combustors and pyrometallurgical plants. Environmental Engineering Science. **15**. S. 29- 36
- BUSER, H.R. (1976): High-resolution gas chromatography of polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans. Analytical Chemistry. **48**. S. 1553-1557
- BUSER, H.-R.; BOSSHARD, H.-P. (1974): Determination of 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-p-dioxin at parts per billion levels in technical-grade 2,4,5-Tri-Chlorophenoxyacetic acid, in 2,4,5-Alkyl ester and 2,4,5-T-Amine salt herbicide formulations by quadrupole mass fragmentography. Journal of Chromatography. **90**. S. 71-77
- BUSER, H.R.; BOSSHARD, H.-P. (1978): Polychlorierte Dibenzo-p-Dioxine, Dibenzofurane und Benzole in der Asche kommunaler und industrieller Verbrennungsanlagen. Mitteilungen Gebiete Lebensmittelhygiene. **69**. S. 191-199
- CIRKRYT, P. (1995): Toxische Wirkungen von polyhalogenierten Dibenzo-p-dioxinen und Dibenzofuranen, die für die Gefährdungsabschätzung beim Menschen von Bedeutung sind. Organohalogen Compounds **22**. S. 105-130

- DE JONG, A.P.J.M.; LIEM, A.K.D. (1996): On the quality of doxin analysis. Review of a decade of improvement. *Organohalogen Compounds*. **27**. S. 409-414
- DEML, E.; MAGELSDORF, I.; GREIM, H. (1996): Chlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans (PCDD/F). in blood and human milk of non occupationally exposed persons living in the vicinity of a municipal waste incinerator. *Chemosphere*. **33**. S. 1941-1950
- DJIEN LIEM, A.K.; VAN ZORGE, J.A.: Dioxin and related compounds: Status and regulatory aspects. *ESPR-Environment Science and Pollution Research*. **2**. S. 46-56
- DOROFEEVA, O.G.; IORISH, V.S.; MOISEEVA, N.F. (1999): Thermodynamic properties of dibenzo-p-dioxin, dibenzofuran and their polychlorinated derivatives in the gaseous and condensed phases. 1. Thermodynamic properties of gaseous compounds. *Journal Chemical and Engineering Datas*. **44**. S. 516-523
- DOUCETTE, W.J.; ANDREN, A.W. (1988): Aqueous solubility by selected biphenyl, furan and dioxin congeners. *Chemosphere*. **17**. S. 243-252
- EICHBERGER, M. (1995): Zusammenhang zwischen der Kohlenstoffstruktur und der Bildung organischer Spurenstoffe auf Flugaschen. Dissertation. Universität Heidelberg
- EIKMANN, T.; FISCHER, A.B.; EIKMANN, S. (1996): Toxikologie und Belastungspfade von Dioxinen. **In:** Dioxine: Vorkommen, Minderungsmaßnahmen, Messtechnik. Kolloquium Fulda, 29./ 30.10.1996. Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN. Düsseldorf: VDI-Verlag, 1996 (VDI-Berichte 1298). S. 1-15
- EITZER, B.D.; HITES, R.A. (1988): Vapor pressure of chlorinated dioxins and dibenzofuran. *Environmental Science and Technology*. **22**. S. 1362-1364
- EITZER, B.D.; HITES, R.A. (1989): Polychlorinated dibenzo-p-dioxins in the ambient atmosphere of bloomington, Indiana. *Environmental Science and Technology*. **23**. S. 1389-1395

- ESKENAZI, B.; MOCARELLI, P.; WARNER, M.; SAMUESL, S.; VERCELLINI, P.; OLIVE, D.; NEEDHAM, L.; PATTERSON, D.; BRAMBILLA, P. (2000): Seveso women's health study: A study of the effects of 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin on reproductive health. *Chemosphere*. **40**. S. 1247-1253
- ESSER-SCHMITTMANN, W.; PETERS, K.; RODENKIRCHEN, R. (1998): Vereinfachte Techniken zur Adsorption von PCDD/F und Schwermetallen mit Braunkohlenkoks. Vortrag VDI-Seminar 43-59-10 „BAT-und preisorientierte Dioxin-/ Gesamtmissions-minimierungstechniken“. München, 17./18.September 1998
- FAHLENKAMP, H.; ZÜFLE, H. (1996): Verbrennung und Rauchgasreinigung- Technikeinheit für die Zukunft. *EntsorgungsPraxis*. Nr. **7-8**. S. 54-61
- FIEDLER, H.; SCHRAMM, K.-W. (1990): QSAR generated octanol-water partition coefficient of selected mixed halogenated dibenzodioxins and dibenzofurans. *Chemosphere*. **20**. S. 1597-1602
- FINKEL, J.M.; JAMES, R.H.; BAUGHAM, K.W.; PAU, J.C.; KNOLL, J.E.; MIDGETT, M.R. (1989): Efficiency of dioxin recovery from fly ash samples during extraction and clean-up processes. *Chemosphere*. **19**. S. 67-74
- FIRMENMITTEILUNG FIRMA HOSOKWAW-ALPINE-AG. Mitteilung der Firma Hosokawa-Alpine AG
- FIRMENMITTEILUNG FIRMA RATFISCH. Mitteilung der Firma Ratfisch
- FIRMENMITTEILUNG MVA STUTTGART. Dampfkraftwerk Münster mit Abfallverbrennungs-anlage. Firmenschrift Technische Werke der Stadt Stuttgart AG
- FIRMENMITTEILUNG MVV GMBH. Fernwärmeerzeugung in Mannheim: Firmenschrift der Fa MVV GmbH, Mannheim
- FIRMENMITTEILUNG FIRMA BREITFUSS. Bedienungsanleitung Gasprobenehmer Breitfuss
- FOREMAN UND BIDLEMAN (1986) Semivolatile organic compounds in the ambient air of Denver, Colorado. *Atmospheric Environment*. **24A**. S. 2405-2416

