

Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 5760

Der Einfluß von HCl und SO₂ auf die Bildung von Organochlorverbindungen auf Flugasche

J. Schleihauf

Institut für Technische Chemie
Projekt Schadstoff- und Abfallarme Verfahren

Mai 1996

FORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 5760

**Der Einfluß von HCl und SO₂ auf die Bildung von
Organochlorverbindungen auf Flugasche**

Johannes Schleihauß

Institut für Technische Chemie
Projekt Schadstoff- und Abfallarme Verfahren

Von der Fakultät für Chemie der Universität Heidelberg
genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe
1996

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

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

ISSN 0947-8620

Zusammenfassung

Der Einfluß der Rauchgasbestandteile Chlorwasserstoff und Schwefeldioxid auf die Bildung von Organochlorverbindungen auf Flugasche war Gegenstand der Untersuchungen. Dazu fanden thermische Experimente mit der realen Flugasche einer Müllverbrennungsanlage bei 300°C statt. Als Reaktionsgas kam synthetische Luft mit einem Wassergehalt von 150mg/l allein oder mit Zusätzen von 1600ppm HCl bzw. 440ppm SO₂ zum Einsatz. Die Voraussetzung für die Durchführung der thermischen Versuche war der Aufbau einer dafür geeigneten Apparatur.

Im Vordergrund des Interesses standen nicht nur die Auswirkungen von HCl- und SO₂-Zusätzen auf die Konzentrationen von Polychlorbenzolen, -phenolen, -dibenzo-p-dioxinen und -dibenzofuranen. In großem Maß war auch die Bestimmung von Summenparametern (organisch gebundenes Chlor, organischer Kohlenstoff) vorgesehen. Dazu mußte eine Anpassung der verschiedenen Analysen- und Aufarbeitungsmethoden an diese Art der Untersuchung erfolgen. Außerdem wurde eine Methode zur online-Erfassung des flüchtigen organisch gebundenen Chlors entwickelt. Sie erlaubte die direkte Quantifizierung und die zeitaufgelöste Überwachung der sich bildenden Mengen. Ferner wurde eine thermoanalytische Methode (DSC) zur Charakterisierung der behandelten Flugaschen angewandt.

Die Ergebnisse weisen auf einen positiven Einfluß des Chlorwasserstoffs bei der Bildung von organischen Chlorverbindungen hin. So finden sich auf Aschen und in der Gasphase von Experimenten mit HCl-Zusatz größere Gehalte von Einzelverbindungen und in stärkerem Maß auch hochchlorierte Spezies. Gleiches gilt für die Konzentrationen an organisch gebundenem Chlor auf den Aschen (ROX) und in der Gasphase (VOX). Die Summe aus beiden (TOX) bleibt sogar in erster Näherung während der thermischen Behandlung konstant, wohingegen sie in den Vergleichsversuchen mit synthetischer Luft und mit SO₂-Zusätzen klar abnimmt. Dieser Parameter belegt die positive Wirkung von HCl am deutlichsten. Die Werte für das organisch gebundene Chlor unterscheiden sich in Versuchen mit synthetischer Luft ohne und mit Beimischungen von SO₂ nicht wesentlich voneinander. Die Einzelkomponenten liegen dagegen in Experimenten mit SO₂ in derselben Größenordnung wie in Versuchen mit HCl, nämlich höher als in Experimenten mit synthetischer Luft. Ein negativer Einfluß von SO₂, z.B. durch Vergiftung der beteiligten Katalysatoren, bestätigt sich nicht. So kann - wenn überhaupt - nur eine positive Wirkung des SO₂ auf die Bildung der untersuchten Einzelverbindungen nachgewiesen werden.

Der Kohlenstoffgehalt fällt auf allen Aschen im Verlauf der thermischen Behandlung exponentiell ab. Die These, daß die Mengen nach acht Stunden Experimentdauer nicht mehr weiter sinken, findet eine Bestätigung. Kinetische Betrachtungen der Ergebnisse legen für die Abbaureaktion des Kohlenstoffs eine Reaktion erster Ordnung nahe. Eine Interpretation der Werte durch die Annahme von zwei solchen Teilreaktionen ist mög-

lich. Die kinetischen Auswertungen der ROX-Gehalte lassen für den Abbau ebenfalls eine Reaktion erster Ordnung erkennen.

Aus den Kohlenstoffmengen und den Chlorgehalten läßt sich der formale Chlorierungsgrad des Kohlenstoffs auf der Flugasche bestimmen. Die Resultate zeigen einen Unterschied zwischen den Verhältnissen auf Aschen aus Standardexperimenten und solchen mit SO₂-Zusatz auf der einen Seite und denjenigen mit Beimischungen von HCl auf der anderen Seite. Mit synthetischer Luft finden sich ganz leicht ansteigende und mit SO₂ konstante Werte. Dagegen erhöht sich mit HCl der Chlorierungsgrad während der thermischen Behandlung. Dieser Befund untermauert den positiven Einfluß von HCl auf die Bildung von Organochlorverbindungen.

Korrelationen zwischen den entstehenden Konzentrationen an Einzelverbindungen und den umgesetzten Mengen von organischem Kohlenstoff bzw. Chlor ergeben geringe Anteile der Einzelsubstanzen an den Summenparametern. Das beweist einerseits, daß das Hauptprodukt der Kohlenstoffoxidation CO₂ ist und daß chlororganische Substanzen sich dabei nur als Nebenprodukte bilden. Andererseits verdeutlicht der Befund, daß die Betrachtung von Polychlorbenzolen, -phenolen, -dioxinen und -furanen zwar einen repräsentativen, jedoch nur einen kleinen Ausschnitt aus dem Gesamtspektrum der entstehenden Verbindungen liefert.

Die thermoanalytischen Untersuchungen bestätigen die Ergebnisse der übrigen Analysemethoden und belegen Einflüsse von HCl- und SO₂-Zusätzen auf den Restkohlenstoff in der Flugasche. In Verbindung mit den Werten für den Chlorierungsgrad des Kohlenstoffs liegt die Erklärung nahe, daß der Restkohlenstoff auf der Asche höher chloriert ist und sich deshalb bei einer gleichbleibenden Temperatur nicht mehr weiter abbauen läßt.

In der Arbeit können die Vorteile aufgezeigt werden, die eine Betrachtung von Reaktionen auf Flugaschen anhand von Summenparametern mit sich bringt. Es bietet sich ein besserer Überblick über die Gesamtvorgänge, die zusammen mit der Kohlenstoffoxidation ablaufen. Auch ergeben sich Belege für eine mögliche Verwendung dieser Werte (organisch gebundenes Chlor) als Leitparameter beispielsweise für die Konzentrationen an Polychlordibenzo-p-dioxinen.

The influence of HCl and SO₂ on the formation of organic chlorocompounds on fly ash

Abstract

The influence of HCl and SO₂ on the formation of organic chlorocompounds on fly ash was investigated. For that purpose thermal experiments (at 300°C) were carried out with the real fly ash of a municipal waste incinerator. The basis reaction gas was synthetic air with a water concentration of 150mg/l. It was used either as such or with addition of 1600ppm of HCl or 440ppm of SO₂. The precondition of the thermal experiments was the construction of an appropriate apparatus.

The effect of HCl and SO₂ on the concentrations of polychlorinated benzenes, phenols, dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans were not the only interesting aspects, but also the determination of group parameters like organic chlorine and organic carbon was carried out. Therefore the clean-up procedure and analysis methods had to be adapted to this kind of examination. Furthermore a method for the online-measurement of the volatile organic chlorine (VOX) was developed. It allowed the direct quantitative determination and time resolved supervision of the concentrations formed. Besides that the differential scanning calorimetry was used to characterize the treated fly ashes.

The results show a positive influence of HCl on the formation of organic chlorocompounds. In experiments with HCl considerable concentrations of chlorinated compounds and of higher chlorinated compounds are found both, on the fly ash and in the gas phase. The concentrations of organic chlorine on the fly ash (ROX) and the organic chlorine in the gas phase (VOX) were determined. The sum of both of them, i.e. the total organic chlorine (TOX), remains constant throughout the thermal treatment. In opposition to that the TOX decreases clearly in experiments with synthetic air only or in those with addition of SO₂. This parameter very distinctly proves the positive influence of HCl. The values of the organic chlorine do not considerably differ in experiments with synthetic air as such or in those with addition of SO₂, whereas the polychlorinated compounds in experiments with addition of SO₂ range in the same dimension as those in experiments with HCl, i.e. higher than in experiments with synthetic air only. A negative influence of SO₂, for example a poisoning of the catalysts or an interference by redox reactions with the catalysts, cannot be proved. So - if at all - only a positive effect of SO₂ on the formation of polychlorinated compounds is evident.

The carbon concentration exponentially decreases on all the ashes during the thermal treatment. The thesis is verified, that the carbon concentrations do not further decrease after eight hours of thermal treatment. Kinetic interpretations of the results suggest a first order reaction for the reduction of carbon. A combination of two first order reactions is also possible. The reduction of the ROX-concentrations follows a first order reaction, too.

A ratio of chlorination of the carbon on the fly ash can be evaluated from the concentrations of chlorine and carbon. With synthetic air slightly rising values and with addition of SO₂ constant values are found. But the ratio of chlorine to carbon clearly rises during the thermal treatment in experiments with HCl. These findings confirm the positive influence of HCl on the formation of organic chlorocompounds.

Correlations between the concentrations of polychlorinated compounds formed and the converted amounts of organic carbon and chlorine show, that the compounds present only a small fraction of the group parameters. This proves both facts, namely that the main product of the carbon reduce is CO₂ and that organic chlorocompounds are only by--products of this reaction. On the other hand these findings indicate, that the interpretation of values of the polychlorinated benzenes, phenols, dioxins and furans offers a representative but small picture of the complete spectrum of the compounds formed.

The thermoanalytical examinations confirm the results of the other analytical methods. They prove the influence of HCl and SO₂ on the residual carbon on the fly ash. Considering the results of the ratio of chlorine to carbon it may be supposed, that the residual carbon is higher chlorinated and therefore not convertable at the same temperature.

The dissertation shows the advantages, that group parameters provide for the interpretation of reactions on fly ash. This kind of examination offers a better survey of the complete process connected with the carbon oxidation on fly ash. And besides that there are indications of a possible use of group parameters as indicator of the concentrations of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, for example.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung und Aufgabenstellung	1
2 Theoretischer Teil	3
2.1 Die Bildung von Organochlorverbindungen auf Flugaschen	3
2.2 De-Novo-Synthese	4
2.3 Der Einfluß von HCl und SO ₂	6
3 Experimentelles	11
3.1 Die Homogenisierung und Reinigung der Ausgangsflugasche	11
3.2 Die Apparatur - experimenteller Aufbau	11
3.3 Reinigung des Amberlite [®] -Adsorberharzes (XAD-2)	15
3.4 Durchführung der thermischen Experimente	16
4 Analytik	18
4.1 Summenparameter	18
4.1.1 Organisch gebundenes Chlor in Flugaschen (ROX)	18
4.1.2 Organisch gebundenes Chlor in der Gasphase (VOX), offline und online	20
4.1.3 Kohlenstoffgehalt in Flugaschen	23
4.1.4 Oxidationspotential von Flugaschen	24
4.2 Aufarbeitung und Trennung von PCBz, PCPh, PCDD und PCDF	28
4.3 Bestimmung der Einzelsubstanzen mittels HRGC-MSD	30
4.4 Differential Scanning Calorimetry (DSC)	33
5 Ergebnisse und Diskussion	36
5.1 Organisch gebundenes Chlor in Flugaschen (ROX)	36

5.2 Organisch gebundenes Chlor in der Gasphase (VOX), offline und online	40
5.2.1 Offline-Versuche mit den verschiedenen Gasmischungen	40
5.2.2 Online-Versuche mit den verschiedenen Gasmischungen	41
5.3 Gesamtgehalt des organisch gebundenen Chlors in Flugaschen (TOX)	44
5.4 Kohlenstoffgehalt in Flugaschen	46
5.5 Chlorierungsgrad des Kohlenstoffs auf der Flugasche	48
5.5.1 Versuche mit synthetischer Luft	48
5.5.2 Versuche mit Beimischung von 1600ppm HCl	50
5.5.3 Versuche mit Beimischung von 440ppm SO ₂	51
5.6 Kinetische Betrachtungen des ROX-Abbaus	52
5.6.1 Versuche mit synthetischer Luft	52
5.6.2 Versuche mit Beimischung von 1600ppm HCl	54
5.6.3 Versuche mit Beimischung von 440ppm SO ₂	55
5.7 Kinetische Betrachtungen des Kohlenstoffabbaus	57
5.7.1 Versuche mit synthetischer Luft	58
5.7.2 Versuche mit Beimischung von 1600ppm HCl	59
5.7.3 Versuche mit Beimischung von 440ppm SO ₂	60
5.8 PCBz, PCPh, PCDD und PCDF in Flugaschenextrakten	61
5.8.1 Versuche mit synthetischer Luft	61
5.8.2 Versuche mit Beimischung von 1600ppm HCl	66
5.8.3 Versuche mit Beimischung von 440ppm SO ₂	71
5.9 PCBz, PCPh, PCDD und PCDF in der Gasphase	75
5.9.1 Versuche mit synthetischer Luft	75
5.9.2 Versuche mit Beimischung von 1600ppm HCl	80
5.9.3 Versuche mit Beimischung von 440ppm SO ₂	85
5.10 Gesamtkonzentrationen der PCBz, PCPh, PCDD und PCDF in Flugaschenextrakten und in der Gasphase	89
5.10.1 Versuche mit synthetischer Luft	89
5.10.2 Versuche mit Beimischung von 1600ppm HCl	93
5.10.3 Versuche mit Beimischung von 440ppm SO ₂	97
5.11 Korrelation zwischen dem Chlorbeitrag der entstehenden Verbindungsklassen und den Summenparametern ROX, VOX und TOX	101
5.11.1 Die Korrelation für die Differenz des ROX	101
5.11.2 Die Korrelation für den VOX	102

5.11.3 Die Korrelation für den berechneten TOX*	104
5.12 Korrelation zwischen den entstehenden Verbindungsklassen und dem abgebauten Teil des Kohlenstoffs	106
5.12.1 Versuche mit synthetischer Luft	106
5.12.2 Versuche mit Beimischung von 1600ppm HCl	108
5.12.3 Versuche mit Beimischung von 440ppm SO ₂	109
5.13 Differential Scanning Calorimetry	110
5.13.1 Versuche mit synthetischer Luft	111
5.13.2 Versuche mit Beimischung von 1600ppm HCl	113
5.13.3 Versuche mit Beimischung von 440ppm SO ₂	115
6 Bewertung und Ausblick	116
7 Literaturverzeichnis	119
8 Anhang	123
8.1 Abkürzungsverzeichnis	123
8.2 Ergebnistabellen	124

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Im Jahre 1977 berichteten Olie et al.¹ von der Entdeckung polychlorierter Dibenzo-p-dioxine (PCDD) und Dibenzofurane (PCDF) auf der Flugasche und im Abgas einer kommunalen Müllverbrennungsanlage (MVA). Ihre Veröffentlichung löste weltweit die Suche nach weiteren anthropogenen Quellen derartiger Substanzen aus. Bis zu jenem Zeitpunkt waren solche Verbindungen lediglich als Verunreinigungen chemischer Zwischen- und Endprodukte bekannt und eigentlich nur durch Unfälle in die Umwelt gelangt^{2,3}. Aber schnell stand fest, daß nahezu alle Verbrennungsprozesse (also zum Beispiel auch Hausfeuerungsanlagen, Otto- und Dieselmotoren) diese Stoffklassen in gewissem Maß freisetzen⁴. Daraufhin begannen die Untersuchungen über mögliche Mechanismen, welche die Emission der äußerst toxischen Verbindungen aus Müllverbrennungsanlagen bewirken.

In den folgenden Jahren kristallisierten sich im wesentlichen zwei Theorien zur Entstehung der PCDD und PCDF heraus. Die eine geht von homogenen Gasphasenreaktionen aus, durch die in Hochtemperaturprozessen erzeugte Radikale Vorläuferverbindungen (sogenannte precursors) wie Phenole, Diphenylether und ähnliche strukturverwandte Verbindungen bilden. Diese Stoffe reagieren anschließend zu den PCDD und PCDF⁵⁻⁹. Die andere Theorie postuliert zwischen dem Abgas und den Flugstäuben in einer Müllverbrennungsanlage heterogene Gas-Feststoff-Reaktionen, bei denen die chlorierten organischen Moleküle entstehen. Eine detaillierte Besprechung dieser Theorien findet sich in Kapitel 2.

Nachdem anfangs nur die Konzentrationen von PCDD und PCDF in Aschen und Abgasen erforscht wurden, identifizierte man nach und nach noch eine Vielzahl anderer Verbindungsklassen. So stieß man auf polychlorierte Benzole (PCBz), Phenole (PCPh), Biphenyle, Naphthaline, Benzodioxine, Benzofurane^{8,9,16,18-21} sowie bromierte^{20,22,33,44,57} und schwefelhaltige Analoge²⁰ und auch leichtflüchtige Stoffe wie chlorierte Methane, Ethane und Propane^{23,24}.

Es gab Bemühungen, aus den Konzentrationen der Hauptkomponenten chlorierter Substanzen in Flugaschen und im Abgas Rückschlüsse auf die Art der Bildungsreaktion und ihre Kinetik zu ziehen. Daraus sollten sich Folgerungen ableiten, die zu einer Vermeidung oder Reduzierung solcher Stoffe gerade bei der großtechnischen Verbrennung von Abfällen dienen könnten. Unabhängig davon wurde in der Bundesrepublik Deutschland vom Gesetzgeber ein Grenzwert für den Ausstoß von PCDD und PCDF aus Verbrennungsanlagen festgesetzt. Er beträgt 0,1ng Toxizitätsäquivalente pro Kubikmeter Abgas²⁵.

Die Einhaltung dieses Grenzwertes wurde zunächst durch aufwendige Maßnahmen am Ende der Abgasreinigungsstrecken erreicht. Man setzte dazu beispielsweise Aktivkohlefilter ein, die aber nach Erschöpfung ihrer Kapazitäten selbst wieder ein Entsorgungs-

problem darstellten. Heute macht man sich in größerem Umfang eine Zerstörung chlororganischer Spurenstoffe mittels geeigneter Katalysatoren zunutze. Erstrebenswert wäre allerdings eine Methode, welche von Anfang an die Entstehung solcher Schadstoffe vermeidet. Dazu ist aber eine fundierte Kenntnis der Bildungsmechanismen der Verbindungen vonnöten.

Es erscheint sinnvoll, sich bei der Betrachtung der Schadstoffemission nicht nur auf wenige besonders toxische Vertreter aus der Fülle der Verbindungen zu beschränken. Da alle chlorhaltigen organischen Substanzen generell gesundheitsbedenklich sind, müssen Emissionen unter dem Gesichtspunkt eines Summenparameters wie dem des organisch gebundenen Chlors untersucht werden. Eventuell bieten sich dadurch neue Einblicke in die Bildungsreaktionen und deren Mechanismen.

Die vorliegende Arbeit setzt eine Reihe von Untersuchungen der als De-Novo-Synthese bezeichneten Reaktion auf Flugaschen fort. Mit der realen Flugasche einer Müllverbrennungsanlage sollen thermische Experimente durchgeführt werden. Anschließend folgt der Versuch, bereits vorhandene Methoden zur Bestimmung des organisch gebundenen Chlors in Flugaschen und in Extrakten von Flugaschen anzuwenden und darüber hinaus auch ein Verfahren zur Analyse dieses Summenparameters im Abgas von Laborexperimenten zu entwickeln. Das würde die Aufstellung einer Bilanz des organischen Chlors ermöglichen, welche weiteren Aufschluß über die Bildungsreaktionen solcher Stoffe geben könnte.

Daneben werden die Auswirkungen von HCl und SO₂ im Reaktionsgas auf die Bildung organischer Chlorverbindungen erforscht. Die Ergebnisse für die Summenparameter lassen sich mit Resultaten für Analysen von Einzelkomponenten wie PCBz, PCPh, PCDD und PCDF vergleichen. Da die Entstehung chlororganischer Stoffe als Nebenreaktion des Kohlenstoffabbaus aufzufassen ist, muß auch eine Bestimmung des Kohlenstoffgehalts auf Flugaschen stattfinden. Durch die vorrangige Betrachtung der Ergebnisse von Summenparametern sollte ein besserer Überblick über Gesamtabläufe bei Reaktionen auf Flugaschen möglich sein. Die Aussicht besteht, auf diese Weise Zusammenhänge aufzeigen zu können, die bisher im Dickicht der Interpretation von Resultaten für Einzelkomponenten versteckt blieben.

Der Summenparameter organisch gebundenes Chlor läßt sich leicht, schnell und relativ billig (verglichen mit aufwendigen Dioxinanalysen) bestimmen. Eine Korrelation zwischen diesem Summenparameter und dem Dioxingehalt auf Flugasche zu finden wäre ein großer Vorteil. Eine solche Beziehung könnte - einmal für eine bestimmte Asche und Anlage aufgestellt - sozusagen als Eichung gelten. Permanente aufwendige und zeitraubende Analysen zur Emissionsüberwachung würden damit in großem Umfang überflüssig.

2 Theoretischer Teil

2.1 Die Bildung von Organochlorverbindungen auf Flugaschen

In der Literatur finden sich zwei Theorien, welche die Bildung von Organochlorverbindungen im Abgas von Müllverbrennungsanlagen erklären. Gemäß der einen entstehen zunächst in Hochtemperaturzonen der Anlage aus im Müll enthaltenen organischen Verbindungen verschiedene Radikale. Diese können zu aromatischen Molekülen kombinieren und durch Einbau verschiedener Heteroatome wie Sauerstoff und/oder Chlor zu chlorierten aromatischen Strukturen, wie beispielsweise Chlorbenzolen, aber auch Chlorphenolen, chlorierten Biphenylen und Biphenylethern reagieren. Aus diesen strukturähnlichen Vorläuferverbindungen (precursors) bilden sich anschließend Dioxine und Furane^{5,9}. Die Kondensationen zu den größeren Molekülen laufen in den Niedertemperaturzonen der Wärmetauscher und Elektrofilter ab. Dabei bieten Flugstäube eine Reaktionsoberfläche, auf der adsorbierte Vorläuferverbindungen reagieren.

Die zweite Theorie postuliert ausschließlich heterogene Gas-Feststoff-Reaktionen zwischen Flugaschen und der Gasphase in Niedertemperaturbereichen von 200°C - 600°C (z.B. in Wärmetauschern und Elektrofiltern)^{12,13}. Dabei entwickeln sich in einer durch Metallionen katalysierten Reaktion aus partikulärem Kohlenstoff und anorganischem Chlorid direkt chlororganische Substanzen. Diese Reaktion erfordert die Anwesenheit von Sauerstoff im Rohgas¹⁴. Sie wird darüber hinaus durch vorhandenen Wasserdampf begünstigt¹⁶.

Eine exakte Abgrenzung dieser beiden Theorien gegeneinander ist äußerst schwierig und mit großer Wahrscheinlichkeit weder hilfreich noch sinnvoll. Auch bei der precursor-These wird schließlich der Flugasche zumindest eine Funktion als Reaktionsoberfläche adsorbierter Substanzen eingeräumt. Zahlreiche Forschergruppen gehen aber zusätzlich noch von einer katalytischen Wirkung der auf Flugaschen vorhandenen Metallionen aus. Mit deren Hilfe erklären sie zum Beispiel Chlorierungsreaktionen in Experimenten mit unchlorierten Molekülen. Diese werden entweder vor einer thermischen Behandlung auf den Aschen adsorbiert oder dem Reaktionsgas zugesetzt^{28-32,40-43}. Einige Autoren machen die katalytische Aktivität der Flugasche auch für Abbaureaktionen verantwortlich, welche gerade in Versuchen mit Inertgasen eine übergeordnete Rolle spielen^{12,15,16,49}. Bestimmt tragen alle Bildungsmechanismen ihren Anteil zur Gesamtsumme der entstehenden Verbindungen bei, trotzdem bleibt die Gewichtung der einzelnen Reaktionen noch zu klären.

Die Entstehung von Dioxinen und Furanen aus Vorläuferverbindungen wird von Befürwortern dieser Theorie durch Experimente belegt. Bei Temperaturen zwischen 200°C und 450°C reagieren Chlorphenole und/oder ähnliche Stoffklassen entweder in der Gasphase oder auf einem Inertmaterial oder auf Flugasche adsorbiert zu Dioxinen und Furanen. Solche Ausgangsstoffe bilden unter diesen Bedingungen Dioxine und Furane. Je-

doch liegen die auf diese Weise erhaltenen Ausbeuten im Bereich von wenigen Prozenten^{34,35,40}. Damit erhebt sich die Frage, ob die gemessenen Mengen an Chlorphenolen ausreichen, um durch Reaktionen mit derartig geringen Ausbeuten die gefundenen Konzentrationen von chlorierten Dibenzo-p-dioxinen und Dibenzofuranen zu liefern.