- FREY, R.; CRAMER, H. (1999): Der Von Roll 4D-Filter- Kombination von Katalysator, Filter und Trockensorption. Vortrag VDI-Seminar 43-59-11 „BAT-und preisorientierte Dioxin-/ Gesamtemissionsminimierungstechniken“. München, 16./17.September 1999
- FRIESEN, K.J.; SARNA, L.P.; WEBSTER, G.R.B. (1985): Aqueous solubility of polychlorinated dibenzo-p-dioxins determined by high pressure liquid chromatography. *Chemosphere*. **14**. S. 1267-1274
- FRIESEN, K.J.; WEBSTER, G.R.B. (1990): Temperature dependence of the aqueous solubilities of highly chlorinated dibenzo-p-dioxins. *Environmental Science and Technology*. **24**. S. 97-101
- GOSS, K.-U.; EISENREICH, ST.J. (1997): Sorption of volatile organic compounds to particles from a combustion source at different temperatures and relative humidities. *Atmospheric Environment*. **31**. S. 2827-2834
- HAGENMAIER, H.; BRUNNER, H. (1991): Belastung der Umwelt mit Dioxinen- Versuch einer Wichtung der verschiedenen Eintragsquellen. *VGB Kraftwerkstechnik*. **71**. S. 860-864
- HAGENMAIER, H.; BRUNNER, H., HAAG, R.; KUNZENDORF, H.J.; KRAFT, M.; TICHACZEK, K.; WEBERRUSS, U. (1987): Stand der Dioxin-Analytik. *VDI-Berichte* 634. S. 61-89
- HAGENMAIER, H.; BRUNNER, H.; HAAG, J.R.; BERCHTHOLD, A. (1986): PCDDs and PCDFs in sewage sludge, river and lake sediments from South West Germany. *Chemosphere*. **15**. S. 1421-1428
- HARYANTO, H. (1998): Einfluss der relativen Feuchte auf die Größe von Flugaschepartikeln. Diplomarbeit. Fachhochschule Karlsruhe
- HELL, K. (1999): Untersuchungen von Vorläuferreaktionen bei der De-Novo-Synthese von polychlorierten Dibenzodioxinen und Dibenzofuranen auf Modellflugaschen und Flugaschen von Müllverbrennungsanlagen. *Wissenschaftliche Berichte, FZKA* 6219. Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe



- HERDEN, H.; MAYER-SCHWINNING, G. (1998): Der Einsatz von kohlenstoffhaltigen Adsorbentien zur PCDD/F- und Schwermetallabscheidung in Rauchgasreinigungsanlagen der Abfallverbrennung. Freiburger Forschungshefte- Reihe A- Bergbau und Geotechnik, Arbeitstechnik und Sicherheitstechnik. **845**. S. 43-61
- HIPPELEIN, M.; KAUPP, H.; DÖRR, G.; MCLACHLAN, M.; HUTZINGER, O. (1996): Baseline contamination assessment for a new resource recovery facility in Germany, Part II: Atmospheric concentrations of PCDD/F. *Chemosphere*. **32**. S. 1605-1616
- HIPPELEIN, M.; KAUPP, H.; MCLACHLAN, M.S. (1993): Testing of sampling systems and analytical method for determination of semivolatile organic compounds in ambient air. *Chemosphere*. **26**. S. 2255-2263
- HÖCKEL, J.; HAGENMAIER, H. (1995): Selektive separation of 2,3,7,8-Tetra- to HexaCDD/CDF from other PCDD/PCDF by fractionation of Alumina B Super 1 for dioxin analysis. *Organohalogen Compounds*. **23**. S. 139-140
- HORSTMANN, M.; MCLACHLAN, M.S.; REISSINGER, M.; MORGENROTH, M. (1993): An investigation of PCDD/F formation during textile production and finishing. *Organohalogen Compounds*. **11**. S. 417-420
- HÜGLIN, CH.; SCHERRER, L.; GAEGAUF, CH.; BURTSCHER, H. (1995): Gas to particle partitioning of PAHs in wood combustion exhaust. *Journal of Aerosol Science*. **26 Suppl. 1**. S. S671-672
- HUNSINGER, H.; KREISZ, S.; VOGG, H. (1996): Experiences gained from the sampling of chlorine aromatics in the raw gas of waste incineration plants. *Chemosphere*. **32**. S.109-118
- HUNSINGER, H.; KREISZ, S.; VOGG, H. (1997): Formation of chlorine aromatic compounds in the raw gas of waste incineration plants. *Chemosphere*. **34**. S. 1033-1043
- HYLANDER, L.; SOLLENBERG, H.; WESTATS, H.: (2002): A three-stage system to remove mercury and dioxins in flue gases. In Vorbereitung
- INTERNE MITTEILUNG zur Messung der Abgaswerte des Heizölkessels

- JANOSITZ, P. (1996): Der deutsche Dioxinreport. Bild der Wissenschaft. Nr. 7. S. 38-41
- JANSSENS, J.J.; DAELEMANS, F.F.; SCHEPENS, P.C.J. (1992): Sampling incinerator effluents for PCDDs and PCDFs: A critical evaluation of existing sampling procedures. Chemosphere. **25**. S. 1323-1332
- JAY, K.; STIEGLITZ, L. (1995): Identification and quantification of volatile organic components in emissions of waste incineration plants. Chemosphere. **30**. S. 1249-1260
- JAY, K.; STIEGLITZ, L. (1995): Identification and quantification of volatile organic components in emissions of waste incineration plants. Chemosphere. **30**. S. 1249-1260
- JIMENÉZ LEAL, P. (1998): Umsetzung von Kohlenwasserstoffen an Flugaschen unter besondere Berücksichtigung der Bildung von aromatischen Chlorverbindungen. Wissenschaftliche Berichte. Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, FZKA 6159
- JIMENEZ, B.; GONZALES, M.J.; HERNANDEZ, L.M. (1990): Extraction and Clean-Up procedure for polychlorinated dibenzo-p-dioxin and dibenzofurans in fly ash from municipal solid waste incinerator. Journal of Chromatography. **523**. S. 265-272
- JOHNKE, B. (1998): Neue Bewertung bei den Toxizitätsäquivalenten für Dioxine/ Furane und zusätzliche PCB durch die WHO. Vortrag VDI-Seminar 43-59-10 „BAT-und preisorientierte Dioxin-/ Gesamtemissionsminimierungstechniken. München, 17./18.September 1998
- JUNGE, C.E. (1977): Basic considerations about trace constituents in the atmosphere as related to the fate of global pollutants. In: SUFFET, I.H. (Hrsg.): Fate of pollutants in the air and water environments. New York: Wiley, 1977. S. 7-25
- KAMENS, R.; ODUM, J.; FAN, Z.-H. (1995): Some Observations on times to equilibrium for semivolatile polycyclic aromatic hydrocarbons. Environmental Science and Technology. **29**. S. 43-50
- KARICKHOFF, S.W.; BROWN, D.S.; SCOTT, T.A. (1979): Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. Water Research. **13**. S. 241-248

- KAST, W. (1988): Adsorption aus der Gasphase: Ingenieurwissenschaftliche Grundlagen und technische Verfahren. Weinheim; Basel; New York: VCH, 1988
- KAUPP, H. (1996): Atmosphärische Eintragswege und Verhalten von polychlorierten Dibenzp-p-dioxinen und -furanen sowie polyzyclischen Aromaten in einem Maisbestand. Dissertation, Universität Bayreuth
- KAUPP, H.; MCLACHLAN, M.S. (1999): Atmospheric particle size distribution of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their implication for wet and dry decomposition. Atmospheric Environment. **33**. S.85-95
- KAUPP, H.; MCLACHLAN, M.S. (2000): Distribution of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) within the full size range of atmospheric particles. Atmospheric Environment. **34**. S. 73-83
- KAUPP, H.; TOWARA, J.; MCLACHLAN, M.S. (1994): Distribution of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in atmospheric particulate matter with respect to particle size. Atmospheric Environment. **28**. S. 585-593
- KAUPP, H.; UMLAUF, G. (1992): Atmospheric gas-particle partitioning of organic compounds: Comparison of sampling methods. Atmospheric Environment. **24A**. S. 2259-2267
- KIMMIG, J.; SCHULZ, K.H. (1957): Chlorierte aromatische zyklische Äther als Ursache der sogenannten Chlorakne. Die Naturwissenschaften. **44**. S. 337-338
- KLEINE-MÖLLHOFF, P.; LINKE, M.A.; WILKEN, M. (1999): Katalytische Filtration- Dioxinzerstörung im Gewebefilter. Vortrag VDI-Seminar 43-59-11 „BAT-und preisorientierte Dioxin-/ Gesamtmissionsminimierungstechniken“. München, 16./17.September 1999
- KOESTER, C.J.; HITES, R.A. (1988): Calculated physical properties of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans. Chemosphere. **17**. S. 2355-2362