Oft führen die Anhänger dieser Theorie das Argument an, daß die Bildung von Chlororganica nach der De-Novo-Synthese prinzipiell möglich ist. Allerdings sei die Reaktionsgeschwindigkeit viel zu langsam, um einen wesentlichen Beitrag zur Gesamtemission zu leisten^{35,36}. Dabei übersehen sie die beträchtlichen Mengen an Flugasche, die im Inneren der Anlagen, z.B. an Wänden und im Filter, vorhanden sind. Zwar werden die Beläge von Zeit zu Zeit durch Rütteln oder Abkratzen entfernt. Die Verweilzeiten sind in den für die De-Novo-Synthese kritischen Temperaturbereichen weitaus größer als die Spannen (wenige Sekunden), welche die Verfechter der precursor-Theorie den Aschebelägen zumessen. Außerdem fehlt ihren Modellaschen in Vergleichsversuchen mindestens ein für die De-Novo-Synthese wichtiger Bestandteil entweder ganz, oder seine Konzentration ist zu gering.

Die beiden Theorien sollen hier nicht ausführlich verglichen werden. Schon die Aufgabenstellung läßt erkennen, unter welchem Blickwinkel die Untersuchungen erfolgen. Daher wird anschließend noch auf die für diese Arbeit relevanten Erkenntnisse eingegangen.

2.2 De-Novo-Synthese

Olie et al. äußerten bereits bei der Veröffentlichung der Nachweise von PCDD und PCDF auf Flugaschen und im Abgas 1977 die Vermutung, daß die recht hohen Konzentrationen an Chlorphenolen eine precursor-Funktion dieser Moleküle wahrscheinlich macht. Allerdings sei auch eine „de novo“ Bildung chlororganischer Substanzen auf den Flugaschen aus anorganischem Chlorid und organischem Material denkbar¹. Daraus leitete man später die Bezeichnung De-Novo-Synthese für diese heterogene katalytische Reaktion ab.

Vogg und Stieglitz^{12,14} führten mit gereinigten Flugaschen und Stieglitz et al.¹⁸ mit sogenannten synthetischen Modellmischungen Versuche durch. Sie zeigten, daß schon allein durch eine thermische Behandlung dieser Ausgangsstoffe in einer Atmosphäre, die Sauerstoff und Wasserdampf enthält, chlororganische Verbindungen entstehen. Die analysierten Mengen entsprachen dabei in ihrer Größenordnung denen, die auch auf Flugaschen und im Abgas von Müllverbrennungsanlagen gefunden wurden. Auch die Chlorierungsmuster der detektierten Spezies waren identisch mit dem auf realen Flugaschen beobachteten „Flugaschenmuster“ (i.e. alle Chlorierungsstufen und Isomeren sind vorhanden, es herrschen keine Spezies vor). Damit war prinzipiell bewiesen, daß sich chlororganische Verbindungen nur aus Kohlenstoff (als dem einzigen sozusagen organischen Edukt) und im übrigen aus anorganischen Reaktionspartnern (Chlorid, Kupfer- oder

Eisenkatalysator, Sauerstoff und Wasserdampf) bilden. Auch Resultate von Hagenmaier et al.¹⁵ weisen in diese Richtung.

Weiter wurden von Stieglitz et al.¹⁷ thermoanalytische Untersuchungen der Abbauparameter des Restkohlenstoffs auf Flugaschen sowie verschiedener Kohlenstoffformen (Graphit, Aktivkohle, Ruß) allein und in synthetischen Mischungen vorgenommen. Die Ergebnisse bescheinigen, daß sich der Kohlenstoff nur im Zusammenspiel mit anorganischem Chlorid und einem Übergangsmetall als Katalysator bei relativ niedrigen Temperaturen (300°C) oxidativ abbauen läßt. Damit liegt der Schluß nahe, daß chlororganische Verbindungen während der thermischen Experimente quasi in einer Nebenreaktion des Kohlenstoffabbaus (\Rightarrow De-Novo-Synthese) entstehen. Schwarz²⁰ stellt in seiner Dissertation ein einfaches kinetisches Modell auf, das diesen Sachverhalt beschreibt. Doch auch Arbeiten von Milligan et al.^{45,46} und Luijk²² zeigen einen Zusammenhang zwischen dem oxidativen Abbau des Kohlenstoffs auf Flugaschen und der Bildung chlorierter organischer Spurenstoffe bei einer thermischen Behandlung auf.

Eine gewisse Uneinigkeit herrscht noch immer bei der Beantwortung der Frage, ob das makromolekulare Kohlenstoffgerüst zuerst chloriert und dann abgebaut wird oder ob vielmehr bereits die durch den Abbau entstandenen Moleküle anschließend chloriert werden. Einen hilfreichen Beitrag dazu leisten möglicherweise die Resultate einer neuen Arbeit von Eichberger³⁷. Er dotiert kohlenstofffreie Flugasche mit Aktivkohlen, die zuvor verschieden aktiviert werden, und findet für mit elementarem Chlor behandelte Aktivkohle höhere Oxidationstemperaturen als für unbehandelte (= unchlorierte). Außerdem erreicht die Konzentration des gebildeten Kohlendioxids aus dem Kohlenstoffabbau in seinen Versuchen (bei 350°C) ein Maximum in Zeiten zwischen 30 und 60 Minuten. Das Bildungsmaximum chlororganischer Stoffe bei 300°C hingegen liegt bei zwei Stunden. Dies könnte darauf hinweisen, daß eventuell doch die Kohlenstoffabbaureaktion schneller abläuft als die Chlorierungsreaktion.

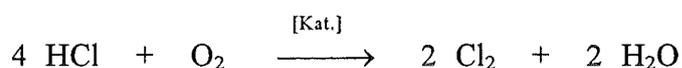
Luijk²² geht von einer Chlorierung des makromolekularen Kohlenstoffs aus. Dies führt zu einer Inertisierung der Kohle, indem die Randatome der graphitartigen Schichtstrukturen chloriert werden. Die anschließende Entstehung chlorierter Benzole und Phenole läßt sich beim Abbau einer solchen Struktur leicht nachvollziehen. So ist auch die Bildung von PCDD durch Kondensation zweier Chlorphenole zu belegen. Unklar bleibt bei diesem Modell auch der Reaktionsweg, der zu den PCDF führt.

Summenparameter wie das organisch gebundene Chlor in Flugaschen (ROX), in Extrakten von Flugaschen (EOX) und in der Gasphase von Experimenten (VOX) wurden in größerem Umfang erstmals von Stieglitz et al.⁴⁷ untersucht. Dabei ergibt sich für die verwendete Flugasche ein Ausgangswert von rund 500 µg/g, der im Verlauf der thermischen Behandlung ähnlich dem Kohlenstoffgehalt abfällt. Die Endwerte nach acht Stunden hängen von der Behandlungstemperatur ab. Der Gehalt an organischem Chlor im Abgas steigt während der Versuche stetig bis auf etwa 300 µg/g nach sechs Stunden an. Die Summe aus ROX und VOX, der Gesamtgehalt an organisch gebundenem Chlor (TOX), nimmt in Experimenten bei 275°C zu, bleibt bei 300°C konstant und sinkt in

Versuchen bei 350°C. Das weist auf eine Mineralisierung des organischen Chlors zu anorganischem Chlor hin. Der Kohlenstoffabbau läßt sich sehr gut durch die Annahme einer Kombination zweier Reaktionen jeweils erster Ordnung beschreiben. Die erste Reaktion läuft schneller ab, während die zweite Reaktion erst bei längerer Versuchsdauer zum Tragen kommt und eine langsamere Geschwindigkeit hat.

2.3 Der Einfluß von HCl und SO₂

Auch der Mechanismus der Chlorierung ist keinesfalls geklärt. Einige Autoren^{28, 40-43, 48} postulieren eine Chlorierung mit elementarem Chlor, das aus HCl und Sauerstoff unter Kupferkatalyse gebildet wird. Die Bruttogleichung der sogenannten Deacon-Reaktion lautet:



Eine Bestätigung dieser Theorie liefern die größeren Konzentrationen an chlororganischen Verbindungen und der Trend zu höher chlorierten Substanzen, die in Experimenten mit HCl-Zusatz gefunden werden. Eiceman et al.²⁸ schildern Chlorierungsversuche mit unchlorierten precursor-Verbindungen auf Flugaschen und in der Gasphase. Unter den erhaltenen Produkten finden sie Chlorierungsmuster, die sich nur durch eine elektrophile aromatische Substitution erklären lassen. Ein solcher Befund schließt eine Chlorierung mit HCl aus und legt intermediär entstandenes elementares Chlor als Agens nahe.

1990 präsentierten Hoffman, Eiceman et al.³⁸ ein anderes Modell zur Chlorierung von aromatischen Vorläuferverbindungen. Es geht nicht von einer Beteiligung von elementarem (über die Deacon-Reaktion gebildetem) Chlor aus. In Experimenten wird zunächst eine Flugaschenprobe mit HCl behandelt und danach mit Helium HCl-frei gespült. Die anschließende thermische Behandlung ohne HCl im Reaktionsgas mit Biphenyl als precursor-Verbindung ergibt etwa die gleichen Chlorierungsraten wie in Versuchen mit HCl (7% zu 12%). Daraus leiten die Verfasser die Schlußfolgerung ab, daß elementares Chlor doch nicht als Chlorierungsagens in Frage kommt. Sie entwickeln ein Modell, nach dem der Chlorwasserstoff mit einem Eisenkomplex an der Oberfläche der Flugasche reagiert. Dort entsteht nach Ligandenaustausch ein chlorhaltiger, reaktiver Oberflächenkomplex. Dieser chloriert ein angelagertes aromatisches Substrat. Abbildung 2.3-1 verdeutlicht den Vorgang.

Dabei repräsentiert X einen beliebigen Liganden. Der Komplex soll über den unteren Liganden X an die bzw. auf der Oberfläche gebunden sein. Ar, der aromatische Reaktionspartner, wird chloriert. Beim zweiten Reaktionsschritt müßte außerdem noch ein halbes Mol Wasserstoff frei werden.

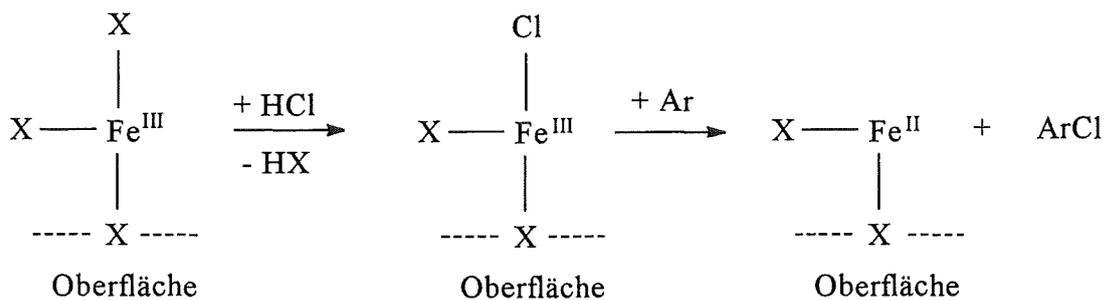


Abbildung 2.3-1: Chlorierungsschema nach Hoffman, Eiceman et al.³⁸, weitere Erläuterungen siehe Text

Das Modell erklärt für die Autoren sowohl die elektrophile aromatische Substitution als auch den Befund, daß Flugasche ein stöchiometrisches Oxidationsmittel darstellt.

Stieglitz et al.²⁷ unternahmen Experimente mit Flugaschen und synthetischen Modellmischungen, die unter Zusatz von H₂O, HCl und SO₂ behandelt wurden. Beimischungen von SO₂ zum Reaktionsgas (Luft mit 150mg/l H₂O) erhöhen die Konzentrationen der Dioxine und Furane leicht, aber nicht signifikant. Untersuchungen mit HCl und SO₂ jedoch ohne H₂O im Gas - liefern wesentlich größere Werte. So finden sich etwa die eineinhalbfachen Mengen an PCDD und die dreifachen Gehalte für die PCDF. Außerdem läßt sich hier der Trend zu hochchlorierten Spezies nicht übersehen. Die Summe aus Hepta- und Octaisomeren macht 72% bei den PCDD bzw. 45% bei den PCDF aus. In Versuchen mit H₂O, HCl und SO₂ betragen die Anteile dagegen nur 20% bei den PCDD und 7% bei den PCDF. Wenn sich überhaupt ein Effekt beobachten läßt, so ist dies eine positive Wirkung des SO₂ auf die Bildung von chlororganischen Substanzen. Daher schließen die Verfasser eine Beteiligung der Deacon-Reaktion bei der Chlorierung aus. Hier müßte nämlich Schwefeldioxid mit gebildetem elementarem Chlor reagieren, wie folgt:



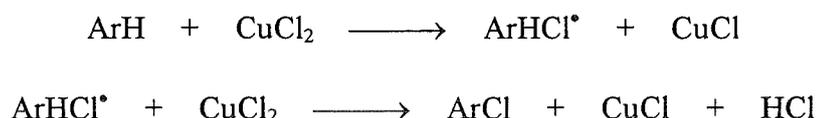
Anhand der Ergebnisse für Zusätze von HCl und/oder SO₂ schalten die Autoren einen wesentlichen Einfluß sowohl von SO₂ als auch von HCl auf die Bildung chlororganischer Stoffe aus. In Tests mit elementarem Chlor bei 300°C mit und ohne H₂O-Zusatz ergeben sich keine nachweisbaren Mengen an Dioxinen und Furanen. Das Resultat beweist, daß eine Chlorierung nicht über intermediär gebildetes elementares Chlor vor sich geht. Damit spielt die Deacon-Reaktion bei 300°C zur Chlorierung bei der De-Novo-Synthese keine Rolle. Die Überprüfung belegt weiterhin, daß unter diesen Bedingungen (Chlorgas, 300°C) kein nennenswerter Kohlenstoffabbau stattfindet.

Außerdem wird für die untersuchten Modellsysteme eine Bilanz des Kohlenstoffs und des organisch gebundenen Chlors aufgestellt. Die Werte des entstehenden Kohlendioxids und des Restkohlenstoffs nach den Experimenten fügen sich zu rund 90% des Gesamtkohlenstoffs zusammen. Der Abbau verläuft anfangs relativ schnell (von 4% auf

3,2% nach 15 Minuten) und erreicht nach zwei Stunden einen ziemlich konstanten Wert um 2%. Im Verlauf der thermischen Behandlung erhöht sich der Gehalt an organisch gebundenem Chlor über 302 µg/g nach 15 Minuten bis auf 519 µg/g nach vier Stunden. In derselben Zeit wächst der extrahierbare Anteil des organisch gebundenen Chlors (EOX) über 8% nach 15 Minuten bis auf 33% nach vier Stunden. Der aus dem Kohlenstoffgehalt und dem Ergebnis für organisch gebundenes Chlor berechnete Chlorierungsgrad des Kohlenstoffs in der synthetischen Mischung steigt während der thermischen Behandlung über $1,03 \cdot 10^{-3}$ nach 15 Minuten stetig bis auf $8,7 \cdot 10^{-3}$ nach vier Stunden an. Damit ist eine Chlorierung des Kohlenstoffs während der als De-Novo-Synthese bezeichneten Nebenreaktion des Kohlenstoffabbaus belegt.

Überdies wurden Experimente mit synthetischen Mischungen angestellt, um die Frage nach dem aktiven Metallkatalysator zu klären. Zusätze von 3% Eisen (als FeCl_3 - Hexahydrat) ergeben Ausbeuten von etwa 20ng PCDD/F pro Mikromol Eisen. Demgegenüber liegen die Werte für Kupfer (als CuCl_2 - Dihydrat) bei 500ng PCDD/F pro Mikromol. Die Autoren kommen zu dem Schluß, daß der Hauptbeitrag der PCDD/F-Produktion auf Kupfer zurückzuführen ist. Da aber die Konzentration von Eisen auf der Flugasche etwa dreißig- bis vierzigmal höher ist als diejenige von Kupfer, muß auch Eisen in gewissem Umfang zur PCDD/F-Bildung beitragen.

Aus den Resultaten folgern die Verfasser, daß die Chlorierung nach einem ähnlichen Mechanismus abläuft, wie er in der organischen Chemie für die Reaktion von Metallionen wie Kupfer (II) bekannt ist. Die Chlorierung von aromatischen Kohlenwasserstoffen stellt man sich dort gemäß diesem Schema³⁹ vor:



Daraus ergibt sich als Bruttogleichung:



ArH ist der aromatische Kohlenwasserstoff und ArHCl^\bullet ein radikalisches Zwischenprodukt. Der Mechanismus erklärt auch die erforderliche Anwesenheit von Sauerstoff, durch den im Prozeß reduziertes Kupfer (I) anschließend wieder aufoxidiert werden muß. Die Bildung von Organobromverbindungen in bromidhaltigen Proben^{18, 33} läßt sich ebenfalls mit diesem Mechanismus nachvollziehen.

Zur selben Annahme kommen Jay und Stieglitz¹⁹ auch in einer kurz zuvor erschienenen Veröffentlichung. Sie führten Versuche mit synthetischen Mischungen und Flugaschen durch. Synthetische Mischungen ergeben für chlorierte Benzole eine deutliche Dominanz des 1,2,3-Trichlorbenzols. Das weist auf einen radikalischen Mechanismus bei

der Chlorierung hin, wie ihn Nonhebel³⁹ für Reaktionen in flüssigen Systemen vorschlägt.

Gullett et al.⁴⁰ unternahmen Experimente mit Phenol als Vorläufersubstanz in einer Atmosphäre aus Stickstoff mit 1% Sauerstoffanteil und Zusätzen von HCl und elementarem Chlor. Sie untersuchten den Einfluß von HCl und Cl₂ auf die Chlorierung von Phenol in homogenen Gasphasenreaktionen. Mit HCl bilden sich chlorierte Phenole sowie unchloriertes Dibenzo-p-dioxin und -furan. Das Bildungsmaximum für 4-Chlorphenol liegt bei einer Temperatur von 600°C in knapp 20% Ausbeute. Mit Chlor entstehen Chlorphenole und -benzole. Außerdem wurden heterogene Reaktionen mit Kupfer(I)-chlorid als Katalysator durchgeführt. Untersuchungen mit Phenol als Vorläufersubstanz in Anwesenheit von HCl weisen mit CuCl-Katalysator (ein Gramm) Chlorphenole, unchlorierte Dioxine und Furane sowie chlorierte Dioxine als Produkte aus. Beim Einsatz von Cl₂ bzw. HCl und CuCl als Katalysator sind die Ausbeuten an chlorierten Substanzen um Größenordnungen höher als mit HCl allein. Die Autoren finden für die Deacon-Reaktion bei 450°C beträchtliche Umsatzraten des eingesetzten HCl zu Cl₂. Allerdings muß angemerkt werden, daß die Analyse des Cl₂ im Reaktionsgas iodometrisch erfolgte. Diese Art der Bestimmung macht aber eine Verfälschung der Ergebnisse für Cl₂ durch vorhandenen Sauerstoff sehr wahrscheinlich. Aus den Resultaten schließen die Verfasser, daß das eigentliche Chlorierungsgas elementares Chlor ist. So wollen sie den wesentlichen Anteil der Deacon-Reaktion bei der Chlorierung im Temperaturbereich um 450°C bewiesen haben.

Gullett et al.⁴¹ untersuchten auch die Aktivität verschiedener Kupfer- und Eisenkatalysatoren auf die Bildung von elementarem Chlor gemäß der Deacon-Reaktion. Doch wurde hier ebenfalls der Chloranteil im Abgas iodometrisch bestimmt (und das Reaktionsgas enthielt jetzt 10% Sauerstoff). Die verschiedenen Eisenverbindungen zeigen keine Aktivität in der Produktion von elementarem Chlor gemäß der Deacon-Reaktion. Im Gegensatz dazu sind die Ausbeuten bei allen getesteten Kupferverbindungen etwa gleich groß, nämlich zwischen 30% und 40% bei 400°C - 450°C. Dabei ist der Chloranteil unabhängig von der HCl-Konzentration, es ergibt sich bezüglich HCl eine Abhängigkeit erster Ordnung für die Reaktion.

In einer weiteren Veröffentlichung gingen Gullett et al.⁴² der Rolle von elementarem Chlor bei der Bildung von PCDD und PCDF während der Müllverbrennung nach. Sie zeigen, daß bei der Zersetzung von CuCl₂ bei 300°C und Anwesenheit von Sauerstoff elementares Chlor entsteht. In Versuchen mit reinem Stickstoff bildet sich allerdings kein Cl₂. Damit wollen sie beweisen, daß in Experimenten von Stieglitz et al.¹⁷ das eigentliche Chlorierungsgas elementares Chlor gewesen sein muß. Außerdem finden sie, daß mit Phenol als Ausgangsstoff ein Zusatz von KCl zum CuCl₂-Katalysator keine erhöhten Mengen an chlorierten PCDD und PCDF liefert. Sie folgern, daß der eigentliche Chlorlieferant sehr wahrscheinlich HCl und nicht KCl ist und daß die Chlorierung über intermediär gebildetes elementares Chlor laufen muß.

Außerdem führten Gullett et al.⁴³ Tests mit diversen Metallkatalysatoren (Cu, Fe, Zn, Ni, Al) und unterschiedlichen Oxidationsstufen der aktivsten Katalysatoren (Cu, Fe) durch. Dabei wurde deren Einfluß auf die Entstehung von PCDD aus chlorierten Phenolen als Vorläuferverbindungen untersucht. Aus den Resultaten leiten die Autoren einen dreistufigen Bildungsmechanismus von PCDD und PCDF bei der Müllverbrennung ab. Der erste Schritt ist dabei die Bildung von Cl₂ aus HCl durch Metallkatalyse und Sauerstoff (Deacon-Reaktion). Die zweite Stufe besteht in der Chlorierung von aromatischen Ringstrukturen durch Substitutionsreaktionen. Im dritten Schritt schließlich werden Doppelringstrukturen (gemeint sind PCDD und PCDF) in einer weiteren, ebenfalls metallkatalysierten Reaktion aufgebaut.

3 Experimentelles

3.1 Die Homogenisierung und Reinigung der Ausgangsflugasche

Um die Reaktionen weiter zu studieren, die auf Flugasche schon bei relativ niedrigen Temperaturen um 300°C ablaufen, werden thermische Experimente mit Flugasche durchgeführt. Die dafür verwendete Flugasche stammt aus der kommunalen Müllverbrennungsanlage Göppingen.

Wegen ihrer Inhomogenität und Kontamination muß diese Flugasche vor ihrem Einsatz homogenisiert und gereinigt werden. Dazu mahlt man in einer Kugelmühle jeweils ca. 30g einer gut gemischten Charge von insgesamt zwei Kilogramm eine halbe Stunde lang. Auf diese Weise erhält man eine sehr feine, homogene Asche. Ihre Reinigung erfolgt durch dreimalige Extraktion einer größeren Menge (etwa 40g) mit je 300ml Toluol 24 Stunden lang. Während der Extraktion (batch unter Rückfluß) wird die Asche ständig gerührt. Wenn sich die Asche nach der Behandlung abgesetzt hat, dekantiert man das Toluol vorsichtig - es sollten dabei möglichst wenig feine Flugaschenpartikel verlorengehen - und verwirft den Extrakt. Anschließend wird noch dreimal mit je 300ml n-Hexan ebenfalls jeweils 24 Stunden lang unter Rückfluß extrahiert. Auch diese Lösungen werden verworfen. Anschließend trocknet man die Flugasche am Rotationsverdampfer sechs Stunden lang bei etwa 15mbar.

Die so vorbehandelte Flugasche kann nun für thermische Versuche eingesetzt und anschließend auf den Gehalt der bei den Experimenten neu gebildeten chlororganischen Substanzen untersucht werden. Extraktions- und Aufarbeitungsmethoden für die Analytik sind in Kapitel 4 dargelegt.

3.2 Die Apparatur - experimenteller Aufbau

Für die thermische Behandlung der Flugasche wird eine Apparatur nach dem Vorbild einer bereits verwendeten und früher beschriebenen²⁰ Anlage aufgebaut. Allerdings müssen gemäß der Aufgabenstellung einige neue apparative Lösungen erarbeitet und manche Bestandteile modifiziert werden.

Das Herzstück der Anlage bildet ein Rohrofen, der in vertikaler Richtung beweglich ist. Im Ofen befindet sich der Rohrreaktor mit der Flugasche. Dieser besteht aus einem Quarzglasrohr mit einer Fritte (G00) in der Mitte und Normschliffen an beiden Enden. Der Glasreaktor hat eine Gesamtlänge von 480mm, sein Außendurchmesser beträgt über der Fritte 24mm, unterhalb der Fritte 14mm (vgl. Abbildung 3.2-1).