- KOOKE, R.M.M.; LUSTENHOUWER, J.W.A.; OLIE, K.; HUTZINGER, O. (1981): Extraction efficiencies of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans from fly ash. *Analytical Chemistry*. **53**. S. 461-463
- KRAFT, M. (1990): Polychlorierte Dibenzodioxine und Dibenzofurane in der Umwelt. Untersuchungen zur vollständigen Erfassung von polychlorierten Dibenzodioxin- und Dibenzofuran- Emissionen im Reingas von Müllverbrennungsanlagen sowie zu deren Reduzierung im Elektrofilterstaub. Dissertation. Universität Tübingen
- KREISZ, S.(1999): Polypropylen (PP) zur Dioxinabscheidung. Vortrag VDI-Seminar 43-59-11 „BAT- und preisorientierte Dioxin-/ Gesamtemissionsminimierungstechniken. München, 16./17.September 1999
- KREISZ, S.; HUNSINGER, H.; VOGG, H. (1997): Technical plastics as PCDD/F-adsorbers. *Chemosphere*. **34**. S. 1045-1052
- KUMAGAI, S.; KODA, S.; MIYAKITA, T.; YAMAGUCHI, H.; KATAGI, K.; YASUDA, N. (2000): Polychlorinated dibenzo-p-dioxin and dibenzofuran concentration in the serum samples of workers at continuously burning municipal waste incinerators in Japan. *Occup. Environmental Medicine*. **57**. S. 204-210
- KUTZ, F.W.; BARNES, D.G.; BOTTIMORE, D.P.; CREIM, H.; GRETTHAUER, E.W. (1990): The international toxicity equivalency factor (I-TEF) method of risk assessment for complex mixtures of dioxins and related compounds. *Chemosphere*. **20**. S. 751-757
- LAMPARSKI, L.L.; NESTRICK, T.J. (1979): Determination of parts-per-trillion levels of polychlorinated dibenzofurans and dioxins in fish. *Analytical Chemistry*. **51**. S. 1453-1458
- LEE, R.G.M.; JONES, K.C. (1999): Gas-particle partitioning of atmospheric PCDD/Fs: measurement and observation on modeling. **33**. S. 3596-3604
- LESCHONSKI, K. (1994): Grundlagen und moderne Verfahren der Partikelmesstechnik. 16. Claustaler Kurs. Claustal-Zellerfeld. 10.-14. Oktober 1994

- LESCHONSKI, K.; ALEX, W.; KOGLIN, B. (1974): Teilchengrößenanalyse. 1. Darstellung und Auswertung von Teilchengrößenverteilungen. *Chemie-Ingenieur-Technik*. 46. S. 23-26
- LESCHONSKI, K.; ALEX, W.; KOGLIN, B. (1974): Teilchengrößenanalyse. 1. Darstellung und Auswertung von Teilchengrößenverteilungen (Fortsetzung). *Chemie-Ingenieur-Technik*. 46. S. 101-106
- LIGOCKI, M.P.; PANKOW, J.F. (1989): Measurements of the gas/particle distribution of atmospheric organic compounds. *Environmental Science and Technology*. **23**. S. 75-83
- LÖFFLER, F. (1988): *Staubabscheiden*. Stuttgart; New York: Thieme
- LÖFFLER, F.; RAASCH, J. (1992): *Grundlagen der mechanischen Verfahrenstechnik*. Braunschweig; Wiesbaden: Vieweg
- LOHMANN, R.; LEE, R.G.M.; GREEN, N.J.L.; JONES, K.C. (2000): Gas-particle partitioning of PCDD/Fs in daily air samples. *Atmospheric Environment*. **34**. S. 2529-2537
- MACKAY, D.; SHIU, W.Y.; MA, K.CH. (1991): *Illustrated handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals*. Vol. II: Polynuclear aromatic hydrocarbons, polychlorinated doxins and dibenzofurans. Boca Raton; Ann Arbor; London; Tokyo: Lewis Publishers, 1991
- MANZ, A.; BERGER, J.; DWYTER, J.H.; FLESCH-JANYS, D.; NAGEL, S.; WALTSGOTT, H. (1991): Cancer mortalität among workers in chemical plant contaminated with dioxin. *The Lancet*. **338**. S. 959-964
- MARKLUND, S.; SÖDERSTRÖM, G.; LJUNG, K.; RAPPE, CH.; KRAFT, M.; HAGENMAIER, H. (1992): Parallel sampling for dioxins using various sampling techniques at a swedish municipal solid waste incinerator. *Waste Management and Research*. **10**. S. 21-36
- MARPLE, V.A.; WILLEKE, K. (1976): Inertial impactors: Theory, design and use. **In:** LIU, B.Y.H. (Hrsg): *Fine particle-aerosol generation, sampling and analysis*. New York; San Fransisco, London: Academia Press, 1976. S. 411-446

- MÄTZING, H. (1997): Ein Aerosolcode zur Modellierung des Aerosolverhaltens in technischen Anlagen. Wissenschaftliche Berichte, FZKA 6004, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
- MÄTZING, H. (1998): Unveröffentlichte Ergebnisse
- MÄTZING, H. (2000): Unveröffentlichte Ergebnisse
- MÄTZING, H. (2000A): Mechanismen der PCDD/F-Bildung. Wissenschaftliche Berichte, FZKA 6424, Forschungszentrum Karlsruhe
- MÄTZING, H.; BAUMANN, W.; BECKER, B.; EICHELBERGER, M.; WOLETZ, K. (1997): Unveröffentlichte Ergebnisse
- MÄTZING, H.; BAUMANN, W.; BECKER, B.; JAY, K.; PAUR, H.-R.; SEIFERT, H. (2001): Gas-/Partikel-Verteilung chlorierter Aromaten in der Müllverbrennung. Abschlussbereich der Baden-Württemberger Projekträgerchaften, Förderkennzeichen BWD 99001
- MAYER-SCHWINNING, G.; HERDEN, H. (1996): Minderungstechniken zur Abgasreinigung für PCDD/F. In: Dioxine: Vorkommen, Minderungsmaßnahmen, Messtechnik. Kolloquium Fulda, 29./ 30.10.1996. Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN. Düsseldorf: VDI-Verlag, 1996 (VDI-Berichte 1298) S. 191-229
- MAYER-SCHWINNING, G.; HERDEN, H.; BRÄUER, H.W. (1995): Zeolithe zur Dioxin/ Furan- und Schwermetallabscheidung. Staub-Reinhaltung der Luft. **55**. S. 183-188
- MESECK, K.-P.; RIEMANN, K.-A (2000): Neue Entwicklungen auf dem Gebiet der Rauchgasreinigung hinter Müllverbrennungsanlagen: Anbieterunabhängige Bestandsaufnahme und Abschätzung der technischen und wirtschaftlichen Entwicklung. Vortrag: 4. Symposium – Stand der Technik-Rauchgasreinigung in Verbrennungsanlagen und Thermische Prozessen. Stuttgart, 12./22. März 2000.
- MORIMOTO, K.; KENJI, T. (1995): Effect of humic substances on the enzymatic formation of OCDD from PCP. Organohalogen compounds. **23**. S. 387-392

- MORUN, B. (1999): Neue Ergebnisse bei der Rauchgasreinigung mit hocheffizienten Additiven. Vortrag VDI-Seminar 43-59-11 „BAT-und preisorientierte Dioxin-/Gesamtemissionsminimierungstechniken. München, 16./17.September 1999
- NETHE, L.-P.; SCHMITZ, S.; SWEREV, M.; KARL, W. (1998): Einsatz von Sorbalit- Granulat in der Schüttschicht- und Festbetttechnologie für die Abgasreinigung. Vortrag VDI-Seminar 43-59-10 „BAT-und preisorientierte Dioxin-/ Gesamtemissionsminimierungstechniken. München, 17./18.September 1998
- NEUBERGER, M.; KUNDI, M.; JÄGER, R. (1998): Chloracne and morbidity after dioxin exposure (preliminary results). Toxicology Letters. **96,97**. S. 347-350
- NN. (1995) Dreistufig auf Nanogramm gereinigt. UmweltMagazin. Nr. **08**. S. 62-63
- OLIE, K.; VERMEULEN, P.L.; HUTZINGER, O. (1977): Chlorodibenzo-p-dioxins and chlorodibenzofurans are trace components of fly ash and flue gas of some municipal incinerators in the netherlands. Chemosphere. **8**. S. 455-459
- PANKOW, J.F. (1987): Review and comparative analysis of the theories on partitioning between the gas and aerosol particulate phase in the atmosphere. Atmospheric Environment. **21**. S. 2275-2283
- PANKOW, J.F. (1991): Commony-intercept and single compound regressions of gas-particle-partitioning data vs. 1/T. Atmospheric Environement. **25A**. S. 2229-2239
- PANKOW, J.F.; BIDLEMAN, T.F. (1992): Interdependence of the slopes and intercepts from log-log correlations of measured gas-/ particle partitioning and vapor pressure- 1. Theory and analysis of avilable data. Atmospheric Environment. **26A**. S. 1071-1080
- PÄPKE, O.; BALL, M.; LIS, A.; WUTHE, J. (1996): PCDD/PCDFs in human, Follow-up of backround data for Germany, 1994. Chemosphere. **32**. S. 575-582
- PAUR, H.-R.; BAUMANN, W.; BECKER, B.; MÄTZING, H.; SEIFERT, H. (2000): Technische Maßnahmen zur Minderung von Verbrennungsaerosolen. FZK-Nachrichten. **32**. S. 148-157