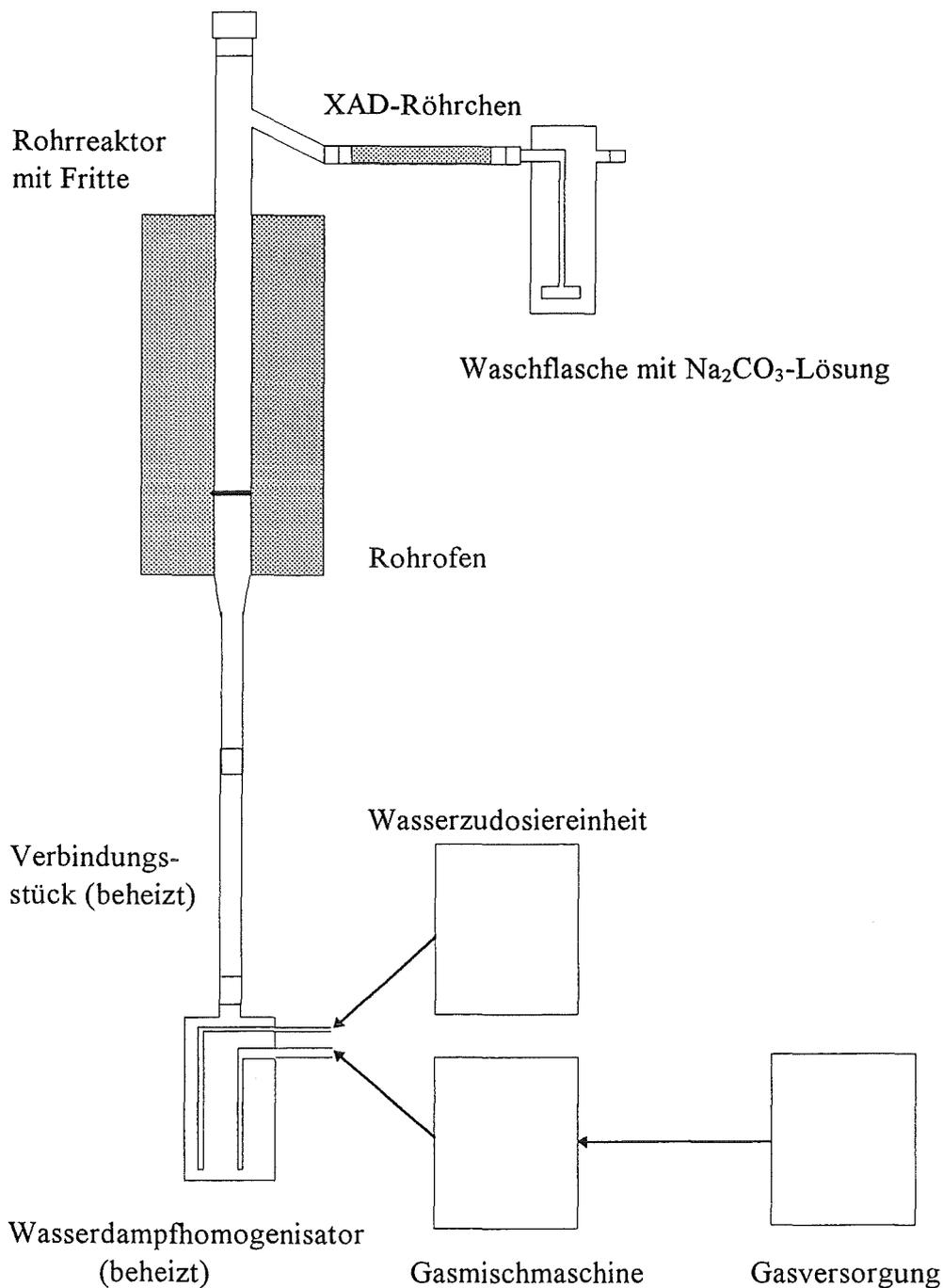


Abbildung 3.2-1: Schematischer Aufbau der Versuchsanlage für die thermische Behandlung der Flugasche

Im Inneren des Glasrohres ist ein dünnes, von oben bis an die Fritte reichendes und unten verschlossenes Quarzglasröhrchen eingebaut, in welches das Thermoelement eingeführt wird. Auf diese Weise läßt sich die Temperatur der Flugasche während eines Experiments genau kontrollieren. Zwei Zentimeter unterhalb des oberen Schliffs zweigt am

Reaktor ein dünneres Rohr mit Kugelschliff in einem Winkel von etwa 45° ab, durch das der Abgasstrom fließt. Abbildung 3.2-1 zeigt den schematischen Aufbau der Anordnung.

In Versuchen zu einer früheren Veröffentlichung²⁰ fanden mit Benzol und/oder n-Hexan gefüllte Waschflaschen zur Adsorption der im Abgas enthaltenen Halogenverbindungen Verwendung. Die vorliegende Arbeit richtet jedoch ein besonderes Augenmerk auf leichtflüchtige Stoffe im Abgas. Zudem sollen die bei den online-Messungen des flüchtigen organisch gebundenen Halogens (VOX: volatile organic halogen, vgl. die Kapitel 4.1.2 bzw. 5.2) ermittelten Werte mit den entsprechenden Daten für die adsorbierten Substanzen verglichen werden. Weil aber beim Einrotieren der relativ großen Volumina der Benzol- und/oder n-Hexanlösungen (zwischen 150ml und 250ml) aber mit dem Verlust eines großen Teils der adsorbierten leichtflüchtigen Stoffe zu rechnen ist, werden die mit organischem Lösungsmittel gefüllten Waschflaschen durch Adsorberröhrchen ersetzt. Als Adsorptionsmaterial kommt Amberlite[®]-Adsorberharz (kurz: XAD-Harz, vgl. dazu auch Kapitel 3.3) zum Einsatz. Dieses Adsorptionsmaterial bietet einerseits den Vorteil einer ausgesprochen großen Adsorptionskapazität, so daß ein Durchbruch chlororganischer Substanzen durch die Adsorberröhrchen auszuschließen ist. Andererseits lassen sich die Schadstoffe nach der Adsorption sehr leicht wieder eluieren bzw. extrahieren. Darüber hinaus ist das XAD-Harz auch vom toxikologischen Standpunkt aus den vorher verwendeten organischen Lösungsmitteln vorzuziehen.

Das Abgas strömt aus dem Reaktor durch ein mit XAD-Adsorberharz bestücktes Glasröhrchen, das an beiden Enden mit Kugelschliffen versehen ist. Die Adsorberröhrchen haben eine Länge von 100mm und einen Innendurchmesser von 5mm. Gefüllt fassen sie eine Menge von 0,65g XAD-Harz. Als gasdurchlässiger Verschluss dient ein in Durchflußrichtung hinten eingebrachter Pfropf aus gereinigter (mit Toluol extrahierter) Glaswolle. Die Kugelschliffe erleichtern den Anschluß dieses Röhrchens an eine mit Na_2CO_3 -Lösung gefüllte Waschflasche, die für eine Entfernung der dem Reaktionsgas zugesetzten HCl- oder SO_2 -Anteile sorgt.

Das Reaktionsgas (synthetische Luft) wird vom Gasentnahmeventil über Teflonleitungen zunächst zu einer Gasmischmaschine geleitet. Hier können dem Gas frei wählbare Anteile an Chlorwasserstoff oder Schwefeldioxid zugemischt werden. Das in der Maschine homogenisierte Gemisch gelangt durch eine Teflonleitung in eine beheizte Waschflasche, wo die Beladung der Gasmischung mit Wasserdampf stattfindet. Das geschieht durch einen Dosimaten, der eine definierte Menge Wasser pro Zeit in die auf 120°C geheizte Waschflasche eindosiert. Dort verdampft das Wasser vollständig, und der Dampf vermischt sich homogen mit dem Reaktionsgas. Die Weiterleitung zum Reaktor erfolgt durch ein Quarzglasrohr, das durch Schliffe mit der Waschflasche und dem Reaktionsrohr verbunden ist.

Zur Lösung der hier behandelten Fragestellung ist die Verwendung des bei früheren Arbeiten benutzten Aufbaus zur Wasserdampfanreicherung des Reaktionsgases nicht möglich. Die Anlage besteht aus einer thermostatisierten, wassergefüllten Waschflasche, durch die das Reaktionsgas strömt. Dabei belädt es sich mit einem von der Temperatur

des Wasserbads abhängigen Wasserdampfanteil. Sollen jedoch Spuren von Chlorwasserstoff oder Schwefeldioxid im Reaktionsgas enthalten sein, kann das Gasgemisch nicht durch Wasser geleitet werden. Die zugesetzten HCl- oder SO₂-Anteile werden dadurch zumindest teilweise entfernt. Aus diesem Grund übernimmt ein Dosimat die Beladung der Gasmischung mit Wasserdampf. Bei einem Gasfluß von 55ml pro Minute und einer Dosierung von 8,25µl Wasser pro Minute erhält man im Gasgemisch eine Wasserdampfkonzentration von 150mg/l.

Sämtliche Gasleitungen zwischen der Wasserzudosiereinheit und dem XAD-Adsorberröhrchen werden mit Heizschnüren beheizt, vor dem Reaktor auf 120°C und nach dem Reaktor auf ungefähr 200°C. Das verhindert ein Auskondensieren von Wasser vor dem Ofen und von chlororganischen Verbindungen hinter dem Ofen.

Die gesamte Anlage ist auf einen fahrbaren Tisch montiert. Dadurch läßt sich der Standort der Ofenapparatur leicht verändern. Dies ist besonders für die online-Messungen des VOX-Gehalts im Abgas eines Versuchs von großem Vorteil.

Für die online-Messungen des VOX (vgl. Kapitel 4.1.2) im Abgas eines Ofenexperiments bildet eine beheizte Teflonleitung den Anschluß an die Analysenapparatur. Sie besteht aus einem etwa 50cm langen Teflonschlauch ($\varnothing = 4\text{mm}$), der zusammen mit einer Heizschnur in Aluminiumfolie eingewickelt ist. Während eines Experiments hat diese Konstruktion eine Innentemperatur von ca. 200°C. Sie wird entweder direkt an das Reaktionsrohr angeschlossen oder an das XAD-Adsorberröhrchen, je nachdem, welcher VOX-Anteil bestimmt werden soll. Im ersten Fall mißt man den Gesamtgehalt an VOX im Abgas. Mit der anderen Anordnung kann man überprüfen, ob ein Teil des VOX durch das XAD-Adsorberröhrchen durchbricht.

Der Anschluß an die EOX-Apparatur (EOX: extractable organic halogen; extrahierbares organisch gebundenes Halogen) erfolgt, indem man die Teflonleitung durch das Septum hindurchführt. So werden die Abgase direkt in den Verbrennungsofen der Analysenapparatur eingeleitet. Beim Zusatz von HCl zur Reaktionsgasmischung ist die direkte Messung des Abgases wegen der damit verbundenen verfälschten Befunde an VOX nicht einfach. Es gibt prinzipiell zwei Möglichkeiten, dennoch auch bei HCl-Versuchen den VOX-Gehalt online zu messen. Die eine besteht darin, den Blindwert des im Reaktionsgas vorhandenen HCl in einem Experiment zu bestimmen und diesen Wert dann jeweils vom gefundenen, durch HCl erhöhten VOX-Gehalt abzuziehen. Der andere Weg ist die Entfernung des in der Gasmischung vorhandenen Chlorwasserstoffs durch die auch bei offline-Versuchen verwendete Waschflasche mit Na₂CO₃-Lösung. Experimente mit dotiertem Florisil zeigen, daß selbst bei Verwendung dieser Waschflasche im Abgas mehr als 93% des eingesetzten organisch gebundenen Chlors von Chlorbenzolen online detektiert werden können (vgl. Kapitel 4.1.2).

Deswegen bleibt bei sämtlichen online-Versuchen die Waschflasche zwischen Ofenapparatur und Analysengerät eingebaut. Dadurch sind alle online-VOX-Werte für synthetische Luft sowie Beimischungen von HCl und SO₂ vergleichbar.

3.3 Reinigung des Amberlite®-Adsorberharzes (XAD-2)

Als Amberlite®-Adsorberharz (kurz: XAD-Harz) bezeichnet man Adsorptionsmaterialien auf Polystyrol- oder Acrylesterbasis. Sie unterscheiden sich in erster Linie hinsichtlich ihres Porenvolumens und damit bezüglich ihrer Adsorptionseigenschaften und -kapazitäten.

Das in den Versuchen verwendete XAD-2 ist ein Harz auf Polystyrolbasis mit einem Porenvolumen von 42%, einer Oberfläche von $330\text{m}^2/\text{g}$ und einem mittleren Porendurchmesser von 90\AA . Die maximale Adsorptionskapazität für chlororganische Verbindungen liegt im Bereich von einigen Milligramm pro Gramm Material⁵⁰. Vor seinem Einsatz bei Experimenten muß das Adsorberharz einige Reinigungsschritte durchlaufen. Zunächst wäscht man eine größere Charge (200-250g) zweimal mit je 200ml einer 0,1M HCl-Lösung, zweimal mit je 200ml einer 0,1M Na_2CO_3 -Lösung und noch dreimal mit je 200ml demineralisiertem Wasser. Das XAD-Harz wird über einem Filter trocken-gesaugt und anschließend je dreimal mit jeweils 700ml Methanol, Toluol und zuletzt n-Hexan extrahiert. Die Extraktionen finden in einer Soxhlet-Apparatur statt und ihre Dauer sollte jeweils acht Stunden nicht unterschreiten. Schließlich trocknet man das Harz zwölf Stunden lang im Trockenschrank bei 120°C unter einem leichten Stickstoffstrom.

Aufbewahren läßt sich das gereinigte Harz am besten in einem großen Erlenmeyerkolben mit Schliffstopfen, den man vor Lichteinstrahlung schützt. Beim Befüllen der Adsorber-röhrchen ist darauf zu achten, daß der Vorratskolben möglichst nur kurze Zeit geöffnet bleibt und daß eine Kontamination durch chlorierte Lösungsmitteldämpfe ausgeschlossen ist. Eine derartige Kontamination macht das Material für die Bestimmung von VOX-Werten unbrauchbar. Sie zeigt sich aber erst bei der Messung des Eluats von beladenen Harzen. Die Analysen sind dann hinfällig (vgl. Kapitel 4.1.2) und müssen samt dem Versuch und der Aufarbeitung des Adsorbermaterials wiederholt werden.

3.4 Durchführung der thermischen Experimente

Vor Beginn eines Versuchs sollen die Gasmischanlage und auch die Wasserdosier- und Dampfhomogenisierereinheit mindestens eine halbe Stunde lang in Betrieb sein. So ist sichergestellt, daß sich alle Temperaturen und Homogenisatoren in einen Gleichgewichtszustand eingependelt haben.

In das Reaktionsrohr wiegt man eine Menge von drei bis vier Gramm extrahierte Flugasche genau ein. Bei Vorversuchen hat sich herausgestellt, daß eine größere Einwaage an Flugasche nicht proportional mehr VOX im Abgas liefert (vgl. Abbildung 3.4-1). Dieser Befund läßt sich durch Zersetzungsreaktionen erklären. Die chlororganischen Verbindungen müssen nach ihrer Bildung noch ein Stück der Aschenschicht durchströmen. Die Stärke dieser Schicht hängt vom Ort der Entstehung der Moleküle ab. Dabei finden dauernd Adsorptions- und Desorptionsprozesse statt. Sie verlängern die Verweilzeit der Substanzen gegenüber einem reinen Durchfluß wesentlich. Nun katalysiert aber die Flugasche nicht nur die Bildung dieser Stoffe, sondern auch ihre Zerstörung^{15,49}. Damit vergrößert eine längere Verweilzeit auch die Wahrscheinlichkeit der Zersetzung der neu gebildeten Substanzen. Eine höhere Einwaage an Flugasche, die bei Verwendung desselben Rohrreaktors eine Zunahme der Schütthöhe zur Folge hat, vermindert die Ausbeute an chlororganischen Verbindungen pro Gramm Asche und soll deshalb vermieden werden.

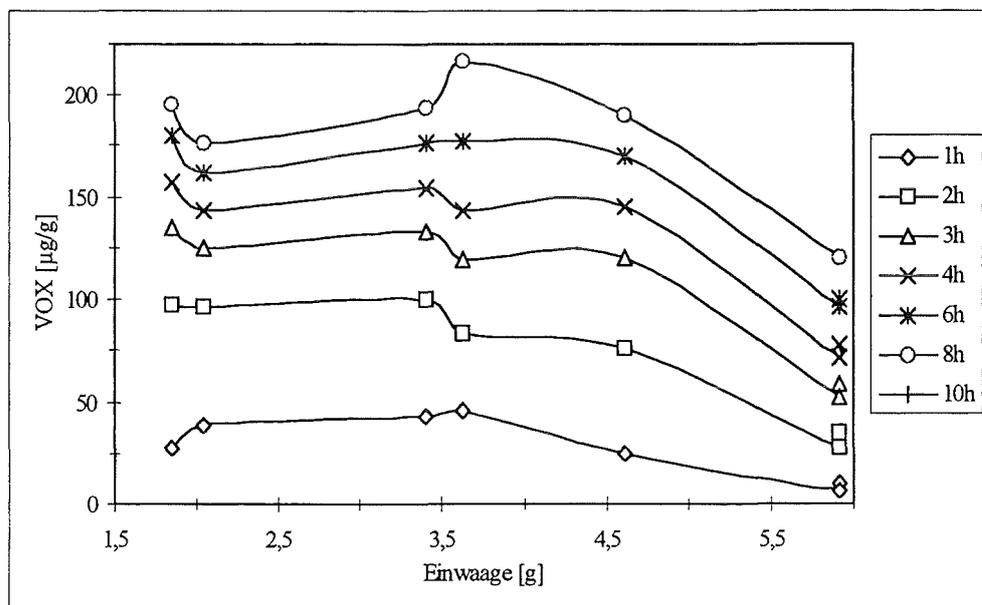


Abbildung 3.4-1: Zusammenhang zwischen der während eines Experiments produzierten Menge an VOX (in $\mu\text{g/g}$) und der Einwaage an Flugasche (in Gramm) für verschiedene Versuchsdauer

Außerdem füllt man die benötigte Menge an Adsorberröhrchen mit XAD-Harz. Es werden bei Versuchen bis zu zwei Stunden ein Röhrchen, bei solchen mit vier Stunden Dauer zwei Röhrchen und bei achtstündigen Experimenten insgesamt drei Röhrchen verwendet (Wechsel nach zwei und vier Stunden). Weil durch auskondensierendes Wasser die XAD-Kügelchen aufquellen, werden die angegebenen Wechselzeiten gewählt, um ein Verstopfen der Röhrchen zu vermeiden.

Danach verschließt man den Rohrreaktor oben mit einem Stopfen (mit Teflondichtung), setzt das Thermoelement ein und bringt am oberen (aus dem Ofen ragenden) Teil des Rohres die Heizschnur an. Nach Anschluß des XAD-Röhrchens setzt man den Reaktor in den Ofen ein, bringt die Heizschnur auf Temperatur und verbindet den Ausgang des XAD-Röhrchens bei Bedarf (HCl- oder SO₂-Experimente) mit der Waschflasche. Alle Schliffverbindungen werden mit Schliffklammern gesichert. Als Versuchsbeginn zählt der Zeitpunkt, zu dem die Temperatur der Probe 50°C unter der Solltemperatur liegt.

In der ersten halben Stunde eines Experiments ist eine ständige Kontrolle der Temperatur der Flugasche notwendig. Wegen der exothermen Kohlenstoffabbaureaktion kann es leicht zu einer Temperaturerhöhung in der Asche kommen. Diesem „burn-out“ läßt sich entgegenwirken, indem man den Ofen nach unten bewegt und so die Flugasche aus der Heizzone bringt. Auf diese Weise lassen sich die Temperaturschwankungen der Asche in der Startphase eines Experiments auf $\pm 3^\circ\text{C}$ begrenzen. Während der gesamten Laufzeit eines Versuchs finden regelmäßige Kontrollen der Temperatur, des Gasflusses und der zudosierten Wassermenge statt.

Nach Beendigung eines Experiments und kurzer Abkühlphase wird die Flugasche in ein Gefäß gefüllt. Das Reaktionsrohr spült man in umgekehrter Richtung mit möglichst wenig n-Hexan aus. Mitgerissene Aschenpartikel werden aus der Spüllösung abgefiltert und die Lösung später mit dem Eluat des XAD-Harzes vereinigt. Die XAD-Röhrchen verschließt man bis zur Eluation mit Blindschliffen und bewahrt sie vor Licht geschützt auf (vgl. Kapitel 4.1.2).

Es werden Versuche mit synthetischer Luft und einem Wasserdampfgehalt von 150mg/l bei 300°C (Standardbedingungen) und darüber hinaus Experimente mit Beimischungen von 1600ppm HCl und 440ppm SO₂ zu diesem Reaktionsgas durchgeführt. Die Konzentrationen entsprechen solchen im Rauchgas einer Müllverbrennungsanlage. Die Versuchsdauer liegt zwischen 30 Minuten und acht Stunden. Um die Reproduzierbarkeit aller gefundenen Ergebnisse zu überprüfen, werden jeweils zwei Experimente unter identischen Bedingungen durchgeführt und beide Aschen in Doppelbestimmungen analysiert. Die Tabellen mit den Mittelwerten finden sich im Anhang (Kapitel 8).

4 Analytik

4.1 Summenparameter

Als Summenparameter bezeichnet man eine Größe, die den Gehalt eines gewissen Analyten (z.B. des organisch gebundenen Halogens oder Kohlenstoffs) als Summe angibt. Wegen des Prinzips der Analysen kann allerdings keine Aussage darüber gemacht werden, welche Struktur die in der Probe vorhandenen Moleküle oder Matrices besitzen. Die Einfachheit der Untersuchung geht hier zu Lasten der Aussagefähigkeit über spezifische Eigenschaften der Probe.

Die Betrachtung von Summenparametern erlaubt eine bessere Übersicht über die Gesamtreaktionen auf Flugaschen. Anhand der Ergebnisse läßt sich beispielsweise eine Bilanzierung des Inventars an organisch gebundenem Chlor realisieren. Eine Aufspaltung in die auf der Asche verbleibenden und die flüchtigen Mengen ist möglich. Dadurch läßt sich die Verschiebung von nicht verdampfbar organisch gebundenen Chlor zu flüchtigem verfolgen.

Darüber hinaus besteht die Aussicht, eine Korrelation aufzustellen zwischen der Gesamtmenge des organisch gebundenen Chlors und dem Chlorbeitrag, den die analysierten Einzelverbindungen zu dieser Summe beisteuern. Das Resultat einer solchen Korrelation könnte die Verwendung eines Summenparameters als Leitparameter für die Konzentrationen der Polychlordibenzodioxine und/oder -furane sein.

4.1.1 Organisch gebundenes Chlor in Flugaschen (ROX)

Die Bestimmung des Summenparameters des organisch gebundenen Halogens kommt ursprünglich aus der Wasserchemie. Hier wurde ein Verfahren entwickelt, welches die schnelle und kostengünstige Bestimmung des AOX-Gehalts (adsorbable organic halogen; [an Aktivkohle] adsorbierbares organisch gebundenes Halogen) erlaubt.

Der entsprechenden DIN-Vorschrift⁵¹ zufolge schüttelt man eine angesäuerte, mit NaNO_3 -Lösung und Aktivkohle versetzte Wasserprobe eine Stunde lang. Dabei adsorbieren sich organische Halogenverbindungen an die Aktivkohle. Die Nitrationen drängen die Adsorption von Chloridionen an die Kohle zurück. Anschließend saugt man die Aktivkohle über einen Polycarbonatmembranfilter oder eine Quarzglasfritte ab und verbrennt die Probe in einer AOX-Apparatur bei 1000°C im Sauerstoffstrom. Der entstandene Halogenwasserstoff läßt sich mikrocoulometrisch in einer Titrationszelle bestimmen. Dies geschieht durch Ausfällen von Silberhalogenid aus einer Silberionen enthaltenden Lösung und durch anschließende elektrolytische Erzeugung der verbrauchten Silberionen. Aus dem Integral des geflossenen Stroms über die Zeit ergibt sich die geflossene Ladungsmenge. Sie ist direkt proportional zur Menge der produzierten Silber-

ionen und damit auch zum Gehalt an Halogenwasserstoff im Verbrennungsgas. Berechnet wird die Menge an detektiertem Halogen als Chlor. Chlorverbindungen haben den größten Anteil an den organischen Halogenverbindungen. Daher wird vereinfachend nur von „organisch gebundenem Chlor“ gesprochen.

In Anlehnung an diese Methode wurde bereits früher eine Analysenmethode zur Bestimmung des organisch gebundenen Chlors in Flugaschen entwickelt. Sie sei hier noch einmal kurz beschrieben. Eine geringe Menge Flugasche (10-50mg, je nach Chlorgehalt) wird genau in einen Erlenmeyerkolben (100ml) eingewogen. Dazu gibt man 50ml demineralisiertes Wasser, 5ml einer Nitrat - Stammlösung (1,4ml HNO₃ konz. auf einen Liter 0,16M NaNO₃ - Lösung) und 0,5ml konzentrierte Salpetersäure sowie 50mg Aktivkohle, verschließt den Kolben und schüttelt ihn eine Stunde lang. Danach filtert man die Asche zusammen mit der Aktivkohle ab und wäscht den Filterkuchen dreimal mit je 10ml Wasser und dreimal mit je 10ml einer verdünnten Nitratlösung (100ml der o.g. Nitratlösung auf einen Liter Wasser). Durch diese Vorgehensweise wird die Asche chloridfrei gewaschen. Eventuell in die wäßrige Phase übergegangene organische Halogenverbindungen werden dank der zugesetzten Aktivkohle doch der Verbrennung zugeführt. Diese erfolgt in gleicher Weise wie bei der AOX-Methode.

Zur Berechnung des sogenannten Rests an organisch gebundenem Chlor (ROX; residual organic chlorine) dient folgende Formel:

$$\text{ROX } [\mu\text{g/g}] = (\text{Mw} - \text{Bw}) \cdot \frac{\text{M}}{\text{F} \cdot \text{Ew}}$$

Dabei gilt:	Mw	=	Meßwert (Ladungsmenge) [mC]
	Bw	=	Blindwert (Ladungsmenge) [mC]
	M	=	Molmasse von Chlor (35,453 $\mu\text{g}/\mu\text{mol}$)
	F	=	Faradaykonstante (96.487 mC/ μmol)
	Ew	=	Einwaage an Flugasche [g]

Das Ergebnis für die verwendete Aktivkohle geht als Blindwert in die Berechnung ein. Man bestimmt ihn durch Analyse einer Blindprobe, die analog den Flugaschenproben behandelt wird.

Zur Messung sämtlicher Werte für die verschiedenen Summenparameter des organisch gebundenen Chlors wurde eine AOX-Apparatur der Firma Euroglas in Delft, Holland, Vertrieb durch die Firma LHG in Karlsruhe, verwendet.

4.1.2 Organisch gebundenes Chlor in der Gasphase (VOX), offline und online

Für die vorliegende Arbeit wurden zwei Verfahren entwickelt, um die während eines thermischen Versuchs entstehenden Mengen an chlororganischen Verbindungen in der Gasphase (VOX: volatile organic halogen; flüchtiges organisch gebundenes Chlor) zu bestimmen: einmal die Adsorption der in der Gasphase befindlichen Substanzen an XAD-Harz und ihre anschließende Eluation mit n-Hexan. Die so gewonnene Lösung läßt sich dann analysieren. Als Alternative bietet sich die online-Messung an, d.h. die direkte Einleitung des Reaktionsgases in die AOX-Apparatur mit EOX-Adapter (vgl. Kapitel 3.2). Beide Methoden und die entsprechenden Wege der Auswertung seien hier beschrieben.

Die adsorbierten Stoffe werden durch dreimaliges Eluieren des XAD-Harzes mit je 15ml n-Hexan in Lösung gebracht. Dazu füllt man das XAD-Harz aus dem bzw. den Adsorberröhrchen in einen Erlenmeyerkolben (50ml), gibt die für die PCBz-, PCPh- und PCDD-Auswertungen benötigten internen Standards auf das Harz und läßt sie eine Zeitlang einziehen. Anschließend wird das n-Hexan zugegeben und der Kolben zehn Minuten lang im Ultraschallbad sonifiziert. Das Eluat pipettiert man vorsichtig ab und wiederholt den Vorgang. Die erhaltene organische Lösung wird mit Na₂SO₄ getrocknet und vorsichtig auf fünf bis zehn Milliliter einrotiert. Durch Einspritzen eines Aliquots dieses Eluats in die EOX-Apparatur läßt sich der Gehalt an VOX in der Gasphase bestimmen.

Der Wert, bezogen auf die Einwaage an Flugasche, ergibt sich nach der folgenden Formel:

$$\text{VOX } [\mu\text{g/g}] = (\text{Mw} - \text{Bw}) \cdot \frac{\text{M}}{\text{F} \cdot \text{V}} \cdot \frac{\text{V}_\text{E}}{\text{Ew}}$$

Dabei gilt:	Mw	=	Meßwert (Ladungsmenge) [mC]
	Bw	=	Blindwert (Ladungsmenge) [mC]
	M	=	Molmasse von Chlor (35,453µg/µmol)
	F	=	Faradaykonstante (96.487mC/µmol)
	V	=	zur Verbrennung injiziertes Volumen [ml]
	V _E	=	Volumen des Eluats [ml]
	Ew	=	Flugascheneinwaage beim Versuch [g]

Das Volumen des Eluats erhält man durch Wiegen der Lösung und Berechnung des Volumens über die Dichte des Lösungsmittels. Der Blindwert läßt sich durch Analyse eines in einem Blindversuch an den leeren Reaktor angeschlossenen XAD-Röhrchens ermitteln.

Nach der VOX-Messung wird die Lösung weiter eingeeengt und, wie in Kapitel 4.2 beschrieben, in die Benzol-Fraktion und in die Dioxin/Furan-Fraktion getrennt. Die beiden Fraktionen rotiert man wieder ein, bläst die Lösungen in Probengläschen ab und analysiert sie mittels GC-MSD.

Der oben erwähnte andere Weg, die VOX-Menge im Abgas zu messen, ist die direkte Einleitung des Abgases in die EOX-Apparatur. Dabei muß aber zuvor der eventuell in der Reaktionsgasmischung enthaltene Chlorwasserstoff mittels einer zwischengeschalteten, mit Na_2CO_3 -Lösung gefüllten Waschflasche entfernt werden (vgl. auch die Kapitel 3.2 und 3.4). In Vorversuchen wird geprüft, ob sich auf Florisil aufgezogene chlororganische Verbindungen quantitativ im direkt eingeleiteten Abgas eines simulierten Experiments bestimmen lassen. Für 1,2-Dichlorbenzol und 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol ergeben sich selbst bei Verwendung einer zwischengeschalteten Waschflasche Wiederfindungsraten von 93-97%.

Abbildung 4.1.2-1 veranschaulicht die gefundenen Werte grafisch. Man erkennt außer der Höhe der Wiederfindungsraten auch, daß die Verweilzeiten der einzelnen Substanzen in der Apparatur deutlich verschieden sind.

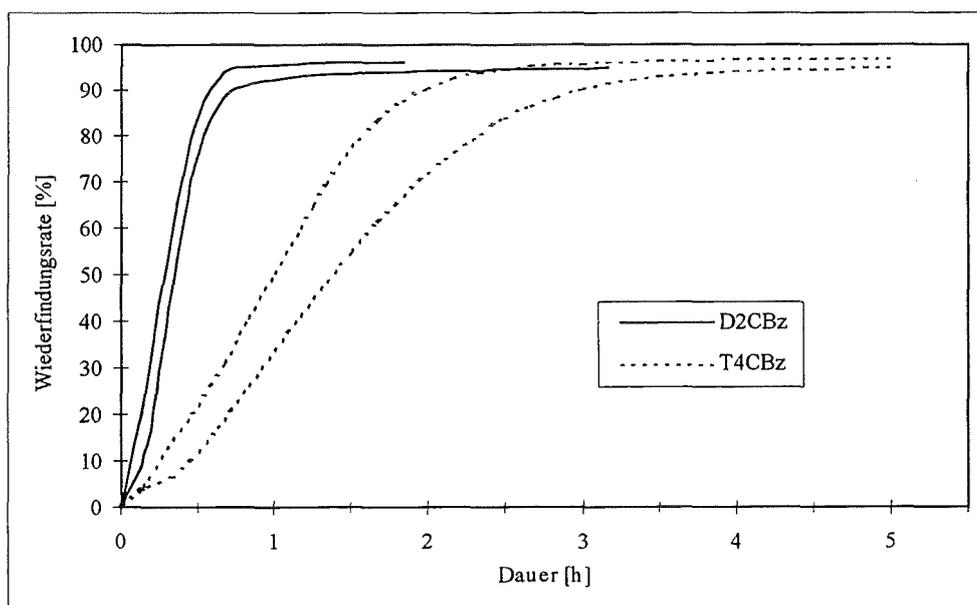


Abbildung 4.1.2-1: Wiederfindungsraten (in Prozent) von 1,2-Dichlorbenzol (D2CBz) und 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol (T4CBz) - beide aufgezogen auf Florisil - in VOX-Versuchen bei Standardbedingungen abhängig von der Dauer des Experiments (in Stunden)

Nach einer halben Stunde ist das gesamte Dichlorbenzol bereits durch die Anordnung geströmt. Dagegen braucht das Tetrachlorbenzol zweieinhalb Stunden, um die Anlage

nahezu vollständig zu durchlaufen. Dieser Befund kann nicht allein auf den höheren Siedepunkt des Tetrachlorbenzols (243°C gegenüber 180°C) zurückgeführt werden. Er erhärtet daher auch die These von vielfachen Adsorptions- und Desorptionsvorgängen, welche in Kapitel 3.4 im Zusammenhang mit dem nicht proportionalen Anstieg des VOX bei höheren Einwaagen an Flugasche aufgestellt wird.

Die Auswertung der über einen Linienschreiber ausgegebenen Protokolle erfolgt durch Flächenfaktoren, die man aus Eichmessungen bestimmt.

Anschließend sollen die beiden entwickelten Methoden zur Analyse des VOX im Abgas eines Versuchs einander gegenübergestellt werden. Tabelle 4.1.2-1 zeigt die Wiederfindungsraten des VOX in Eluaten von XAD-Harzen im Vergleich zu Werten aus online-Experimenten, wobei die online-Werte als 100% gelten.

Tabelle 4.1.2-1: Vergleich der beiden Bestimmungsverfahren zur Messung des VOX-Gehalts in der Gasphase von thermischen Versuchen; dargestellt sind die Dauer (in Stunden), die Ergebnisse der drei Eluate der XAD-Harze (Eluat 1-3, Angaben in $\mu\text{g VOX/g FA}$), deren Summe sowie das Resultat für die online-Bestimmung. Aus der Summe der Eluate und dem online-Wert wurde außerdem eine Wiederfindungsrate berechnet (Wdrfndg., Angaben in Prozent).

Dauer	Eluat 1	Eluat 2	Eluat 3	Summe	online	Wdrfndg.
[h]	$[\mu\text{g/g}]$	$[\mu\text{g/g}]$	$[\mu\text{g/g}]$	$[\mu\text{g/g}]$	$[\mu\text{g/g}]$	[%]
8	90	68	19	177	189	94
3	71	50	25	146	128	114
7	80	65	29	174	183	95

Die ermittelten Wiederfindungsraten zwischen 94% und 114% zeigen, daß die beiden Verfahren zur Bestimmung des VOX durchaus vergleichbare Ergebnisse liefern. Die relativ hohe Rate von 114% für das dreistündige Experiment im Vergleich zu den 94-95% bei den sieben- bis achtstündigen Versuchen läßt sich leicht erklären. Bei genauer Betrachtung des apparativen Aufbaus wird sichtbar, daß der Weg des Abgases bis zum XAD-Röhrchen viel kürzer ist als die Strecke durch die online-Verbindung in die AOX-Apparatur. Daher fällt bei kürzeren Versuchszeiten die Migrationsdauer der chlororganischen Stoffe stärker ins Gewicht, was sich in einer verzögerten online-Detektion bemerkbar macht. Je länger die Experimentdauer, desto geringer wird die Differenz der Ergebnisse für online- bzw. offline-Detektion.

4.1.3 Kohlenstoffgehalt in Flugaschen

Gemäß der Theorie der De-Novo-Synthese stellt der in der Flugasche vorhandene partikuläre Kohlenstoff einen der Ausgangsstoffe für die Bildung polychlorierter organischer Substanzen dar. Die behandelten Aschen werden deswegen auch auf diesen Parameter hin untersucht.

Bereits früher bestimmte man den Kohlenstoffgehalt von verschiedenen behandelten Flugaschen mit einer cerimetrischen Methode^{27,52}. Sie beruht auf der Oxidation des Kohlenstoffs durch einen Überschuß an Cer(IV)ionen in konzentriert schwefelsaurer Lösung. Die überschüssigen Cer(IV)ionen titriert man anschließend mit Eisen(II)ionen zurück⁵³. Als großer Nachteil dieser Methode erweist sich jedoch die Tatsache, daß sich der Kohlenstoffgehalt aus der Differenz zweier im Vergleich zum Ergebnis relativ großer Werte errechnet. Außerdem sind diese Daten zusätzlich noch mit Fehlern behaftet, die in ihrer Auswirkung fast an die Größenordnung der gesuchten Resultate heranreichen. Eine mögliche Erklärung für diese Befunde sind die vielfältigen Wechselwirkungen der einzelnen Ionen, die in der Lösung stattfinden. Dabei fallen Redox-Reaktionen auf der Asche vorhandener Metallionen besonders ins Gewicht (vgl. Kapitel 4.1.4). Aus diesem Grund liefert die Methode nur wenig exakte Ergebnisse.

Deshalb soll für die hier beschriebenen Untersuchungen ein anderes Bestimmungsverfahren zur Anwendung kommen. Es beruht auf der Verbrennung einer genau abgewogenen Flugaschenmenge (im mg-Bereich) in reinem Sauerstoff bei 900°C und der anschließenden Analyse des entstandenen Kohlendioxids mit Infrarotdetektor. Auf diese Weise läßt sich der Gesamtgehalt an Kohlenstoff (TC; total carbon) in der verbrannten Probe bestimmen. Dieser Wert enthält aber eventuell noch einen Anteil, der auf die thermische Zersetzung von Carbonaten zurückzuführen ist. Man bezeichnet diesen als anorganischen Kohlenstoff (TIC; total inorganic carbon). Seine Konzentration kann durch Versetzen einer Probe mit konzentrierter Phosphorsäure und Quantifizierung des dabei entstehenden Kohlendioxids bestimmt werden. Aus der Differenz zwischen dem Gesamtgehalt und dem anorganischen Anteil berechnet man den organischen Kohlenstoffgehalt (TOC; total organic carbon) der Probe:

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

Zwischen den einzelnen Messungen ausgeführte Kalibrierungen (mit CaCO_3) erhöhen die Genauigkeit des Verfahrens. Ein weiterer Vorteil der Methode liegt in der vollständigen Umgehung aller Probleme, die auf Redox-Reaktionen der auf Flugasche vorhandenen Ionen zurückzuführen sind (vgl. Kapitel 4.1.4). Das für die Messungen verwendete Gerät ist ein C-Mat 550 PC der Firma Ströhlein, Stuttgart.

4.1.4 Oxidationspotential von Flugaschen

Nach der Theorie der De-Novo-Synthese entstehen polychlorierte organische Verbindungen in einer Nebenreaktion beim oxidativen Abbau des Kohlenstoffs auf Flugaschen. Dieser Kohlenstoffabbau setzt bereits bei 300°C ein. Reine Aktivkohle wird erst bei Temperaturen von etwa 540°C oxidiert. Die für Flugasche niedrigere Temperatur läßt einen katalytischen Einfluß von Übergangsmetallionen wie Kupfer oder Eisen vermuten. Die Reaktion dieser Metallionen ist mit Elektronenübergängen und so auch mit einer Änderung der Oxidationsstufen verbunden.

Darum stellt sich die Aufgabe, verschieden behandelte Flugaschen bezüglich ihres Oxidationspotentials zu charakterisieren und damit auf ihren Gehalt an Übergangsmetallionen in verschiedenen Oxidationsstufen zu schließen. In der Literatur findet sich zu diesem Thema eine Veröffentlichung von Eiceman³⁸. Er beschreibt eine iodometrische Methode, bei der ein Gramm Flugasche in konzentrierter Essigsäure suspendiert, mit zehn Millilitern einer 1M Kaliumjodidlösung versetzt und 20 Minuten im Dunkeln unter Luftausschluß sonifiziert wird. Die so vorbereitete Probe saugt man über eine Glasfritte ab und titriert das in der Lösung entstandene Iod mit Thiosulfatlösung unter Verwendung von Stärke als Indikator.

Bei den Versuchen, Flugaschen nach dieser Vorschrift zu analysieren, traten sofort große experimentelle Schwierigkeiten auf. Zum einen erfordert die iodometrische Methode strikten Luftausschluß, da Luftsauerstoff ebenfalls Iodid zu Iod oxidiert. Somit wird es notwendig, die Flugasche mittels einer Umkehrfritte unter Stickstoff von der Essigsäurelösung abzutrennen. Dabei stößt man aber auf das Problem, daß die verwendete Menge der äußerst feingemahlten Flugasche sehr schnell die verfügbaren Glasfritten verstopft. Deswegen läßt sich die Flugasche nicht in vertretbarer Zeit von der Lösung abtrennen.

Denkbar ist auch ein anderer Weg, nämlich das entstandene Iod in der Suspension direkt zu titrieren. Schwierigkeiten bereitet hier die Erkennung des Endpunktes der Titration, i.e. das Verschwinden der durch die Iod-Stärke-Einschlußverbindung verursachten Blaufärbung. Die Verwendung einer kombinierten Referenz-Indikator-Elektrode könnte Abhilfe schaffen. Mit ihr sollte sich das Potential der Suspension direkt messen lassen. Durch diese Vorgehensweise wurden jedoch nur unscharfe Potentialsprünge gefunden. Auch wiesen die so erzielten Ergebnisse eine derart hohe Standardabweichung auf, daß die Mittelwerte der verschieden behandelten Flugaschen nicht voneinander zu unterscheiden waren. Wohl aber lagen die Resultate in derselben Größenordnung wie diejenigen, von denen Eiceman in seinem Artikel berichtet.

In Abbildung 4.1.4-1 sind einige dieser Ergebnisse zur Verdeutlichung grafisch dargestellt. Die Mittelwerte von Dreifachbestimmungen differierten schon für ein und dieselbe Asche sehr stark von den Werten, die in weiteren Analysengängen ermittelt wurden. Man erkennt überdies, daß sich die Mittelwerte für die zwei verschieden lange behandel-

ten Flugaschen in Anbetracht der enormen Streuung der Ergebnisse nicht voneinander abheben.

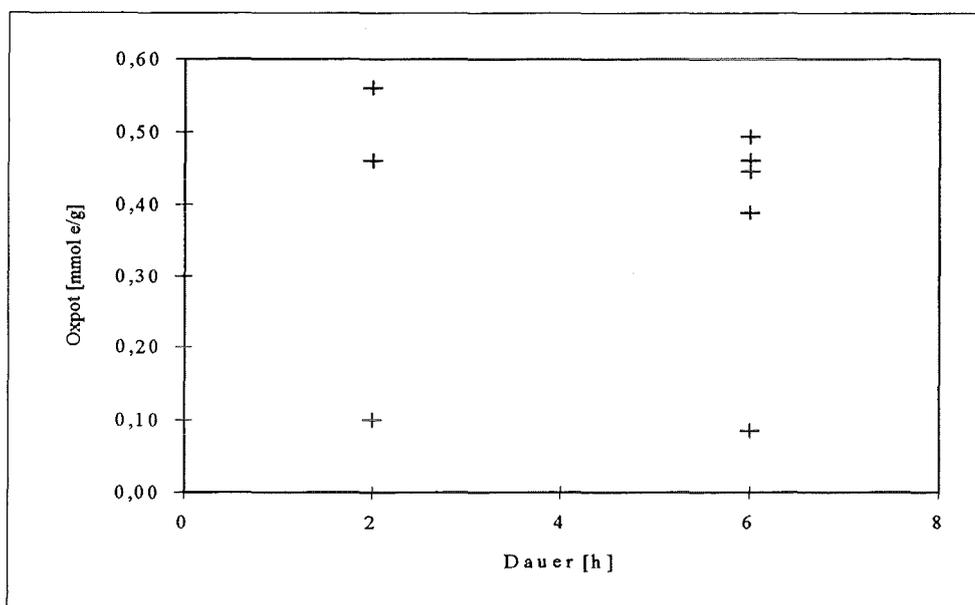


Abbildung 4.1.4-1: Oxidationspotential (in Millimol Elektronen pro Gramm Flugasche) von zwei thermisch behandelten Flugaschen (300°C); die Punkte bezeichnen jeweils Mittelwerte von Dreifachbestimmungen aus verschiedenen Analysenserien (vgl. Text oben).

Um alle mit der iodometrischen Methode verbundenen Schwierigkeiten zu vermeiden, wurde anschließend untersucht, ob sich das Oxidationspotential durch Titration mit Thiosulfatlösung nicht direkt bestimmen läßt. Doch auch diese Versuche brachten nicht den erhofften Erfolg. Die erhaltenen Potentialkurven fielen kontinuierlich ab und ließen keinen Potentialsprung erkennen.

Die Bemühungen, einen zugesetzten Überschuß einer Thiosulfatlösung mit Kaliumpermanganatlösung zurückzutitrieren, schlugen ebenso fehl. Bei diesen Analysen konnte ein scharfer Äquivalenzpunkt nicht erreicht werden. Dieser ermöglicht aber erst eine genaue Gehaltsbestimmung.

Experimente mit der Rücktitration (mit KMnO_4) eines zugesetzten Überschusses an Oxalsäure nach 15minütigem Rühren blieben ebenfalls ohne Erfolg. Anfangs trat die Schwierigkeit auf, ein zur Rücktitration geeignetes Titrierprogramm zu erstellen. Es mußte berücksichtigen, daß die Oxidation des Oxalats mit Kaliumpermanganat zunächst sehr langsam verläuft, später aber durch Mn(II) ionen autokatalytisch beschleunigt wird. Als die Proben nach dem Abfiltrieren titriert wurden, zeigte sich, daß sie ein größeres Volumen an KMnO_4 -Lösung verbrauchten, als die zur Titerbestimmung durchgeführte Titration der Oxalsäure ergab. Das konnte nur bedeuten, daß überschüssiges KMnO_4 die

durch Oxalsäure reduzierten Metallionen auf der Flugasche wieder zurückoxidiert. Dennoch wäre so eine rechnerische Bestimmung des Oxidationspotentials möglich, wenn sich mit dieser Methode scharfe Äquivalenzpunkte ermitteln ließen. Allerdings war das auch hier nicht der Fall.

Infolgedessen sollte eine Bestimmungsmethode entwickelt werden, die nicht mehr in Lösung stattfindet. Die Verwendung eines Stoffes, dessen Oxidationsprodukt gasförmig ist, verlegt die Messung sozusagen in die Gasphase und umgeht damit alle Einflüsse der Flugaschenmatrix und die Wechselwirkungen in Lösung.

Die Wahl fiel zunächst auf Ameisensäure als Reduktionsmittel. Durchaus vielversprechend verliefen erste Versuche, die Flugasche in halbkonzentrierter Schwefelsäure zu suspendieren, mit einem Stickstoffstrom eventuell vorhandenes CO_2 auszublasen und nach Zugabe von HCOOH das entstandene CO_2 zu messen. Zur Quantifizierung des CO_2 in der Probe diente ein Gaschromatograph. Die Auswertung erfolgte durch Bezug auf eine definierte, der Mischung zugesetzte Menge Ethan als internen Standard und über Eichmessungen einer Gasmischung. Als Apparatur für die Entwicklung des CO_2 wurde für einen Erlenmeyerkolben (50ml) mit Schliff ein Aufsatz entwickelt, der etwa demjenigen einer Waschflasche entspricht. Zusätzlich besitzt er ein angesetztes Glasgewinde mit Schraubdeckel aus Kunststoff. Diese Vorrichtung erlaubt es, ein Septum anzubringen und direkt sowohl die Ameisensäure als auch den Ethan-Standard zuzugeben. Auf diesem Weg ist auch die Probenahme der Gasmischung möglich.

Doch die beiseite gestellten Proben entwickelten weiterhin CO_2 . Analog behandelte Blindproben, die nur halbkonzentrierte Schwefelsäure und Ameisensäure enthielten, produzierten in vergleichbaren Zeiträumen nicht im selben Maße ansteigende Mengen an CO_2 .

Um jegliche Einflüsse der Flugasche auszuschließen, wurden synthetische Mischungen nach der Imprägniermethode aus Florisil und Kupfer(II)sulfat bzw. Eisen(III)chlorid hergestellt. Dazu löst man die Oxidationsmittel in genau so viel Wasser, daß das Florisil die Lösung gerade aufnehmen kann, ohne zu verklumpen. Die Metallkonzentrationen in dieser Mischung entsprachen denjenigen auf der Flugasche. Aber auch in Experimenten mit den synthetischen Mischungen fanden sich wieder die andauernden Konzentrationszuwächse von CO_2 . Ein grafisches Auftragen der Resultate ergab einen fast linearen Anstieg der Werte. Abbildung 4.1.4-2 verdeutlicht diesen Sachverhalt. Man erkennt, daß selbst nach über 400 Stunden Reaktionszeit die CO_2 -Menge noch immer anwächst.

Anschließend unternommene Versuche, die Suspension zu erhitzen und damit eine schnellere Einstellung des Gleichgewichts zu bewirken, schlugen genau so fehl wie die Verwendung von $(\text{COOH})_2$ als Reduktionsmittel. Da war ein Ende des Anstiegs der CO_2 -Konzentration nach Tagen ebenfalls noch nicht abzusehen.

Die lange Reaktionszeit kann auf die sich bildenden Komplexe der Übergangsmetallionen mit Formiat und in stärkerem Maße mit Oxalat zurückzuführen sein. Die in diesen

Komplexen gebundenen Säureanionen lassen sich - abhängig von der Stabilität der Komplexe - nur sehr langsam oxidieren. Allerdings sind diese Komplexe zum einen nicht sehr stabil, zum anderen sollte die Dissoziation der Säuren in einer halbkonzentrierten Schwefelsäurelösung zurückgedrängt sein. Damit wären auch die Bildungsraten der Komplexe gering und deren Konzentrationen niedrig.