- PAUR, H.-R.; BAUMBACH, G.; BAUMANN, W.; DREIZLER A.; HEIN, K.R.G.; HELLER H.; KASPER, G.; KATZER, M.; KLINGEL, TH.; MAAS, U.; MÄTZING, H.; SCHABER, K.; SEIFERT, H.; WEBER, A.P.; WENDE, B. (1999) 1. Zwischenbericht zum Verbundvorhaben: Verfahren zur kostengünstigen Vermeidung und Verminderung von Aerosolen in Prozessen zur energetischen Nutzung von Biomasse und Abfall.
- PFEIFFER, F.; STRUSCHKA, M.; BAUMBACH, G.; HAGENMAIER, H.; HEIN, K.R.G. (2000): PCDD/PCDF emissions from small firing systems in households. *Chemosphere*. **40**. S. 225-232
- POHJANVIRTA, R.; TUOMISTO, J. (1994): Short-term toxicity of 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-p-dioxin in laboratory animals: Effects, mechanism and animal model. *Pharmacological Reviews*. **46**. S. 483-549
- Protokoll des 4. Projektgespräches zum Verbundvorhaben „Verfahren zur kostengünstigen Vermeidung und Verminderung von Aerosolen in Prozessen zur energetischen Nutzung von Biomasse und Abfällen“. Karlsruhe, 19.05.1999
- RAASCH, J.; UMHAUER, H. (1977): Grundsätzliche Überlegungen zur Messung der Verteilung von Partikelgröße und Partikelgeschwindigkeit disperser Phasen und Strömungen. *Chemie-Ingenieur-Technik*. **49**. S. 931-941
- RAASCH, J.; UMHAUER, H. (1994): Der Koinzidenzfehler in der Streulicht-Partikelgrößen-Zählanalyse. *Fortschrittsberichte VDI-Zeitschrift Reihe 3. Nr. 95*. Düsseldorf: VDI-Verlag
- RAPPE, C.; BERGQUIST, P.A.; MARKLUND, S. (1985): Analysis of polychlorinated dibenzofurans and dioxins in ecological samples. **In**: Chlorinated dioxins and dibenzofurans in the total environment II. Eds.: Keith, L.H.; Rappe, C.; Choudary, G. Boston: Butterworth Publishers, 1985
- RAPPE, CH. (1994): Dioxin, Patterns and source identification. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*. **348**. S. 63-75
- RIEDIGER, G. (1974): Über den Einsatz des Anderson-Kaskadenimpaktors in der gewerbehygienischen Prüftechnik, speziell zur Bestimmung des Fraktionsabscheide-grades. *Staub-Reinhaltung der Luft*. **34**. S. 287-291



- RORDORF, B.F. (1985): Thermodynamic and thermal properties of polychlorinated compounds: The vapor pressures and flow tube kinetics of ten dibenzo-p-dioxines. *Chemosphere*. **14**. S. 885-892
- RORDORF, B.F. (1986): Thermal properties of dioxins, furans and related compounds. *Chemosphere*. **18**. S. 1325-1332
- RORDORF, B.F. (1989): Prediction of vapor pressure, boiling points and enthalpies of fusion for twenty-nine halogenated dibenzo-p-dioxins and fifty-five dibenzofurans by a vapour pressure correlation methode. *Chemosphere*. **18**. S. 783-788
- RORDORF, B.F.; SARNA, L.P.; WEBSTER, G.R.B. (1986): Vapor pressure determination for several polychlordioxins by two gas saturation methods. *Chemosphere*. **15**. S. 2073-2076
- RORDORF, B.F.; SARNA, L.P.; WEBSTER, G.R.B.; SAFE, S.H.; SAFE, L.M.; LENOIR, D.; SCHWIND, K.H.; HUTZINGER, O. (1990): Vapor pressure measurement on halogenated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans. An extended data set for a correlation Method. *Chemosphere*. **20**. S. 1603-1609
- ROUNDS, S.A.; PANKOW, J.F. (1990): Application of a radial diffusion model to describe gas/particle sorption kinetics. *Environmental Science and technology*. **24**. S. 1378-1386
- ROUNDS, S.A.; TIFFANY, B.A.; PANKOW, J.F. (1993): Description of gas/particle kinetics with an intraparticle diffusion model: desorption experiments. *Environmental Science and technology*. **27**. S. 366-377
- SANDERMANN, W. (1974): Polychlorierte aromatische Verbindungen als Umweltgifte. *Naturwissenschaften*. **61**. S. 207-213
- SANDERMANN, W. (1984): Dioxin- Die Entdeckungsreise des 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-p-Dioxins (TCDD, Dioxin, Sevesogift). *Naturwissenschaftliche Rundschau*. **37**. S. 173-178
- SANDERMANN, W.; STOCKMANN, H.; CASTEN, R. (1957): Über die Pyrolyse des Pentachlorphenols. *Chemische Berichte*. **90**. S. 690-692