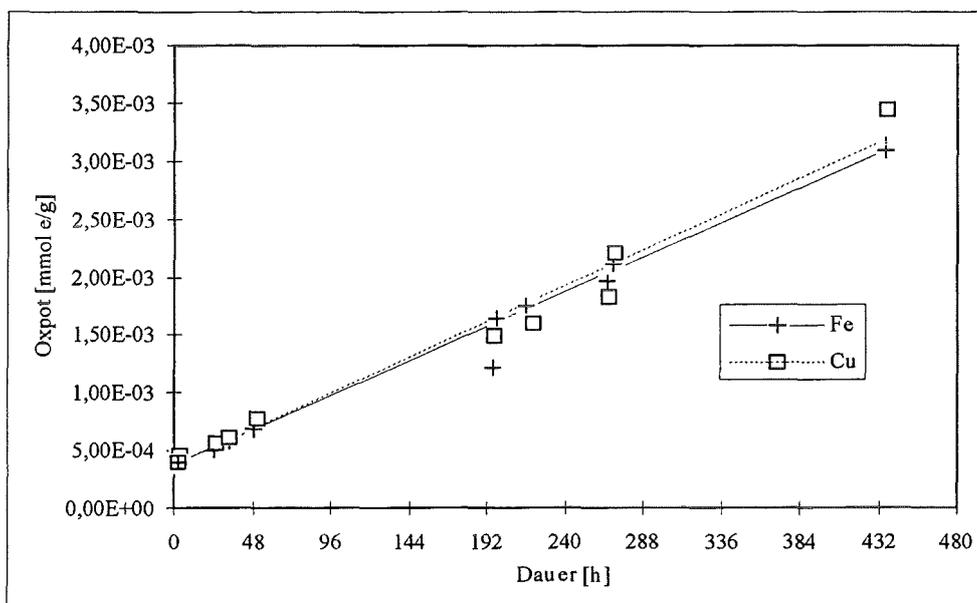


Abbildung 4.1.4-2: CO₂-Entwicklung der synthetischen Mischungen (in mmol Elektronen /g Mischung) nach Zusatz von Ameisensäure in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer (in Stunden)

Es erscheint ferner äußerst unwahrscheinlich, daß entweder CO₂ in die Apparaturen eindiffundiert oder eine höhere CO₂-Konzentration durch das selektive Verschwinden des internen Standards Ethan vorgetäuscht wird. Bei Blindwerten findet sich - wie oben beschrieben - keine derartige Steigerung der CO₂-Konzentration. Das wäre für den Beweis dieser Erklärung aber notwendig.

Deshalb wurden die Bemühungen eingestellt, eine Methode zur Bestimmung des Oxidationspotentials von Flugaschen zu entwickeln.

4.2 Aufarbeitung und Trennung von PCBz, PCPh, PCDD und PCDF

Eine frühere Arbeit⁵⁴ zeigt, daß Analysen von salzsauer aufgeschlossenen Flugaschenproben einen höheren Gehalt an polychlorierten organischen Verbindungen ergeben als Proben, die man ohne einen Säureaufschluß extrahiert. Der Säureaufschluß bewirkt, daß die Poren und Kanäle in der Flugaschenmatrix erweitert werden. Auf diese Weise sind erheblich mehr chlorierte organische Verbindungen der Extraktion zugänglich.

Daher werden sämtliche thermisch behandelten Flugaschenproben (etwa jeweils ein Gramm) zunächst mit etwa 20ml verdünnter Salzsäure (10-12%) behandelt. Nach zweimaligem Waschen mit demineralisiertem Wasser und anschließender Gefriertrocknung gibt man die internen ¹³C-Standards für polychlorierte Benzole, Phenole und Dibenzop-dioxine (vgl. Kapitel 4.3) zu den Aschen, füllt diese in Extraktionshülsen und extrahiert 24 Stunden lang mit etwa 120ml Toluol in einer Soxhlet-Apparatur. Die verwendete Anordnung ist eine sogenannte „Durchtropf“-Soxhlet-Apparatur. Der Dampf des Lösungsmittels steigt hier an der Extraktionshülse vorbei und hält diese auf der Siedetemperatur. Das kondensierte Lösungsmittel tropft durch die Hülse zurück und löst dabei die chlororganischen Verbindungen aus der Flugasche.

Die salzsaure Aufschlußlösung wird mit den wäßrigen Waschlösungen vereinigt, zweimal mit je 20ml n-Hexan ausgeschüttelt und diese organische Phase zu dem Toluolextrakt (nach der Extraktion) gegeben. Die beschriebene Vorgehensweise dient der Miterfassung chlororganischer Substanzen, die eventuell in die salzsaure wäßrige Lösung übergegangen sind.

Zur Abtrennung der sauer reagierenden Chlorphenole schüttelt man die Toluol/Hexan-Mischung zweimal mit je zehn Millilitern einer 0,1M K₂CO₃-Lösung aus. Dabei gehen die Phenole als Phenolate in die wäßrige alkalische Phase über. Die alkalische Wäsche entfernt außerdem zuverlässig den durch die Extraktion der salzsauren Aufschlußlösung mit Hexan in die organische Phase eingetragenen Chlorwasserstoff.

Die Extrakte werden bis auf etwa einen Milliliter einrotiert und auf eine gemischte SiO₂-H₂SO₄-Säule gegeben. Diese besitzt die Abmessungen 320mm × 15mm und wird trocken gefüllt mit 10g Na₂SO₄, 20g SiO₂-H₂SO₄ (44g = 24ml H₂SO₄ auf 56g SiO₂) und 10g SiO₂ (in Durchflußrichtung). Diese Säule spült man mit 200ml n-Hexan und eluiert mit ebensoviel n-Hexan. Dieser Schritt trennt oxidierbare organische Verunreinigungen aus der Probe ab. Es sind dies z.B. aromatische Verbindungen mit aliphatischer Seitenkette. Die Oxidation läuft meist bis zur entsprechenden Carbonsäure, die aufgrund ihrer Polarität mit n-Hexan nicht mehr von dem SiO₂ eluiert wird.

Das Eluat engt man auf etwa einen Milliliter ein und gibt es auf eine Al₂O₃-Säule (mit den Abmessungen 100mm × 20mm und einer Fritte G1). Sie wird trocken mit 10g Na₂SO₄ und 25g Al₂O₃ (in Durchflußrichtung) gefüllt. Anschließend läßt man 30ml

n-Hexan unter Vakuum auf die Säule stömen und spült mit 170ml n-Hexan unter Normaldruck nach.

Für die Eluation werden verschiedene Lösungsmittelgemische verwendet: im Falle der Chlorbenzole eine n-Hexan/Dichlormethan-Mischung von 95:5 (200ml) und für die PCDD und PCDF 200ml eines Gemisches mit der Zusammensetzung 1:1 oder auch Dichlormethan pur. Man zieht das Lösungsmittel bis auf ein Volumen von etwa einem Milliliter ab, füllt die Benzolproben in Probengläschen mit Glasinserts (target-vials) und bläst im Wasserbad das Lösungsmittel durch einen sanften Stickstoffstrom bis zu einem Endvolumen von etwa 150 μ l ab. Als Lösungsmittel dient das Toluol, welches noch immer als Rest in der Benzolfraktion vorhanden ist. Das auf die Schwefelsäuresäule aufgegebene Toluol (ein Milliliter) von der einrotierten Extraktionslösung läuft nämlich durch alle Schritte mit und gelangt so in die Polychlorbenzolfraktion.

In das Gläschen für die PCDD/PCDF-Fraktion legt man 10 μ l Tetradekan als Lösungsmittel und den Ausbeutestandard (1,2,3,4 Tetrachlordibenzo-p-dioxin) vor. Die auf rund einen Milliliter eingeeengte Probe bläst man bis auf das Volumen des Tetradekans ein. Der Ausbeutestandard stellt später bei der Auswertung die 100-%-Marke dar, auf die der eingesetzte interne Standard bezogen wird. So ist eine Quantifizierung der Verluste an internem Standard und damit auch an Probenmolekülen durch die Aufarbeitungsschritte möglich.

Die mit der Na₂CO₃-Wäsche abgetrennten Phenole werden durch Zugabe von einem Milliliter Acetanhydrid zur wäßrigen Lösung und durch heftiges Schütteln im Scheidetrichter (Vorsicht: starke CO₂-Entwicklung!) in die Essigsäureester überführt. Diese extrahiert man zweimal mit jeweils 10ml Dichlormethan, trocknet die organische Phase mit Na₂SO₄, engt auf etwa einen Milliliter ein und gibt diesen zur Reinigung auf eine SiO₂-Säule. Die wäßrige Phase verwirft man. Die Säule besitzt die Abmessungen 150mm \times 14mm und eine Fritte G1. Sie wird trocken mit 3g Na₂SO₄ und 5g SiO₂ (in Durchflußrichtung) gefüllt, mit 30ml Dichlormethan gespült und mit 30ml Dichlormethan eluiert. Das auf diese Weise gewonnene saubere Eluat engt man ein, gibt wenig Toluol hinzu und geht analog der Vorschrift für die Polychlorbenzole vor.

Zur Reinigung und Fraktionierung der Extrakte einiger Proben kommt eine computer-gesteuerte automatische Mitteldruckanlage (PARC: processor for automatic routine clean-up; Anlage zur automatischen routinemäßigen Probenreinigung) zum Einsatz. Die Apparatur arbeitet kontinuierlich. Die in Probeschleifen aufgegebenen Extrakte werden nacheinander mit n-Hexan auf SiO₂-H₂SO₄-Säulen (vgl. oben) gespült, durchlaufen diese zur Reinigung und gelangen danach direkt auf die Aluminiumoxid-Trennsäule. Dort bleiben sie aber wegen ihrer eigenen Polarität auf dem Aluminiumoxid adsorbiert und können mit dem n-Hexan nicht eluiert werden. Nachdem die vorgegebene Menge des n-Hexans durchgelaufen ist, eluiert die Anlage mit der n-Hexan/Methylenchlorid-Mischung von 95:5 die polychlorierten Benzole von der Aluminiumoxid-Säule. Die Dioxin/Furan-Fraktion wird anschließend mit reinem Dichlormethan von der Trennsäule gespült. Eine genaue Beschreibung der Methode findet sich bei Dettmer und Stieglitz⁵⁵.

4.3 Bestimmung der Einzelsubstanzen mittels HRGC-MSD

Nach der in Kapitel 4.2 beschriebenen Aufarbeitung der Proben werden diese routinemäßig mit hochauflösender Gaschromatographie-Massenspektrometrie mit massenselektivem Detektor (MSD) im selective ion mode (SIM; Detektion nur ausgewählter Ionenmassen) gemessen. Im SIM-mode scannt der Massendetektor nicht andauernd den gesamten Massenbereich durch, sondern springt innerhalb der vorgegebenen Zeitfenster lediglich auf einige ausgewählte charakteristische Massen. Diese Vorgehensweise vergrößert die Zeit, in welcher der Detektor eine bestimmte Massenspur verfolgen kann (etwa 50ms), und damit seine Empfindlichkeit für diese Masse. Sie liegt beim verwendeten Gerät zwischen 0,1-1ng absolut.

Als Kriterien zur Erkennung der Substanzen und ihrer Quantifizierung gelten die folgenden:

- Die unterschiedlichen Massenpeaks (M^{\oplus} , $M^{\oplus}+2$, $M^{\oplus}+4$ usw.) einer Verbindung müssen in den verschiedenen Massenfenstern Retentionszeiten aufweisen, die sich höchstens um zwei Sekunden unterscheiden dürfen.
- Das Isotopenverhältnis von ^{35}Cl zu ^{37}Cl des natürlich vorkommenden Chlors muß sich auch in den Flächenverhältnissen der entsprechenden Peaks (M^{\oplus} , $M^{\oplus}+2$, $M^{\oplus}+4$ usw.) widerspiegeln. Als Toleranz sollen dabei $\pm 10\%$ gelten. Die entscheidenden Massen der einzelnen Verbindungen faßt Tabelle 4.3-1 zusammen.

Tabelle 4.3-1: Massen der verschiedenen Chlorierungsstufen für die bestimmten Einzelkomponenten und die internen ^{13}C -Standards (iSt) mit relativen Intensitätsverhältnissen (rel. I-verh.); markiert sind die zur Charakterisierung herangezogenen Massen.

Cl-Atome	2			3			4			5			6				7				8			
	M	M+2	M+4	M+6	M	M+2	M+4	M+6	M	M+2	M+4	M+6												
rel. I-verh.	100	65	10	100	97	31	77	100	49	62	100	65	51	100	81	35	44	100	97	52	34	88	100	65
PCBz	146	148	150	180	182	184	214	216	218	248	250	252	282	284	286	288								
PCBz (iSt)	152	154	156	186	188	190	220	222	224	254	256	258	288	290	292	294								
PCPh	162	164	166	196	198	200	230	232	234	264	266	268												
PCPh (iSt)	168	170	172	202	204	206	236	238	240	270	272	274												
PCDD							320	322	324	354	356	358	388	390	392	394	422	424	426	428	456	458	460	462
PCDD (iSt)							332	334	336	366	368	370	400	402	404	406	434	436	438	440	468	470	472	474
PCDF							304	306	308	338	340	342	372	374	376	378	406	408	410	412	440	442	444	446

Die Auswertung erfolgt computerunterstützt. Zur Quantifizierung nach der Methode des internen Standards (iSt) dient die folgende Formel:

$$M_P = \frac{M_{iSt} \cdot F_P \cdot f_P}{F_{iSt} \cdot f_{iSt}}$$

Dabei gilt:	M_P	=	Menge der Probensubstanz
	M_{ist}	=	Menge des internen Standards
	F_P	=	Fläche des Probenpeaks
	F_{st}	=	Fläche des Standardpeaks
	f_P, f_{ist}	=	substanzspezifische Responsefaktoren

Die substanzspezifischen Responsefaktoren sind jedoch nur zur Auswertung der Furane nötig. Sie werden in regelmäßigen Abständen routinemäßig durch separate Messungen mit einem HRGC-AED (Gaschromatograph-Atomemissionsdetektor-Kopplung) ermittelt. Zur Berechnung der Gehalte an chlorierten Benzolen, Phenolen und Dioxinen sind die Responsefaktoren wegen der Verwendung von ^{13}C -markierten internen Standards für jede untersuchte Chlorierungsstufe nicht nötig.

Durch Vergleich der Peakflächen der internen ^{13}C -Standards mit denjenigen des Ausbeutestandards können die Verluste während der Aufarbeitung bestimmt werden. Der Ausbeutestandard zählt als 100%-Marke, weil er erst vor dem Abblasen der Probe im Probengläschen (letzter Schritt der Aufarbeitung) zugesetzt wird und deshalb keine Verluste mehr zu erwarten sind. Dieser Wert sollte nicht unter 80% liegen.

Zur Messung wurden folgende Geräte, Säulen und Temperaturprogramme sowie Standardsubstanzen verwendet:

Gaschromatograph:	HP 5890 Series II
Autosampler:	HP 7673 A
Massenspektrometer:	HP 5970 MSD (Quadrupol), Bereich 1-800 Masseneinheiten, Auflösung 1
Injektor:	Split-Splitless
Säule:	DB-5, 30m × 0,25mm ID, 0,2µm Filmdicke (als Vorsäule eine unbelegte, desaktivierte fused-silica-Säule, 1-5m)

Temperaturprogramme:

PCDD/F in Tetradekan:	200°C, 3min, 5K/min→300°C, 5min
PCBz/Ph in Toluol:	80°C, 2min, 5K/min→200°C, 20K/min→300°C, 5min

Standardsubstanzen (^{13}C):

PCBz:	aus zwei Mischungen (Promochem):
	EM-1724-A (Mono- bis Trichlorbenzol)
	EM-1725-A (Tetra- bis Hexachlorbenzol)
	je Substanz 240ng

PCPh: aus zwei Mischungen (Promochem):
EM-1726-A (Mono- bis Trichlorphenol)
EM-1727-A (Tetra- bis Pentachlorphenol)
je Substanz 240ng

PCDD: Einzelisomere (Promochem):

ED-900	(2,3,7,8-T4CDD)	[70,3ng]
ED-955	(1,2,3,7,8-P5CDD)	[74,5ng]
DE-966	(1,2,3,4,7,8-H6CDD)	[69,3ng]
ED-972	(1,2,3,4,6,7,8-H7CDD)	[73,8ng]
ED-981	(O8CDD)	[110,5ng]

4.4 Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Die „differential scanning calorimetry“ (auch dynamische Differenz-Kalorimetrie; DDK) ist ein Verfahren zur Analyse von Reaktions- bzw. Umwandlungsenthalpien eines Probenmaterials. Die Bestimmung erfolgt, indem man die zu analysierende Substanz in einem Ofen einem Temperaturprogramm unterwirft. Durch Vergleich der Proben-temperatur mit derjenigen eines inerten Referenzmaterials, welches sich gleichzeitig im Ofen befindet, lassen sich Temperaturunterschiede bestimmen. Sie sind ein Maß für die abgegebenen bzw. aufgenommenen Energiemengen.

Die Probe wird in einen Tiegel mit Deckel (beide aus Al_2O_3) eingewogen. Zur Messung steht sie zusammen mit einem leeren Referenztiegel (ebenfalls aus Al_2O_3 und mit Deckel) auf dem Meßkopf des DSC-Geräts. Dieser sogenannte Scheibenmeßkopf besteht aus zwei dünnen Scheiben einer Platin-Rhodium-Legierung, an deren Unterseite die Thermoelemente (Typ S: Pt-Rh) angebracht sind. Die Tiegel müssen genau plangeschliffene Böden haben, um einen guten Wärmeübergang zu den Scheiben zu gewährleisten. Durch Differenzschaltung der beiden Thermoelemente kann der Temperaturunterschied der beiden Scheiben und so auch der beiden Tiegel mit den darin befindlichen Proben- bzw. Referenzmaterialien ermittelt werden.

Wenn im Probenmaterial während des Temperaturprogramms keine chemische oder physikalische Umwandlung vor sich geht, entspricht die Temperatur des Probentiegels derjenigen des Referenztiegels. In diesem Fall ergibt sich eine Nulllinie. Weichen aber die beiden Temperaturen voneinander ab, erhält man eine von der Nulllinie verschiedene Meßkurve. Sie kann negative (\Rightarrow exotherme Reaktion) oder positive (\Rightarrow endotherme Reaktion) Peaks aufweisen. Die Fläche der Peaks läßt sich durch Bezug der Basislinie auf die Meßkurve integrieren.

Im folgenden seien noch einige für die Auswertung von DSC-Kurven wichtige Begriffe erläutert.

Als Nulllinie wird die Meßkurve bezeichnet, die man ohne Proben- oder Referenzmaterial in den Tiegel erhält. Sie wird bei gleichen Bedingungen (i.e. Tiegelart, Temperaturprogramm, Heizrate und Atmosphäre) wie die eigentlichen Messungen aufgezeichnet.

Die Basislinie verbindet einen Punkt vor dem Peak und einen Punkt nach dem Peak einer physikalischen oder chemischen Umwandlung ohne Änderung der Wärmekapazität.

Charakteristische Temperaturen sind Peaktemperatur, extrapolierte onset-Temperatur sowie Anfangs- und Endtemperatur eines Peaks.

Die Peaktemperatur charakterisiert die Temperatur am Peakmaximum bzw. am Peakminimum.

Extrapolierte onset-Temperatur nennt man die Temperatur, die der Schnittpunkt zweier Geraden bezeichnet. Es sind dies die Tangente der Basislinie vor der Reaktion und die Tangente des Wendepunktes des Peaks.

Sämtliche in dieser Arbeit analysierten Flugaschenproben wurden einer DSC-Messung unterzogen. Die bei den Untersuchungen verwendete Heizrate beträgt vier Kelvin pro Minute, als Atmosphäre dient synthetische Luft. Die Auswertung der DSC-Kurven erfolgt hinsichtlich der Peaktemperaturen, der extrapolierten onset-Temperaturen und der integrierten Wärmemengen. Letzteres geschieht durch Bezug auf eine Referenzkurve, die sich aus dem Vergleich einer Nullmessung (beide Tiegel leer) und einer Saphirmessung (ein mit einer Saphirscheibe gefüllter Referenztiegel gegen einen leeren Proben Tiegel) ergibt.

Abbildung 4.4-1 zeigt als Beispiel die DSC-Meßkurve für die extrahierte Flugasche, die als Ausgangsmaterial für die Ofenexperimente dient.

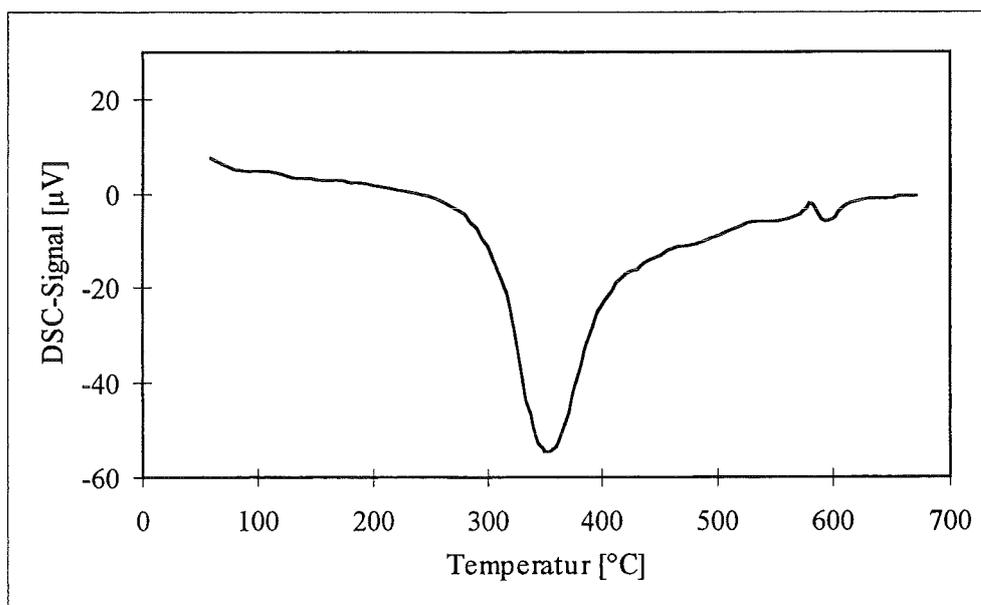


Abbildung 4.4-1: DSC-Signal [in μV] für die unbehandelte Ausgangsflugasche in Abhängigkeit von der Temperatur [in $^{\circ}\text{C}$]

Man erkennt einen großen negativen (=exothermen) Peak bei einer Peaktemperatur von 360°C . Seine Fläche entspricht einer Energie von -432J/g . Es schließt sich ein breiter, ebenfalls exothermer Peak an, den man als „tailing“ des ersten bezeichnen könnte. Er hat eine Peaktemperatur von 440°C und entspricht einer Energie von -156J/g . Diese beiden Signale stehen gemäß der übereinstimmenden Meinung einiger Autoren in direktem Zusammenhang mit der Kohlenstoffabbaureaktion auf der Flugasche. Die hohe Peaktemperatur des etwas kleineren exothermen Peaks bei 600°C (Energie: -20J/g) weist auf eine physikalische Umwandlung hin. Denkbar sind Matrixumwandlungen, wie z.B. Veränderungen der anor-

ganischen Bestandteile der Asche. Die extrapolierten onset-Temperaturen der Peaks betragen 300°C, 420°C und 590°C.

Die für die Bestimmungen verwendete Apparatur ist ein DSC-444 mit Controller 413 und Datenerfassungssystem 414 der Firma Netzsch. Die Steuerung und Auswertung erfolgt mit Hilfe eines PCs und der Software SW/DSC/511.54 + Cp. Die Messungen werden in einer Atmosphäre aus synthetischer Luft (Gasfluß 75ml/min) und mit einem Probenträger vom Typ E (NiCr-Konst.) ausgeführt. Die Heizrate beträgt stets 5K/min .

5 Ergebnisse und Diskussion

Mit der Flugasche der kommunalen Müllverbrennungsanlage Göppingen wurden nach ihrer Reinigung (vgl. Kapitel 3.1) thermische Experimente durchgeführt (vgl. Kapitel 3.4). Die Temperatur betrug bei diesen Versuchen 300°C. Als Reaktionsgase kamen synthetische Luft sowie synthetische Luft mit Beimischungen von 1600ppm Chlorwasserstoff bzw. 440ppm Schwefeldioxid zum Einsatz. Sämtliche Mischungen enthielten außerdem 150mg Wasserdampf pro Liter Gas. Die jeweils doppelt ausgeführten Experimente dauerten zwischen 30 Minuten und acht Stunden. Alle auf diese Weise behandelten Flugaschen wurden den verschiedenen Analysemethoden unterworfen, die Kapitel 4 beschreibt.

5.1 Organisch gebundenes Chlor in Flugaschen (ROX)

Einzelheiten zur analytischen Methode für die Bestimmung des ROX finden sich in Kapitel 4.1.1.

Abbildung 5.1-1 faßt die ROX-Ergebnisse für die unter Standardbedingungen (vgl. Kapitel 3.4) sowie für die unter HCl- und SO₂-Zusätzen behandelten Flugaschen graphisch zusammen (Tabellen siehe Anhang). Man erkennt einen Abfall der Werte bei allen drei Versuchsreihen. Von 868µg/g in der extrahierten Ausgangsflugasche sinken die Konzentrationen in Experimenten mit synthetischer Luft bis auf 348µg/g nach einer thermischen Behandlung von acht Stunden. Mit Beimischungen von HCl beträgt der Gehalt nach dieser Zeit noch 532µg/g, mit SO₂-Zusätzen 306µg/g. Die Punkte bei zwölf, 14 und 16 Stunden sind Resultate von stichprobenartigen Langzeitversuchen. Sie zeigen, daß unter Standardbedingungen und mit SO₂-Zusätzen bereits nach acht Stunden keine wesentliche Veränderung der ROX-Werte mehr eintritt. Im Gegensatz dazu fallen die Konzentrationen in Flugaschen, die unter Zusätzen von HCl behandelt werden, auch nach acht Stunden noch weiter ab.