- SANTL, H.; GRUBER, L.; STÖHRER, E. (1994): Investigation in the input, formation and fate of polychlorinated dibenzodioxins (PCDDs) and dibenzofurans (PCDFs) in the pulp and paper industry. *Chemosphere*. **29**. S. 1987-1994
- SARNA, L.P.; HODGE, P.E.; WEBSTER, G.R.B. (1984): Octanol-water partitioning of chlorinated dioxins and dibenzofurans by reversed-phase HPLC using several C<sub>18</sub>-Columns. *Chemosphere*. **13**. S. 975-983
- SCHATOWITZ, B.; BRANDT, G.; GAFNER, F.; SCHLUMPF, E.; BÜHLER, R.; HASLER, P.; NUSSBAUMER, T. (1994): Dioxin emissions from wood combustion. *Chemosphere*. **29**. S. 2005-2013
- SCHLATTER, CH.; POIGER, H. (1989): Chlorierte Dibenzodioxine und Dibenzofurane (PCDDs/PCDFs)- Belastung und gesundheitliche Beurteilung. *UWSF-Zeitschrift für Umweltchemie und Ökotoxikologie*. **2**. S. 11-17
- SCHMITT, A. (1968): VDI-Wasserdampfafeln. 7. Auflage. Düsseldorf: VDI-Verlag, 1968
- SCHUHMACHER, M.; DOMINGO, J.L.; LLOBET, J.M.; LINDSTRÖM, G.; HINGFORS, H. (1999): Dioxin and dibenzofuran concentration in blood of a general population from Taragona, Spain. *Chemosphere*. **38**. S. 1123-1133
- SEIFERT, H. (1999): Scriptum zur Vorlesung Thermische Abfallbehandlung, Universität Stuttgart
- SHIU, W.Y.; DOUCETTE, W.; GOBAS, F.A.P.C.; ANDEEN, A.; MACKAY, D. (1988): Physical-chemical properties of chlorinated dibenzo-p-dioxins. *Environmental Science and Technology*. **22**. S. 651-658
- SMITH, L.M.; STALLING, D.L.; JOHNSON, J.L. (1984): Determination of parts-of-trillion levels of polychlorinated dibenzofurans and dioxins in environmental samples. *Analytical Chemistry*. **56**. S. 1830-1842
- SMOLKA, A. (1996): Untersuchung polychlorierter Dibenzodioxine und polychlorierter Dibenzofurane im Rauchgas von Abfallverbrennungsanlagen. Fortschrittsbericht VDI Reihe 15 Nr. 155. Düsseldorf: VDI-Verlag

- SPENCER, W.F.; CLIATH, M.M. (1983): Measurement of pesticide vapor pressure. Residue Reviews. **86**. S. 57-71
- STIEGLITZ, L.; VOGG, H. (1987): On formation conditions of PCDD/F in fly ash from municipal waste incinerator. Chemosphere. **16**. S. 1917-1922
- STIEGLITZ, L.; VOGG, H.; ZWICK, G.; BECK, J.; BAUTZ, H. (1991): On formation conditions of organhalogen compounds from particulate carbon of fly ash. Chemosphere. **23**. S. 1255-1264
- STIEGLITZ, L.; ZWICK, G.; BECK, J.; ROTH, W.; VOGG, H. (1989): On de-novo Synthese of PCDD/F on fly ash of municipal waste incinerators. Chemosphere. **18**. S. 1219-1226
- SUBRAMANYAM, V.; VALSARAJ, K.T.; THIBODEAUX, L.J.; REIBLE, D.D. (1994): Gas-to-particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons in an urban atmosphere. Atmospheric Environment. **28**. S. 3083- 3091
- SWEREV, M. (1988): Chemie und Analytik der Polychlordibenzodioxine und -furane: Muster und Quellen der PCDD und PCDF in Umweltproben. Dissertation. Universität Ulm
- TAMARA-Homepage.<http://www.itc-tab.fzk.de:8080/itc-tab/fthemen/tamara/index.htm>
- THE EUROPEAN DIOXIN INVENTORY (1997): Identification of relevant industrial sources of dioxins and furans in Europe. The European dioxin inventory. Final Report. Materialien Nr. 43. Essen, 1997
- THOMÉ-KOZMIENSKY, K. J. (1994): Thermische Abfallbehandlung. Berlin: EF-Verlag für Energie- und Umwelttechnik
- THOMSON, D. (1995): Enthalpies of formation and entropies of chlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans; selected data for computer-based studies. Thermochemica Acta. **261**. S. 7-20