Der Verlauf der Kurven veranschaulicht, daß sich die ROX-Mengen in Aschen aus Standardexperimenten und solchen mit SO₂-Beimischungen nicht unterscheiden. Die Aschen aus Versuchen mit HCl weisen höhere Gehalte an organisch gebundenem Chlor auf. Das kann bedeuten, daß unter diesen Bedingungen der auf der Flugasche zum Teil chloriert vorliegende Kohlenstoff langsamer abgebaut wird. Wenn aber die Kohlenstoffkonzentrationen auf den unterschiedlich behandelten Aschen nicht deutlich voneinander abweichen (vgl. Kapitel 5.4), dann muß neben dem Abbau des Kohlenstoffs eine verstärkte Chlorierung stattfinden. Ein möglicher Erklärungsansatz ist die Förderung der Chlorierungsreaktion durch die Anwesenheit von HCl als Chloridlieferanten für die De-Novo-Synthese. Damit tritt die Chlorierungsreaktion des Restkohlenstoffs bzw. bereits gebildeter Moleküle in Konkurrenz zu der reinen Abbaureaktion des Kohlenstoffs. Eine Klärung dieser Frage muß bis zu der Besprechung der Ergebnisse für den VOX-Gehalt,

der Kohlenstoffwerte und der Konzentrationen für PCBz, PCPh, PCDD und PCDF aufgeschoben werden (vgl. die Kapitel 5.2, 5.4 und 5.8).

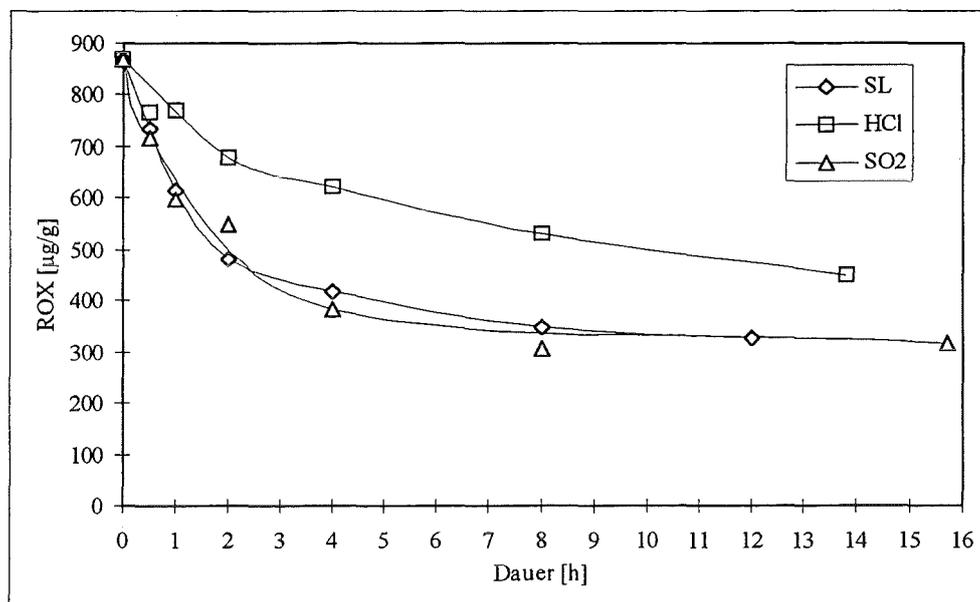


Abbildung 5.1-1: ROX-Werte der unter verschiedenen Bedingungen behandelten Flugaschen in Abhängigkeit von der Dauer der Experimente; dabei steht SL für Versuche mit synthetischer Luft, HCl für solche mit HCl-Zusätzen und SO₂ für diejenigen mit SO₂-Beimischung.

Ein Einfluß von SO₂ auf den Abbau des auf der Flugasche vorhandenen organisch gebundenen Chlors ist anhand der ROX-Ergebnisse somit nicht festzustellen. Gemäß der Theorie von Gullet⁴⁰⁻⁴³ sollte sich SO₂ negativ auf die katalytische Bildung von polychlorierten organischen Substanzen auswirken. Auch eine andere Arbeit⁵⁶ will zeigen, daß Beimischungen von SO₂ im Reaktionsgas von thermischen Versuchen die Ausbeute an chlorierten Verbindungen wie beispielsweise PCDD und PCDF verringern. Die Autoren schreiben diese Befunde einer negativen Wirkung von SO₂ auf die Katalysatoren zu. Dabei ist unklar, ob zugesetztes SO₂ bzw. daraus entstehende Schwefelverbindungen die Katalysatoren vergiften. Man kann auch an eine Beteiligung des Schwefeldioxids an Redoxreaktionen des Katalysators denken, die bei der Kohlenstoffoxidation und der De-Novo-Synthese ablaufen.

Aus den gefundenen ROX-Resultaten läßt sich jedoch eine Auswirkung irgendwelcher Art auf den Abbau oder die Neubildung chlorierter Substanzen nicht ableiten. Die Ergebnisse sprechen gegen die Reaktion von SO₂ als „Katalysatorgift“. Eine Vergiftung der für die De-Novo-Synthese wichtigen Katalysatoren müßte einen erkennbaren Einfluß auf die Entwicklung des Kohlenstoffabbaus und ebenso auf den Verlauf der ROX-Mengen haben. Die Kurven für ROX unter Standardbedingungen und für SO₂-Zusätze sind aber nicht zu unterscheiden. Deshalb kann man eine negative Wirkung von SO₂ anhand der ROX-Gehalte nicht nachweisen.

Weitergehende Aussagen über den Einfluß von SO_2 auf die Bildung von chlorierten Verbindungen erfordern die Kenntnis der übrigen Resultate für VOX, Kohlenstoff und PCBz, PCPh, PCDD, PCDF (vgl. die Kapitel 5.2, 5.4, 5.8).

Die ROX-Ergebnisse, die von einer hohen Anfangskonzentration ausgehen und danach abfallen, stehen im Einklang mit früher gefundenen und veröffentlichten Daten^{47,52}. Sie scheinen auf den ersten Blick der Theorie der De-Novo-Synthese zu widersprechen. Gemäß dieser These sollte man erwarten, daß die ROX-Werte ansteigen, da sich chlorierte Substanzen bei der thermischen Behandlung der Flugasche von neuem bilden.

Bei der für die thermischen Experimente verwendeten Asche handelt es sich um eine reale Flugasche aus einer Müllverbrennungsanlage. Im Gegensatz zu einer synthetischen Modellmischung besteht diese Asche nicht aus chemisch reinen und genau charakterisierten Ausgangsstoffen. Zwar hat sie vor ihrem Einsatz eine Extraktion durchlaufen, um von anwesenden chlororganischen Verbindungen befreit zu werden. Diese Reinigung konnte und sollte allerdings nicht den partikulären Kohlenstoff entfernen. Der sogenannte Restkohlenstoff auf der Flugasche weist offensichtlich einen beträchtlichen Anteil an organisch gebundenem Chlor auf. Das vorhandene Inventar wird nun in gleicher Weise abgebaut wie der Kohlenstoff selbst (vgl. Kapitel 5.4). Dabei entstehen kleine chlorierte Moleküle, die in Abhängigkeit von ihren Siedepunkten während der thermischen Behandlung von der Asche verdampfen. So ist es zu verstehen, daß die ROX-Menge im Verlauf der Reaktion sinkt.

Die Abnahme des Summenparameters ROX schließt andererseits nicht aus, daß sich neben dem Abbau des bereits vorliegenden organisch gebundenen Chlors dennoch Verbindungen gemäß der De-Novo-Synthese neu bilden. Außerdem ist eine Chlorierung bereits entstandener Moleküle nach einem Mechanismus analog dem der De-Novo-Synthese durchaus möglich.

Die Analysen von thermisch behandelten Modellsystemen (sogenannten synthetischen Mischungen) führen zu dem oben angesprochenen, gemäß der De-Novo-Synthese erwarteten Verlauf der ROX-Ergebnisse. Stieglitz et al.²⁷ finden einen Anstieg von einem relativ niedrigen Blindwert (um $100\mu\text{g/g}$) der Ausgangsmischung über $302\mu\text{g/g}$ nach 15 Minuten auf einen Gehalt von $519\mu\text{g/g}$ nach vier Stunden (vgl. Tabelle 5.1-1).

Modellmischungen bestehen aus einem inerten Material (z.B. Mg-Al-Silikat = Florisil), welchem Kohlenstoff in Form von Aktivkohle, KCl als dem anorganischen Chloridlieferranten und FeCl_3 und/oder CuCl_2 als Chlorierungskatalysatoren zugesetzt werden. Die Konzentrationen der neu gebildeten Komponenten wie auch des organisch gebundenen Chlors in der Mischung liegen in demselben Bereich wie diejenigen auf realen Flugaschen.

Tabelle 5.1-1: Aus der Literatur²⁷ entnommener Verlauf von TOX-Werten in einer synthetischen Modellmischung (Florisil, 7% Chlorid, 4% Aktivkohle, 0,4% Kupfer) bei der thermischen Behandlung (300°C) in synthetischer Luft; die dort verwendete Bezeichnung „TOX“ entspricht der Bezeichnung „ROX“ in dieser Arbeit.

Behandlungsdauer [h]	0,25	0,5	1	2	4
TOX [$\mu\text{g/g}$]	302	392	456	390	519

5.2 Organisch gebundenes Chlor in der Gasphase (VOX), offline und online

Die Messung des flüchtigen organisch gebundenen Chlors in der Gasphase kann offline (über diskontinuierliche Analyse nach Adsorptions-, Eluations- und Konzentrierungsschritten) oder online (über kontinuierliche, direkte Analyse durch Einleitung der Gase in eine Analysenapparatur) erfolgen. Einzelheiten zu den analytischen Methoden siehe Kapitel 4.1.2.

5.2.1 Offline-Versuche mit den verschiedenen Gasmischungen

Abbildung 5.2.1-1 zeigt die VOX-Ergebnisse für die unterschiedlichen Reaktionsgasmischungen graphisch (Tabellen siehe Anhang). Die Menge der chlororganischen Verbindungen in der Gasphase wächst in Standardexperimenten steil bis auf $137\mu\text{g/g}$ nach zwei Stunden an. Zwischen zwei und acht Stunden verläuft der weitere Anstieg linear bis auf $190\mu\text{g/g}$ nach acht Stunden. Bei thermischer Behandlung unter HCl-Zusatz geht der Gehalt zunächst bis $127\mu\text{g/g}$ nach einer Stunde schneller in die Höhe und bewegt sich dann kontinuierlich bis auf $246\mu\text{g/g}$ nach acht Stunden.

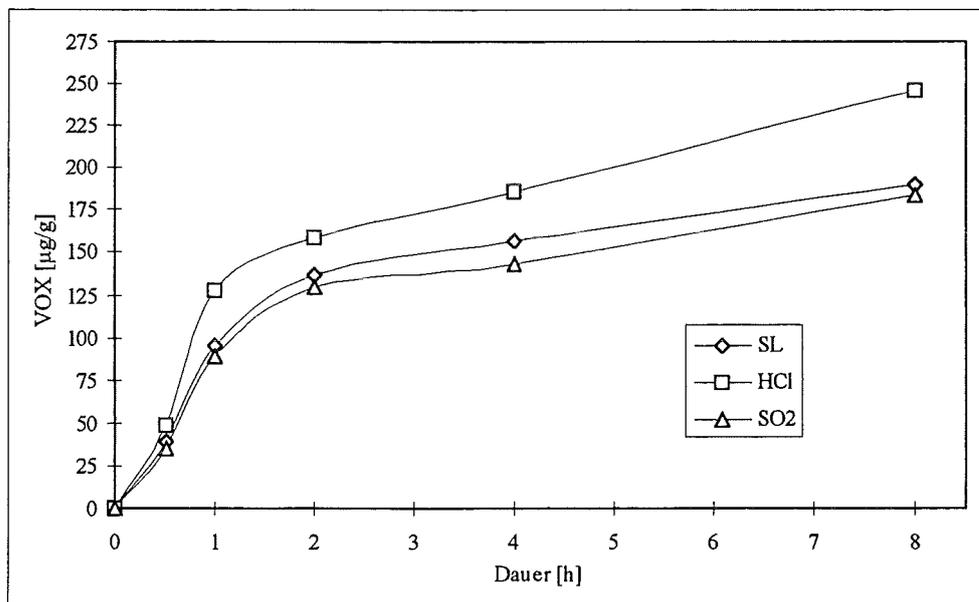


Abbildung 5.2.1-1: VOX-Werte der unter verschiedenen Bedingungen behandelten Flugaschen in Abhängigkeit von der Dauer der Versuche; dabei steht SL für Experimente mit synthetischer Luft, HCl für solche mit HCl-Zusätzen und SO₂ für diejenigen mit SO₂-Beimischung.

Auch für SO₂-Beimischungen weisen die Resultate einen steilen Zuwachs bis auf 130 µg/g nach zwei Stunden aus. Zwischen zwei und acht Stunden entwickeln sie sich linear weiter bis auf 184 µg/g nach acht Stunden Versuchsdauer. Die Konzentrationen unterscheiden sich nicht von denjenigen der unter Standardbedingungen behandelten Proben.

Diese Befunde sind leicht zu erklären. Da sich am Anfang der Behandlung flüchtige chlororganische Substanzen bilden und diese anschließend verdampfen, muß ihre Summe in der Gasphase zunächst ständig anwachsen. Wenn dann mit zunehmender Dauer der Experimente die Bildungsgeschwindigkeit nachläßt, sollte die Gesamtkonzentration einem Endgehalt zustreben. Aufgrund der ROX-Resultate könnte man erwarten, daß nach acht Stunden die Reaktion größtenteils abgeschlossen ist und sich die VOX-Kurve bereits asymptotisch einem Grenzwert nähert. Dieser ist aber nach acht Stunden nicht abzusehen. Das bestätigt die Tatsache, daß besonders die höher chlorierten (und damit schwerer flüchtigen) Moleküle mehr Zeit benötigen, um den Weg zum XAD-Röhrchen (vgl. Kapitel 3.2) zurückzulegen. So erklärt sich die steigende Tendenz selbst nach acht Stunden.

In Experimenten mit Beimischungen von HCl wachsen die VOX-Mengen schneller als in den Vergleichsversuchen. Daraus läßt sich eine bevorzugte Bildung chlorierter Verbindungen ableiten. Bei längerer Dauer laufen die Kurven zunehmend auseinander. Eine Erklärung dafür bietet eventuell die Entstehung von hochchlorierten Substanzen. Aufgrund ihres niedrigen Dampfdrucks brauchen sie mehr Zeit, um die Anordnung zu durchwandern. Ihre Detektion findet daher erst zu einem späteren Zeitpunkt statt, was der schnellere Anstieg zwischen vier und acht Stunden veranschaulicht. Zusätze von SO₂ hingegen haben einen derart geringen Einfluß auf die Konzentration des VOX in der Gasphase, daß sich die Kurve nicht von derjenigen für Standardbedingungen unterscheiden läßt.

5.2.2 Online-Versuche mit den verschiedenen Gasmischungen

Die online-VOX-Ergebnisse verdeutlicht Abbildung 5.2.2-1 graphisch (Tabellen siehe Anhang). Die Werte steigen unter Standardbedingungen auf rund 200 µg/g nach elf Stunden thermischer Behandlung. Für Beimischungen von HCl beträgt der Gehalt 250 µg/g, für SO₂ rund 190 µg/g (beide nach elf Stunden).

Der Verlauf für Standardbedingungen zeigt den erwarteten Anstieg mit asymptotischer Annäherung an einen Grenzwert. Nach drei bis vier Stunden flacht die Kurve sichtlich ab, und die Endkonzentration ist nach acht Stunden schon nahezu erreicht. Der Kurvenverlauf hängt zum einen von der Bildungsgeschwindigkeit der chlororganischen Verbindungen ab. Zum anderen wird er aber auch ganz erheblich von der Migrationsgeschwindigkeit der Substanzen durch die Apparatur bestimmt. Erst nach etwa einer Stunde beginnt der Anstieg, und die Hauptmenge der chlorierten Moleküle wird innerhalb der ersten vier Stunden der Experimente detektiert.

Die Kurve für die Versuche mit HCl-Zusätzen steigt zuerst nicht so steil an wie die Vergleichskurve unter Standardbedingungen. Sie erreicht jedoch auch nach elf Stunden noch keinen Grenzwert, sondern wächst weiter an. Diese anhaltende Zunahme weist entweder auf eine verlängerte Reaktionsdauer hin oder auf eine größere Menge an gebildeten Substanzen, die über größere Zeiträume verdampfen. Das bedeutet die bevorzugte Entstehung höher chlorierter Verbindungen und damit einen positiven Einfluß des Chlorwasserstoffs auf die Bildung chlororganischer Moleküle.

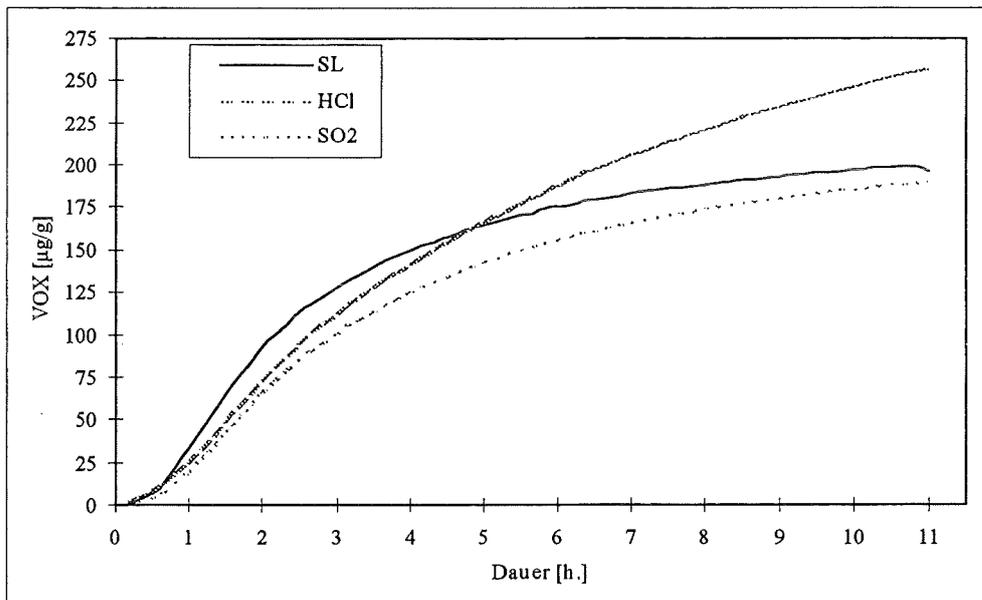


Abbildung 5.2.2-1: VOX-Werte der unter Standardbedingungen und Beimischung von HCl bzw. SO_2 behandelten Flugaschen in Abhängigkeit von der Dauer der Experimente (in Stunden); die durchgezogene Linie kennzeichnet die Mengen bei Standardbedingungen, die gestrichelte Linie die Resultate bei Zusatz von HCl und die gepunktete Linie die Ergebnisse für SO_2 -Beimischungen.

Die Resultate aus Versuchen mit SO_2 -Zusätzen liegen auf einer Kurve, die flacher ansteigt und ebenfalls selbst nach elf Stunden noch keinen Grenzwert erreicht. Die Gehalte verlaufen niedriger als solche aus Experimenten unter Standardbedingungen und solchen mit HCl-Zusätzen. Allerdings steigt die Kurve länger an. Als Erklärung kann eine langsamere Reaktionsgeschwindigkeit oder die Bildung höher chlorierter Moleküle angeführt werden. Die höher chlorierten Substanzen verdampfen aufgrund ihres geringeren Dampfdrucks langsamer, und damit verlängert sich die Zeit, welche sie zum Durchwandern der Apparatur benötigen. Darauf wird in den folgenden Kapiteln näher eingegangen.

Alle drei Kurven steigen langsamer an als die Kurven, welche die Ergebnisse der offline-Versuche beschreiben. Das unterstreicht die oben angesprochene gesteigerte Migrationsdauer der gebildeten Substanzen. Durch den apparativen Aufbau der online-Verbindung (Waschflasche und beheizte Gasleitung, vgl. die Kapitel 3.2 und 4.1.2) vergrößert sich der Weg, den die chlororganischen Verbindungen bis zur Detektion zurücklegen müssen. Bereits bei den Überprüfungen der Wiederfindungsraten in Kapitel 4.1.2 hatte sich außerdem ergeben, daß die relativ leichtflüchtigen Di- und Tetrachlorbenzole eine bzw. zwei Stunden benötigen, um zur Detektion zu gelangen.

5.3 Gesamtgehalt des organisch gebundenen Chlors in Flugaschen (TOX)

Als TOX (total organic halogen) wird die Gesamtmenge an organisch gebundenem Chlor bezeichnet. Der Wert ergibt sich rechnerisch durch Addition der Resultate für ROX und offline-VOX (vgl. die Kapitel 5.1 und 5.2).

Abbildung 5.3-1 stellt die TOX-Ergebnisse graphisch dar (Tabellen siehe Anhang). Die TOX-Konzentrationen für die Aschen aus Standardversuchen verringern sich von $868\mu\text{g/g}$ für die Ausgangsflugasche auf einen Gehalt von $621\mu\text{g/g}$ nach zwei Stunden. Im weiteren Verlauf fallen die Werte bis zu $538\mu\text{g/g}$ nach acht Stunden ab. Der TOX-Verlauf für die mit HCl-Beimischungen behandelten Aschen weist ebenfalls eine abnehmende Tendenz auf. Allerdings ist diese hier weit weniger ausgeprägt als bei den Vergleichskurven. Nach acht Stunden beträgt die Menge noch $778\mu\text{g/g}$ und unterscheidet sich damit wesentlich von dem bei Standardbedingungen gefundenen Wert.

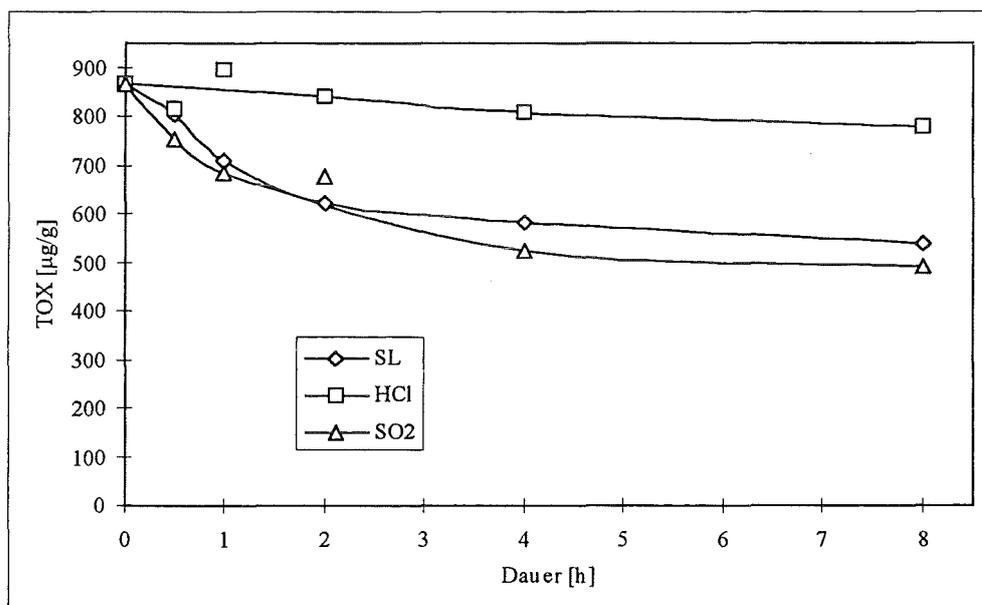


Abbildung 5.3-1: TOX-Werte der unter verschiedenen Bedingungen behandelten Flugaschen in Abhängigkeit von der Dauer der thermischen Experimente (in Stunden)

Auch bei den unter Zusatz von SO_2 behandelten Flugaschen findet sich ein Abfall des TOX. Der Gehalt sinkt auf $683\mu\text{g/g}$ nach einer Stunde ab und liegt nach acht Stunden bei $490\mu\text{g/g}$. Die Kurve ist derjenigen für die Standardbedingungen sehr ähnlich, die Abweichungen liegen innerhalb der Fehlergrenzen.

Eigentlich sollte die TOX-Konzentration während der thermischen Behandlung gemäß der Theorie der De-Novo-Synthese durch die Neubildung von Organochlorverbindungen zunehmen. Analog zu den ROX-Resultaten findet aber eine Verringerung der Gesamtmenge an organisch gebundenem Chlor statt. Diese Abnahme läßt sich - wie auch schon beim ROX (vgl. Kapitel 5.1) - nur durch den Abbau des bereits chlorierten Kohlenstoffgerüsts erklären. Ein Teil des organisch gebundenen Chlors muß bei dieser Oxidation des Kohlenstoffs freilich in eine der Messung nicht zugängliche Form des Chlors umgewandelt werden. Sonst sollte die Zunahme des VOX den Rückgang des ROX kompensieren. Denkbar ist ein Nichterfassen von kleinen chlorhaltigen Molekülen bei der Adsorption der Substanzen aus der Gasphase. Auch ein Verlust dieser sehr flüchtigen Chlorkohlenwasserstoffe bei der anschließenden Aufarbeitung der XAD-Harze kann erwogen werden. Ebenso erscheint eine Mineralisierung zu anorganischem Chlorid einleuchtend.

Der Befund für die mit HCl-Zusatz behandelten Aschen legt die unter diesen Bedingungen größere Rolle der De-Novo-Synthese gegenüber dem oxidativen Abbau des teilweise chlorierten Kohlenstoffs nahe. Allein in diesen Versuchen hält sich der TOX-Gehalt auf einem in erster Näherung konstanten Niveau. Allerdings ist eine Aussage darüber, ob durch den Zusatz von HCl der Kohlenstoff langsamer abgebaut oder schneller chloriert wird, nicht möglich. Eine Antwort auf diese Frage wird sich nach Kenntnis der Kohlenstoffkonzentrationen und der Chlorierungsgrade des Kohlenstoffs auf den einzelnen Aschen ergeben (vgl. die Kapitel 5.5).

Verglichen mit den Ergebnissen aus Experimenten mit synthetischer Luft, läßt sich kein Einfluß von SO₂ auf den Summenparameter TOX feststellen. Die Werte liegen nicht eindeutig niedriger als in den Versuchen unter Standardbedingungen. Das schließt eine negative Auswirkung des SO₂ auf die bei den Abbau- und Bildungsreaktionen beteiligten Katalysatoren aus.

5.4 Kohlenstoffgehalt in Flugaschen

Abbildung 5.4-1 zeigt eine graphische Darstellung der Kohlenstoffgehalte der Flugaschen im Verlauf der thermischen Behandlung (Tabellen siehe Anhang). Die Konzentrationen des Kohlenstoffs auf der Flugasche fallen im Verlauf der thermischen Behandlung exponentiell ab. Von 4,5% für die extrahierte Ausgangsasche sinken die Mengen für Aschen aus Standardversuchen bis auf 1,4% nach acht Stunden ab. Derselbe Wert findet sich nach acht Stunden auch auf den Flugaschen, die mit HCl-Zusätzen behandelt werden. Der Gehalt auf Aschen aus Experimenten mit SO₂-Beimischungen reduziert sich bis auf 1,6% nach acht Stunden.

Die Kurven liegen in der Anfangs- und der Endphase der thermischen Behandlung sehr nahe beieinander. Selbst im Bereich zwischen zwei und fünf Stunden, in dem die Mengen stärker differieren, sind die Unterschiede statistisch nicht signifikant (die Abweichungen bewegen sich in der Größenordnung der Standardabweichungen der Mittelwerte). Die Punkte bei zwölf, 14 und 16 Stunden stammen wieder von Aschen aus stichprobenartigen Langzeitversuchen und liegen bei 1,2% (Standardbedingungen) und 1,5% (HCl- und SO₂-Zusätze). Sie unterscheiden sich nicht bzw. nicht wesentlich von den Resultaten nach acht Stunden. Lediglich unter Standardbedingungen scheint der Kohlenstoffabbau noch minimal weiterzulaufen. Doch auch hier ist die Differenz zwischen den beiden Werten zu gering, um eine definitive Aussage zuzulassen.

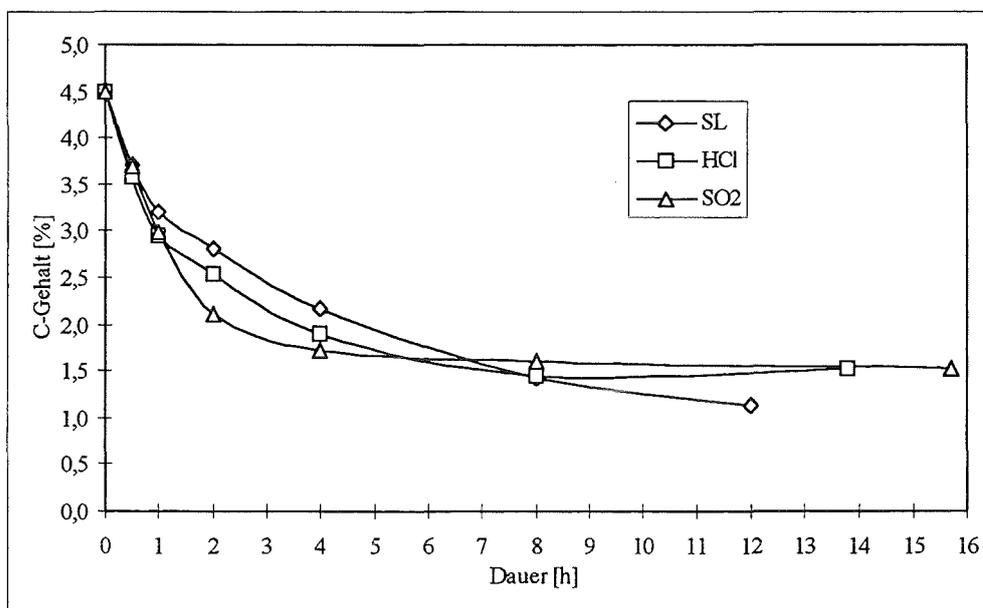


Abbildung 5.4-1: Kohlenstoffgehalt der unter verschiedenen Bedingungen behandelten Flugaschen in Abhängigkeit von der Dauer der thermischen Experimente (in Stunden)

Der exponentielle Abfall wird bereits in früheren Arbeiten^{20,21} erläutert. Dort deutet man den Abbau des Kohlenstoffs als Reaktion formal erster Ordnung. Auch eine Kombination zweier unterschiedlich schneller Reaktionen - beide formal erster Ordnung - wird diskutiert^{37,47,52}. Auf diese Weise läßt sich der Konzentrationsverlauf gerade bei langen Reaktionszeiten noch besser beschreiben. Daneben bestätigen die Resultate die Interpretation, daß eine längere (mehr als acht Stunden) thermische Behandlung der Flugasche die Kohlenstoffmenge nicht mehr entscheidend verringert.

Der Restkohlenstoffgehalt nach der thermischen Behandlung ist also neben der Dauer des Experiments ganz wesentlich von der Temperatur abhängig. Diese Feststellung kann auf einen strukturellen Unterschied dieses Kohlenstoffanteils gegenüber dem unter diesen Bedingungen abgebauten Kohlenstoff hinweisen. Denkbar ist ein höherer Chlorierungsgrad des verbleibenden Kohlenstoffs. Dadurch verschiebt sich die zu seiner Oxidation nötige Temperatur weiter nach oben. Denselben Effekt hat auch eine Graphitisierung des Kohlenstoffs während der Behandlung. Das bietet einen anderen Erklärungsansatz für das Erreichen eines Grenzwertes. Aufschluß über die Entwicklung des Chlorierungsgrads des Kohlenstoffs auf der Flugasche im Verlauf der Versuche gibt Kapitel 5.5.

Man könnte die leichte Tendenz des Kohlenstoffs, sich bei HCl- und SO₂-Zusätzen früher der Endkonzentration zu nähern, als Hinweis auf eine unter diesen Bedingungen begünstigte Chlorierungsreaktion betrachten. Dann müßte aber der ROX-Gehalt auch höher sein als unter Standardbedingungen. Das ist allerdings nur in Experimenten mit HCl-Zusatz der Fall. Hier kann der sich ergebende Endwert des Kohlenstoffs auf eine Chlorierung und damit Inaktivierung des Restkohlenstoffs zurückgeführt werden.

Es bleibt festzuhalten, daß HCl- und SO₂-Zusätze keinen Einfluß auf die Restmenge des Kohlenstoffs auf der Asche nehmen. Lediglich ein leichter Trend zu einer höheren Reaktionsgeschwindigkeit läßt sich ableiten.

5.5 Chlorierungsgrad des Kohlenstoffs auf der Flugasche

Aus den Ergebnissen für den Gehalt des Kohlenstoffs und des organisch gebundenen Chlors läßt sich der Chlorierungsgrad des Kohlenstoffs auf der Flugasche bestimmen. Dazu werden die Konzentrationen von Kohlenstoff und Chlor in molare Größen (mmol/g) umgewandelt und aus diesen Werten der Quotient von Chlor zu Kohlenstoff berechnet. Die folgenden Zahlen geben also das Verhältnis des organisch gebundenen Chlors zum organischen Kohlenstoff an.

5.5.1 Versuche mit synthetischer Luft

Abbildung 5.5.1-1 stellt die errechneten Chlorierungsgrade graphisch dar (Tabellen siehe Anhang). Man erkennt einen relativ konstanten Verlauf der Werte, beginnend bei einem Verhältnis des Chlors zum Kohlenstoff von $6,53 \cdot 10^{-3}$ für die Ausgangsflugasche. Die Resultate schwanken leicht zwischen $5,84 \cdot 10^{-3}$ nach zwei Stunden und $8,43 \cdot 10^{-3}$ nach acht Stunden. Diese Schwankungen sind aber wegen der nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz ermittelten Ungenauigkeiten statistisch nicht signifikant (sie liegen in derselben Größenordnung wie die Standardabweichungen).

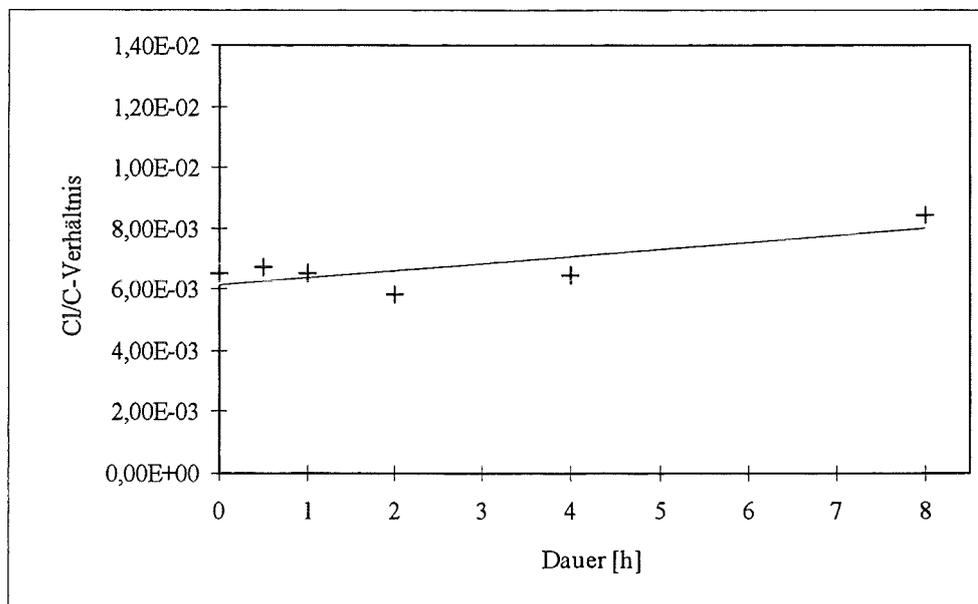


Abbildung 5.5.1-1: Chlorierungsgrad des Kohlenstoffs (Chlor-zu-Kohlenstoffverhältnis) auf den unter Standardbedingungen behandelten Flugaschen in Abhängigkeit von der Dauer der thermischen Behandlung (in Stunden)

Die in den Kapiteln 5.1 und 5.4 erhaltenen Resultate zeigen, daß bei der thermischen Behandlung von Flugaschen unter Standardbedingungen das organisch gebundene Chlor und der Kohlenstoff bis auf einen mehr oder weniger klaren Restwert abgebaut werden. Der Chlorierungsgrad des Kohlenstoffs ändert sich dabei aber nicht. Man geht davon aus, daß beim Kohlenstoffabbau zunächst Kohlenstoff-Sauerstoffbindungen angegriffen und diese Oberflächenoxide dann im wesentlichen zu CO_2 und Spuren von CO abgebrannt werden. In einer Nebenreaktion dieser Kohlenstoffoxidation bilden sich auch chlororganische Substanzen. Diese Stoffe verdampfen anschließend größtenteils von der Flugasche und entfernen damit auch das in ihnen enthaltene organisch gebundene Chlor. Trotzdem bleibt der Chlorierungsgrad des noch vorhandenen Restkohlenstoffs gleich. Folglich muß neben der Abbaureaktion des chlorierten Kohlenstoffs und der damit verbundenen Bildung chlororganischer Substanzen auch eine Chlorierung des Restkohlenstoffs vor sich gehen.

In Kapitel 5.4 wird die These aufgestellt, daß das Erreichen einer temperaturabhängigen Endkonzentration des Restkohlenstoffs möglicherweise auf seine Chlorierung und die dadurch hervorgerufene höhere Oxidationstemperatur zurückzuführen ist. Eine Erhöhung des Chlorierungsgrades des Kohlenstoffs kann jedoch nicht bewiesen werden. Zwar scheinen die Werte nach acht Stunden leicht anzusteigen, dieser Befund ist aber - wie oben schon erwähnt - nicht signifikant.

Eine andere Erklärung für die Restkonzentration des Kohlenstoffs, die bei gleicher Temperatur auch in längeren Experimenten nicht mehr weiter verringert werden kann, wäre die Graphitisierung des Kohlenstoffs. Wenn nach einer gewissen Dauer der thermischen Behandlung die reaktiven Zentren am Kohlenstoffgerüst abgebaut sind und dadurch die verbleibende Struktur zunehmend graphitähnlicher wird, läßt sich dieser Kohlenstoff bei gleicher Temperatur nicht mehr abbauen.

5.5.2 Versuche mit Beimischung von 1600ppm HCl

Abbildung 5.5.2-1 veranschaulicht die berechneten Chlorierungsgrade graphisch (Tabellen siehe Anhang).

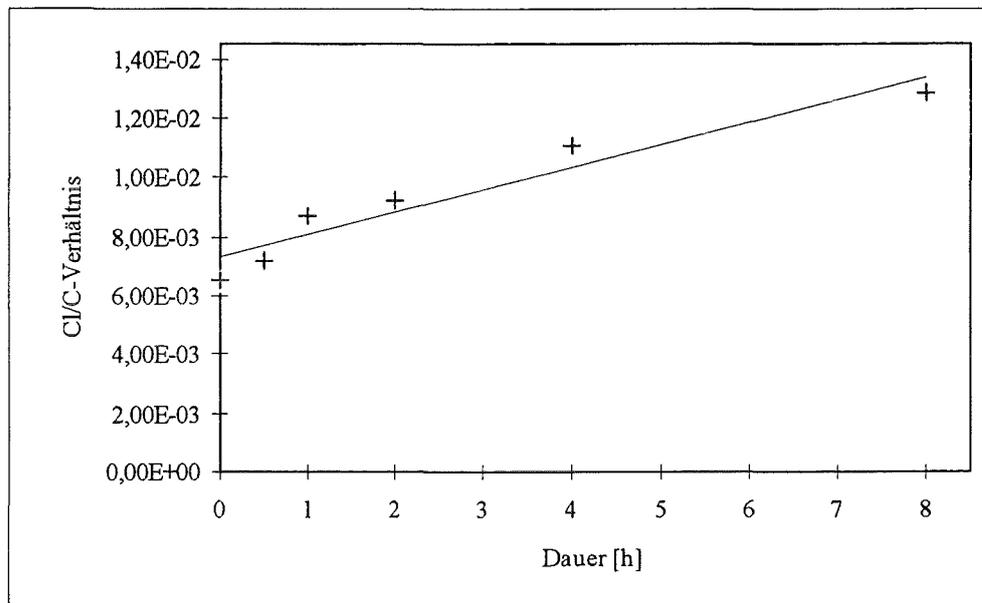


Abbildung 5.5.2-1: Chlorierungsgrad des Kohlenstoffs (Chlor-zu-Kohlenstoffverhältnis) auf den unter Beimischung von HCl behandelten Flugaschen in Abhängigkeit von der Dauer der thermischen Behandlung (in Stunden)

Beginnend bei einem Verhältnis des Chlors zum Kohlenstoff von $6,53 \cdot 10^{-3}$ für die Ausgangsflugasche, steigen die Werte bei der thermischen Behandlung an. Das Verhältnis wächst bis auf $1,29 \cdot 10^{-2}$ für die acht Stunden lang behandelte Asche.

Angesichts der nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz ermittelten Ungenauigkeiten ist dieser Anstieg statistisch betrachtet nicht signifikant (siehe oben). Er kann allerdings als Trend gewertet werden. Er läßt erkennen, daß Zusätze von HCl einen positiven Einfluß auf die Chlorierungsreaktion des Kohlenstoffs auf Flugaschen während des oxidativen Abbaus haben. Diesen Schluß legen auch die Ergebnisse aus den nachfolgenden Kapiteln nahe. Besonders in Kapitel 5.8.2 fallen Tendenzen zu höher chlorierten Molekülen auf. Wenn nun HCl-Zusätze eine Chlorierung von bereits gebildeten Verbindungen bewirken, dann ist auch zu erwarten, daß der Kohlenstoff selbst ebenfalls in größerem Umfang chloriert wird.

5.5.3 Versuche mit Beimischung von 440ppm SO₂

In Abbildung 5.5.3-1 sind die berechneten Chlorierungsgrade graphisch dargestellt (Tabellen siehe Anhang). Die Werte verlaufen relativ konstant, ausgehend von einem Verhältnis des Chlors zum Kohlenstoff von $6,53 \cdot 10^{-3}$ für die Ausgangsflugasche. Die Resultate schwanken leicht zwischen $8,84 \cdot 10^{-3}$ nach zwei Stunden und $6,48 \cdot 10^{-3}$ nach acht Stunden. Diese Schwankungen sind allerdings statistisch nicht signifikant (siehe oben).

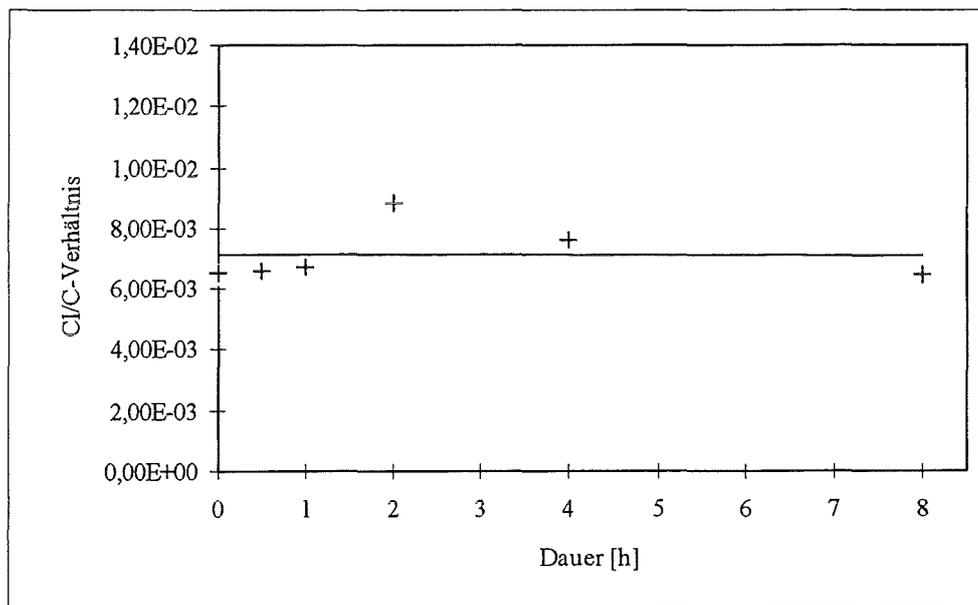


Abbildung 5.5.3-1: Chlorierungsgrad des Kohlenstoffs (Chlor-zu-Kohlenstoffverhältnis) auf den unter Beimischung von SO₂ behandelten Flugaschen in Abhängigkeit von der Dauer der thermischen Behandlung (in Stunden)

Bei der Interpretation der Resultate in den Kapiteln 5.8.3 und 5.9.3 wird die Vermutung geäußert, daß auch SO₂ einen positiven Einfluß auf die Bildung von chlorierten organischen Substanzen hat. Diese Vermutung kann anhand des Chlorierungsgrades des Kohlenstoffs auf Flugaschen nicht bestätigt werden. Im Gegensatz zu den Ergebnissen aus Experimenten mit synthetischer Luft und mit Zusätzen von HCl verlaufen die Werte hier auf einem konstanten Niveau.

5.6 Kinetische Betrachtungen des ROX-Abbaus

Die ROX-Resultate aus Kapitel 5.1 zeigen - ähnlich wie die Verläufe der Kohlenstoffgehalte aus Kapitel 5.4 - einen Abfall im Verlauf der thermischen Behandlung. Im Gegensatz zum Kohlenstoff ergibt sich aber bei den ROX-Konzentrationen nicht in jedem Fall ein klarer Endwert.

Die ROX-Werte sollen nun bezüglich der vorliegenden Reaktionsordnung überprüft werden. Die gleichen Untersuchungen stellt Kapitel 5.7 für die Kohlenstoffergebnisse vor. Allgemein liegt eine Reaktion erster Ordnung dann vor, wenn die Geschwindigkeit der Reaktion bei einer bestimmten Temperatur nur von der Konzentration des Edukts abhängt. Es gilt folgende Gleichung:

$$\ln C_t - \ln C_0 = -k \cdot t$$

Dabei ist C_t die Konzentration des Kohlenstoffs zur Zeit t und C_0 die zur Zeit $t = 0$. Die Beziehung macht deutlich, daß ein graphisches Auftragen der Differenz gegen die Zeit bei Vorliegen einer Ordnung von eins eine Gerade mit der Steigung $-k$ ergibt.

Allerdings müssen die Schlußfolgerungen aus kinetischen Untersuchungen der ROX-Ergebnisse mit Vorsicht gezogen werden. Mehrere Reaktionen bestimmen nämlich die gemessenen ROX-Mengen. Einerseits findet eine Zerlegung der makromolekularen Kohlenstoffstruktur in kleinere chlorhaltige Bruchstücke statt. Diese verdampfen und verringern damit die Konzentration an organisch gebundenem Chlor auf der Asche. Außerdem ist eine teilweise Mineralisierung von ROX zu anorganischem Chlorid anzunehmen. Gleichzeitig geht aber auch eine Neubildung von Chlor-Kohlenstoff-Bindungen durch die De-Novo-Synthese vor sich. Im Falle des Kohlenstoffs läuft dagegen nur eine Zerstörung ab. Die weiter unten gemachten Aussagen erfolgen in der vereinfachten Annahme, daß der makroskopisch gemessene Gehalt an ROX lediglich durch den Abbau des bereits auf der Flugasche vorhandenen Inventars bestimmt wird.

5.6.1 Versuche mit synthetischer Luft

Abbildung 5.6.1-1 stellt die kinetische Auswertung der ROX-Resultate auf den unter Standardbedingungen behandelten Flugaschen graphisch vor. Da die Werte eher eine Kurve beschreiben als eine Gerade, ist die Interpretation der Punkte durch eine einzige Gerade hier angesichts des Korrelationskoeffizienten R^2 von 0,8067 nicht sinnvoll. Die Anpassung durch zwei Regressionsgeraden liefert eine bessere Näherung. Die Gleichungen der beiden Regressionsgeraden lauten:

$$\begin{aligned} y_1 &= -0,2744 \cdot x - 0,0451, & R^2 &= 0,9888 \\ y_2 &= -0,0307 \cdot x - 0,6261, & R^2 &= 0,9176 \end{aligned}$$

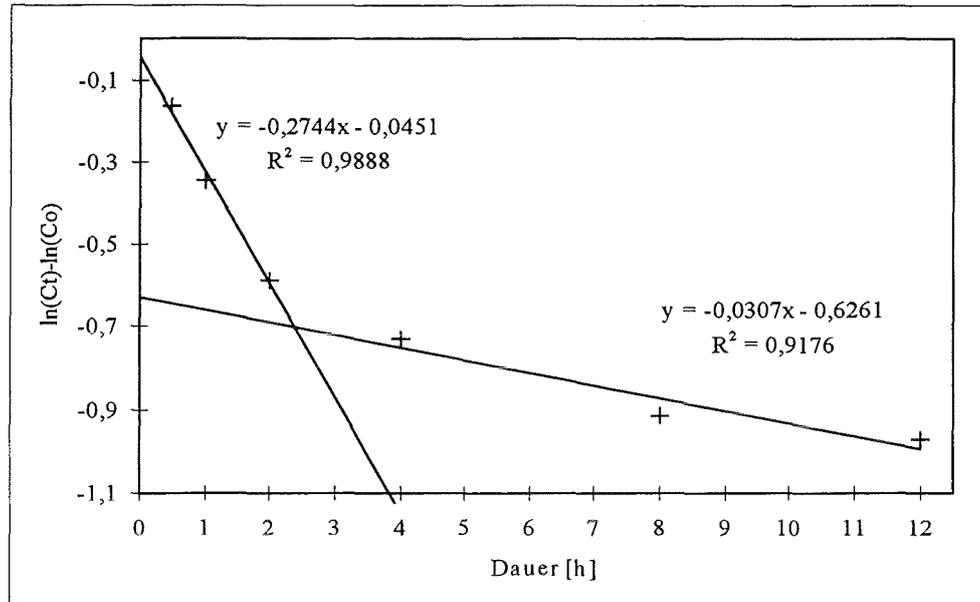


Abbildung 5.6.1-1: Kinetische Interpretation des ROX-Abbaus durch zwei Regressionsgeraden

Diese Art der Beschreibung legt zwei Reaktionen jeweils erster Ordnung zugrunde. Das bedeutet, daß zunächst ein schneller Abbau des organisch gebundenen Chlors stattfindet. Bei längerer Behandlungsdauer gewinnt nun eine langsamere Reaktion die Oberhand. Für die Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit sind mehrere Erklärungen möglich. Einmal kann die molekulare Umgebung des Katalysators an organisch gebundenem Chlor verarmen. Der Katalysator muß dann an eine Stelle diffundieren, an der noch organisch gebundenes Chlor vorhanden ist. Die Diffusion wird dabei zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Denkbar ist aber auch eine mit zunehmender Behandlungsdauer eintretende Vergiftung des Katalysators. Eine andere Interpretation setzt bei dem Kohlenstoff an. Beim oxidativen Abbau reagieren die aktiven Zentren (=Fehlstellen in der Graphitstruktur) als erste ab. Während der Versuche findet demnach eine Graphitisierung des Kohlenstoffs statt. Die chlorierte Kohlenstoffstruktur erfährt also eine fortschreitende Inertisierung. Für die weitere Zersetzung des Kohlenstoffgerüsts ist dann eine höhere Reaktionstemperatur notwendig.