UMHAUER, H. (1975): Ermittlung von Partikelgrößenverteilungen in Aerosolströmungen hoher Konzentration mit Hilfe einer Streulichteinrichtung. Chemie-Ingenieur-Technik. **47**. S. 297

UMLAUF, G.; KAUPP, H. (1993): Immissionsmessungen organischer Spurensubstanzen. Staub-Reinhaltung der Luft. **53**. S. 209-217

UMWELTBUNDESAMT (1985): Sachstand Dioxine. Erich Schmidt Verlag: Berlin

UMWELTBUNDESAMT (Hrsg) Thermische, mechanisch- biologische Behandlungsanlagen und Deponien für Rest- Siedlungsabfälle in der Bundesrepublik Deutschland. 3. Auflage (04/2000). Umweltbundesamt, Fachgebiet III 3.3 „Abfallbehandlung, Ablagerung“

VAN VAECK, L.; VAN CAUWENBERGHE, K.; JANSSENS, J. (1984): The gas- particle distribution of organic aerosol constituents: measurement of the volatilisation artefact in high- volume cascade impactor sampling. Atmospheric Environment. **18**. S. 417-430

VDI-Richtlinie 2066: MESSEN VON PARTIKELN

Blatt 1: „Staubmessung in strömenden Gasen- Gravimetrische Bestimmung der Staubbelastung“- Übersicht. 1975

Blatt 5: „Staubmessung in strömenden Gasen. Fraktionierende Staubmessung nach dem Impaktionsverfahren- Kaskadenimpaktor“. Entwurf, 1987

VDI-RICHTLINIE 3499: Messen von Emissionen - Messen von Reststoffen

- Blatt 1: „Messen von polyhalogenierten Dibenzodioxinen und –furanen im Rein- und Rohgas von Feuerungsanlagen mit der Verdünnungsmethode- Bestimmung in Filterstaub, Kesselaschen und in Schlacken“- Entwurf 1990
- Blatt 2: „Messen von polyhalogenierten Dibenzo-p-dioxinen (PCDD) und Dibenzofuranen (PCDF)-Filter/ Kühler- Methode“- Entwurf 1993

- Blatt 3: „Messen von polyhalogenierten Dibenzodioxinen und –furanen in Emissionen industrieller Anlagen- Gekühlte Sonde“- Entwurf 1993
  - Blatt 4: „Messen von polyhalogenierten Dibenzodioxinen und –furanen in Emissionen von Verbrennungsanlagen und anderen Verbrennungsprozessen- Polyurethan- Schaum-Adsorptionsmethode“ Vorentwurf
- VEHLOW, J. (1997): Waste combustion and the dioxin issue. KIST Europ Environmental Technology Workshop, Saarbrücken, February 13-14, 1997 Tagungsband. S. 21-30
- VOGG, H.; STIEGLITZ, L. (1986): Thermal behaviour of PCDD/F in fly ash from municipal incinerators. *Chemosphere* **15**. S. 1373-1378
- VOGG, H.; HUNSINGER, H.; MERZ, A.; STIEGLITZ, L.; VEHLOW, J. (1991): Head- end-Techniken zur Dioxinminderung. In: Prozessführung und Verfahrenstechnik der Müllverbrennung: Tagung Essen, 18. und 19. Juni 1991. Düsseldorf, VDI-Verlag., 1991
- WAGEL, D.J.; TIERNAN, T.O.; TAYLOR, M.L.; GARRETT, J.H.; VANNESS, G.F.; SOLCH, J.G.; HARDEN, L.A (1989): Assessment of ambient air sampling techniques for collecting airborne polyhalogenated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans and biphenyls. *Chemosphere*. **18**. S. 177-184
- WANDINGER, H.: Das FID-Messprinzip. <http://www.fid.de>
- WILLIAMS, P.T. (1992): The sampling and analysis of dioxins and furans from combustion sources. *Journal of the Institute of Energy*. **65**. S. 46-54
- WINTERMEYER, D.; ROTARD, W. (1994): Dioxin-Emission und –Deposition in der Bundesrepublik Deutschland- Versuch einer Bilanzierung. *Staub-Reinhaltung der Luft*. **54**. S. 81-85
- YAMASAKI, H.; KUWATA, K.; MIYAMOTO, H. (1982): Effects of ambient temperature on aspects of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Science and Technology*. **16**. S. 189-194

ZIMMERMANN, M. (2000): Festbettuntersuchungen zur Adsorption und Desorption von Dioxinen an Flugaschepartikeln. Diplomarbeit. Universität Stuttgart

ZOBER, A.; OTT, M.G.; MESSERER, P. (1994): Morbidity follow up study of BASF employees exposed to 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) after 1953 chemical reactor incident. Occupational and Environmental Medicine. **51**. S. 479-486