5.6.2 Versuche mit Beimischung von 1600ppm HCl

Die kinetische Auswertung der ROX-Konzentrationen auf den unter Zusatz von HCl behandelten Flugaschen veranschaulicht Abbildung 5.6.2-1 graphisch. Hier erscheint die Interpretation mittels einer Geraden durchaus sinnvoll. Der Korrelationskoeffizient R^2 liegt bei 0,9630, die Geradengleichung lautet $y = -0,0405 \cdot x - 0,1304$.

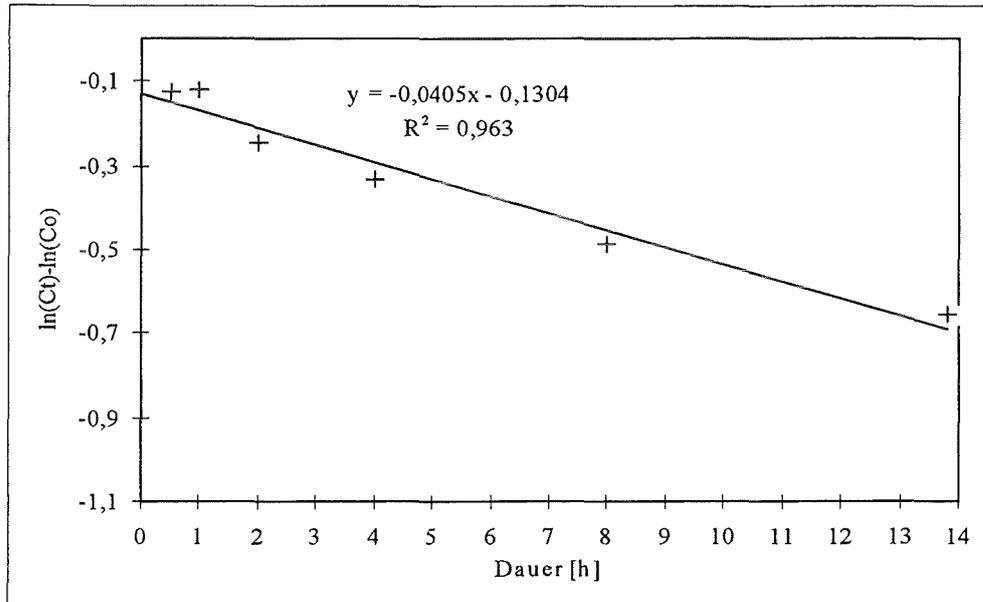


Abbildung 5.6.2-1: Kinetische Interpretation des ROX-Abbaus durch eine Regressionsgerade

Eine Anpassung durch zwei Geraden ergibt - gemessen an den Korrelationskoeffizienten - keinen Vorteil. Die Gleichungen der Geraden und ihre Korrelationskoeffizienten sind:

$$y_1 = -0,0861 \cdot x - 0,0626, \quad R^2 = 0,8671$$

$$y_2 = -0,0327 \cdot x - 0,2123, \quad R^2 = 0,9934$$

Eine Beschreibung der Werte durch eine einzige Gerade sagt aus, daß sich im Falle von HCl-Zusätzen die Reaktionsgeschwindigkeit nicht im selben Maße verringert wie in den Versuchen unter Standardbedingungen. Die Annahme einer zweiten, langsameren Reaktion liegt somit nicht nahe. Dafür sind einige Gründe möglich. Es kann sein, daß unter diesen Bedingungen die molekulare Umgebung der Katalysatoren nicht an organisch gebundenem Chlor verarmt. Das ließe sich durch eine verstärkte Chlorierung des Kohlenstoffs bei diesen Gegebenheiten erklären. Darauf weist auch der unter HCl-Beimischungen makroskopisch stark verlangsamte Abbau des organisch gebundenen Chlors hin (vgl. Kapitel 5.1). Eine weitere Interpretation wäre, daß die Mobilität und Aktivität der Katalysatoren bei Zusätzen von HCl größer sind oder zumindest keine negative Be-

einträchtigung erfahren. Schließlich deutet der in Kapitel 5.5.2 gezeigte Trend zum Anstieg des Chlorierungsgrades ebenfalls auf eine während der thermischen Behandlung zunehmende Chlorierung des Kohlenstoffgerüsts hin. Damit ist aber auch eine erhöhte Abbautemperatur verbunden, die zu einem verlangsamten Abbau führt.

Ein anderer Erklärungsansatz ist die gegenüber der reinen Abbaureaktion des ROX bevorzugte Chlorierungsreaktion in Experimenten mit HCl. Makroskopisch läßt sich daher nur eine kleine Verringerung der ROX-Mengen beobachten. Es finden sich außerdem mehr und höher chlorierte Substanzen als in Versuchen mit synthetischer Luft. Deswegen ergeben sich Werte, die auf einer Geraden liegen. Ihre Steigung ähnelt den Steigungen der Geraden, die in Experimenten mit synthetischer Luft und SO₂-Zusätzen die als diffusionskontrolliert bezeichnete zweite Reaktion beschreiben.

5.6.3 Versuche mit Beimischung von 440ppm SO₂

In Abbildung 5.6.3-1 ist die kinetische Auswertung der ROX-Gehalte auf den unter Zusatz von SO₂ behandelten Flugaschen graphisch dargestellt. Die Punkte liegen - wie bei Versuchen unter Standardbedingungen - nicht auf einer Geraden, was der Korrelationskoeffizient von 0,6877 belegt. Eine bessere Interpretation der Werte liefert die Beschreibung mit zwei Geraden.

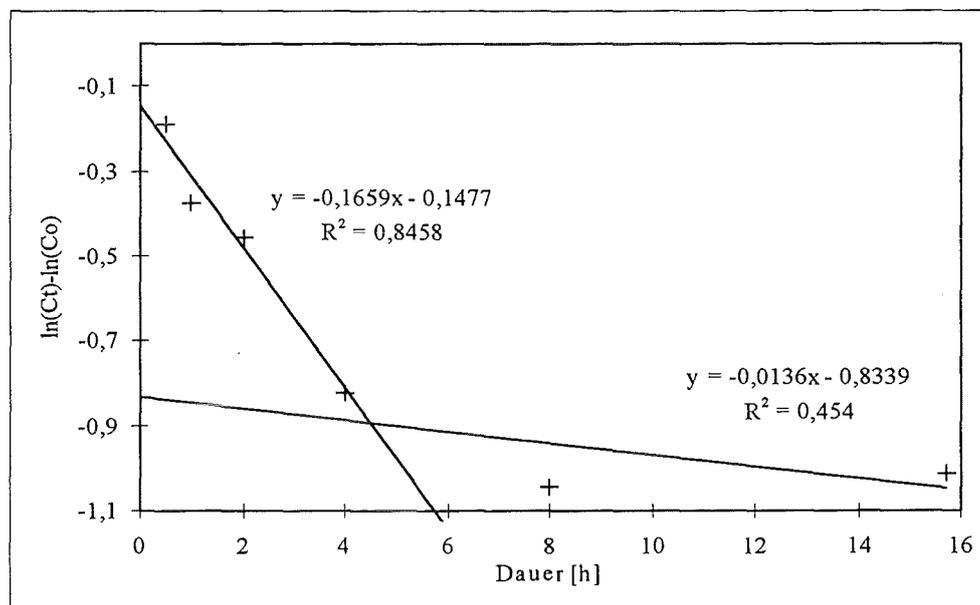


Abbildung 5.6.3-1: Kinetische Interpretation des ROX-Abbaus durch zwei Regressionsgeraden

Die Gleichungen und Korrelationskoeffizienten der Geraden lauten:

$$\begin{array}{ll} y_1 = -0,1659 \cdot x - 0,1477, & R^2 = 0,8458 \\ y_2 = -0,0136 \cdot x - 0,8339, & R^2 = 0,4540 \end{array}$$

Diese Darstellungsweise geht ebenfalls von zwei Reaktionen jeweils erster Ordnung aus. Eine solche Erklärung wurde bereits bei der Besprechung der Ergebnisse von Experimenten unter Standardbedingungen geboten. Das dort zur Erläuterung Gesagte gilt hier genauso.

5.7 Kinetische Betrachtungen des Kohlenstoffabbaus

Die Kurvenverläufe der Kohlenstoffkonzentrationen in Kapitel 5.4 zeigen, daß nach Behandlungszeiten zwischen vier und acht Stunden die Gehalte auf einem konstanten Niveau verharren. In jenem Kapitel findet sich auch eine Interpretation dieser nur noch von der Behandlungstemperatur abhängigen Endwerte. Im vorliegenden Kapitel wird nun geprüft, ob die Ergebnisse die Annahme einer Reaktion erster Ordnung für den Abbau des Kohlenstoffs auf der Flugasche stützen. Eine solche Erklärung geht nämlich aus mehreren Veröffentlichungen hervor^{20,21,27,37,52}.

Wie bereits in Kapitel 5.6 ausgeführt, gilt bei Vorliegen einer Reaktion erster Ordnung folgende Gleichung:

$$\ln C_t - \ln C_0 = -k \cdot t$$

Dabei ist C_t die Konzentration des Kohlenstoffs zur Zeit t und C_0 die zur Zeit $t = 0$. Weil aber nicht der gesamte anfangs auf der Asche vorhandene Kohlenstoff bei einer Temperatur von 300°C abgebaut werden kann, erscheint es sinnvoll, die jeweiligen Werte um diesen Endbetrag zu korrigieren. Daher verringern sich die einzelnen Konzentrationen um diesen konstanten Endwert. Die Formel lautet dann:

$$\ln (C_t - C_e) - \ln (C_0 - C_e) = -k \cdot t$$

C_e steht für die Endkonzentration des Kohlenstoffs nach der thermischen Behandlung.

In drei der oben genannten Publikationen^{27,37,52} vertreten die Verfasser außerdem die Annahme, daß die Gesamtreaktion aus zwei Teilreaktionen jeweils erster Ordnung zusammengesetzt sein könnte. Die erste Reaktion ist dabei für die schnelle Abnahme am Anfang der thermischen Experimente verantwortlich. Mit zunehmender Versuchsdauer sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit. Jetzt kommt eine andere, vermutlich diffusionskontrollierte Reaktion zum Tragen. Zwei Gründe lassen sich für diese Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit nennen. Zum einen kann der Kohlenstoff während des oxidativen Abbaus inertisiert werden (entweder durch Chlorierung oder zunehmende Graphitisierung). Zum anderen verarmt eventuell die molekulare Umgebung des Kohlenstoffs an wichtigen Reaktionspartnern wie dem Katalysator und/oder dem Chlorid. Beide Vorgänge resultieren in einer erhöhten Oxidationstemperatur, so daß der Kohlenstoff bei gleichbleibender Temperatur nicht weiter abgebaut werden kann.

5.7.1 Versuche mit synthetischer Luft

Abbildung 5.7.1-1 zeigt die kinetische Auswertung der Kohlenstoffgehalte auf den unter Standardbedingungen behandelten Flugaschen graphisch.

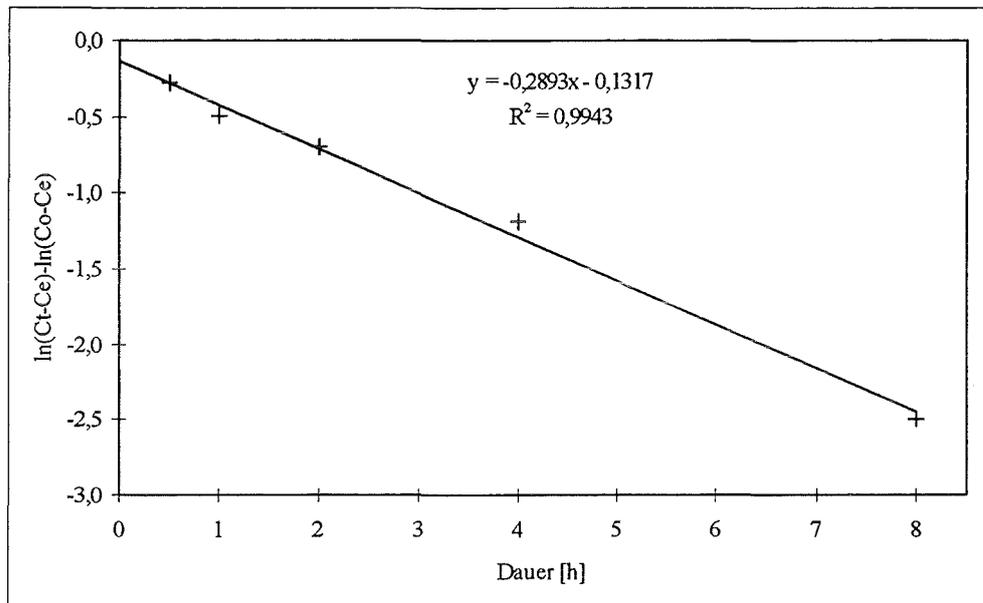


Abbildung 5.7.1-1: Kinetische Auswertung des Kohlenstoffabbaus durch eine Regressionsgerade

Die eingezeichnete Regressionsgerade hat die Gleichung $y = -0,2893 \cdot x - 0,1317$, einen Korrelationskoeffizienten R^2 von 0,9943. Sie beschreibt daher die Werte sehr gut. Das Resultat unterstützt die Annahme einer Reaktionsordnung von eins für die Kohlenstoffabbaureaktion.

Eine Auswertung anhand zweier Regressionsgeraden durch die ersten drei und die letzten drei Meßpunkte - wie in anderen Arbeiten beschreiben - ist ebenfalls möglich. Die Gleichungen der Geraden lauten in diesem Fall:

$$\begin{aligned} y_1 &= -0,2750 \cdot x - 0,1655, & R^2 &= 0,9587 \\ y_2 &= -0,3025 \cdot x - 0,0487, & R^2 &= 0,9956 \end{aligned}$$

Gemessen an den Korrelationskoeffizienten, führt diese Interpretation zu keiner wesentlichen Verbesserung der Anpassung. Allerdings sprechen die Werte auch nicht dagegen.

5.7.2 Versuche mit Beimischung von 1600ppm HCl

Die kinetische Auswertung der Kohlenstoffkonzentrationen auf den unter Zusatz von HCl behandelten Flugaschen verdeutlicht Abbildung 5.7.2-1 graphisch.

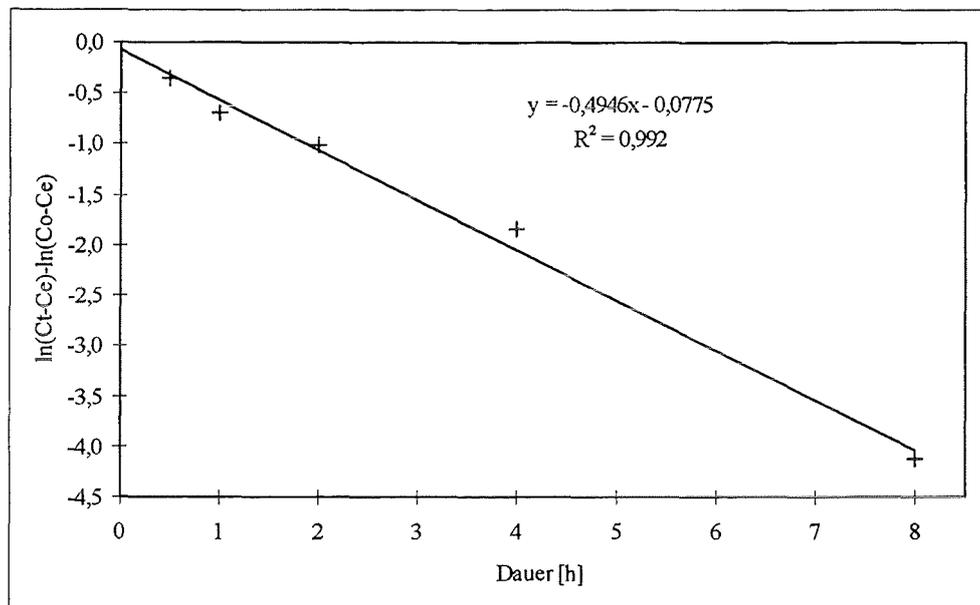


Abbildung 5.7.2-1: Kinetische Auswertung des Kohlenstoffabbaus (mit HCl) durch eine Regressionsgerade

Der Korrelationskoeffizient R^2 der skizzierten Geraden beträgt 0,9920, die Geradengleichung lautet $y = -0,4946 \cdot x - 0,0775$. Die Interpretation der Punkte durch eine Gerade ist damit durchaus sinnvoll. Das Ergebnis bestärkt die Vermutung, daß der Kohlenstoffabbau nach einer Reaktion erster Ordnung verläuft.

Die Anpassung verbessert sich nicht, wenn man zwei Geraden durch die ersten drei und die letzten drei Punkte legt. Die Geradengleichungen lauten dann:

$$y_1 = -0,4117 \cdot x - 0,2095, \quad R^2 = 0,9539$$

$$y_2 = -0,5282 \cdot x + 0,1344, \quad R^2 = 0,9952$$

Die Resultate legen ebenso keinen eindeutigen Schluß nahe, beide Möglichkeiten der Auswertung können in Betracht gezogen werden.

5.7.3 Versuche mit Beimischung von 440ppm SO₂

In Abbildung 5.7.3-1 ist die kinetische Auswertung der Kohlenstoffgehalte auf den unter Zusatz von SO₂ behandelten Flugaschen graphisch dargestellt.

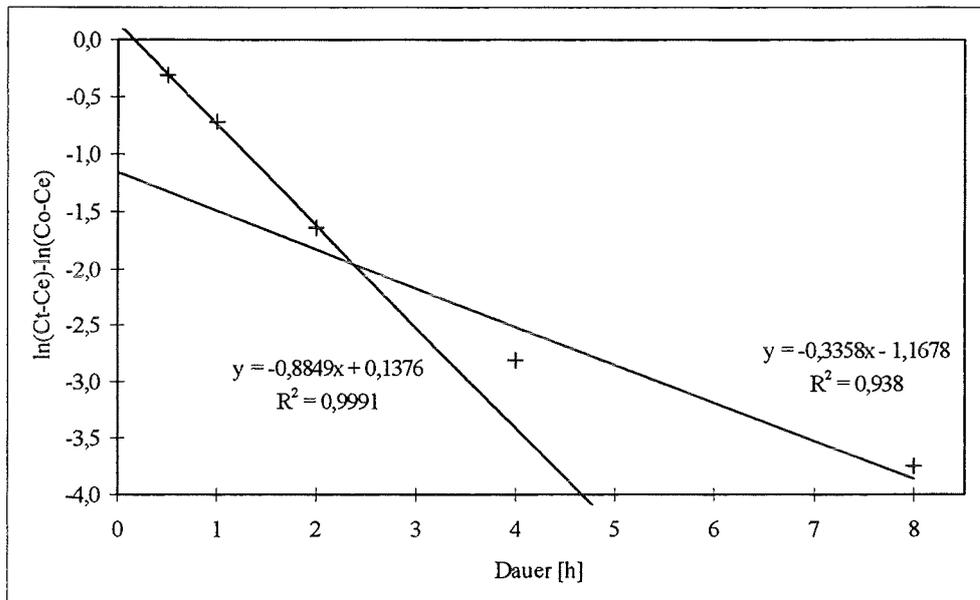


Abbildung 5.7.3-1: Kinetische Auswertung des Kohlenstoffabbaus (mit SO₂) durch zwei Regressionsgeraden

Die Interpretation mittels zweier Regressionsgeraden durch die ersten drei und die letzten drei Meßpunkte ergibt eine sehr gute Anpassung. Die Gleichungen der Geraden lauten:

$$y_1 = -0,8849 \cdot x - 0,1376, \quad R^2 = 0,9991$$

$$y_2 = -0,3358 \cdot x - 1,1678, \quad R^2 = 0,9380$$

In diesem Fall ist einer Deutung der Daten durch zwei Geraden klar der Vorzug zu geben. Gemessen an ihrem Korrelationskoeffizienten R^2 von 0,9218 beschreibt eine einzige Gerade mit der Geradengleichung $y = -0,4508 \cdot x - 0,4524$ die Ergebnisse weniger gut. Schon bei der Auswertung der Kohlenstoffgehalte in Kapitel 5.5 erkennt man, daß in Experimenten mit SO₂-Zusatz die Kohlenstoffabbaureaktion schneller abläuft als unter Standardbedingungen und Zusätzen von HCl. Die kinetische Interpretation der Werte durch zwei Geraden mit wesentlich besseren Korrelationskoeffizienten unterstützt diese These und zeigt, daß die Abbaureaktion aus zwei Einzelreaktionen jeweils erster Ordnung zusammengesetzt ist. Bei SO₂-Zusätzen spielt damit die Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit eine größere Rolle als in den Vergleichsversuchen mit synthetischer Luft und Beimischungen von HCl.

5.8 PCBz, PCPh, PCDD und PCDF in Flugaschenextrakten

Einzelheiten zur Gewinnung der Flugaschenextrakte, zu ihrer Reinigung und Trennung in die verschiedenen Fraktionen sowie zum analytischen Verfahren finden sich in Kapitel 4.2.

5.8.1 Versuche mit synthetischer Luft

Die Abbildungen 5.8.1-1 bis 5.8.1-4 stellen die Ergebnisse für polychlorierte Benzole (5.8.1-1), Phenole (5.8.1-2), Dibenzop-dioxine (5.8.1-3) und Dibenzofurane (5.8.1-4) vor. Die gefundenen Werte ergeben sich bei den Analysen von Extrakten der unter Standardbedingungen behandelten Flugaschen.

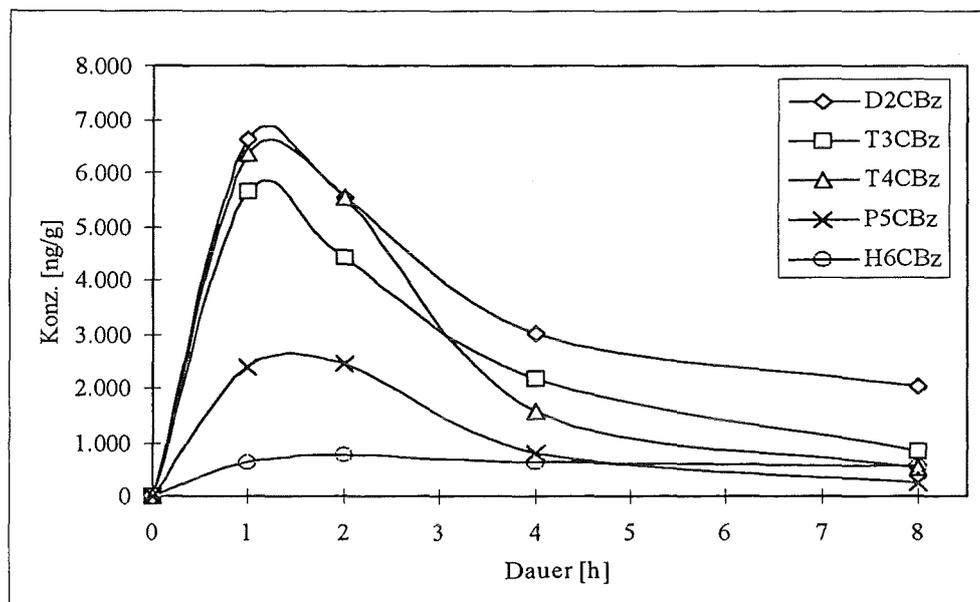


Abbildung 5.8.1-1: Konzentrationen der Polychlorbenzole (in ng/g) im Extrakt der thermisch behandelten Flugaschen in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer (in Stunden) für die verschiedenen Chlorierungsstufen

Die Resultate für die Chlorbenzole lassen für alle Chlorierungsstufen anfangs einen Konzentrationsanstieg bis zu einer Stunde Behandlungsdauer erkennen. Während der weiteren thermischen Behandlung sinkt der Gehalt dann ab. Die Werte der niedrigchlorierten Benzole steigen nach einer Stunde auf 6634ng/g (Di-), 5645ng/g (Tri-) bzw. 6339ng/g (Tetra-) und fallen danach bis 2028ng/g (Di-), 841ng/g (Tri-) bzw. 524ng/g (Tetra-) nach acht Stunden. Die Konzentrationen für Penta- (2394ng/g) und Hexachlorbenzol (629ng/g) liegen nach einer Stunde niedriger als die Konzentrationen der Ver-

bindungen, welche weniger Chlor enthalten. Der Gehalt an Pentachlorbenzolen verringert sich bei der weiteren thermischen Behandlung auf 247ng/g nach acht Stunden. Dagegen bleibt die Konzentration von Hexachlorbenzol innerhalb der Genauigkeit des Analysenverfahrens konstant um 600ng/g. Zur Erklärung dieser Befunde müssen mehrere Aspekte berücksichtigt werden.

Im allgemeinen finden auf der Flugasche während der thermischen Behandlung verschiedene Reaktionen statt. Zunächst bilden sich polychlorierte Verbindungen im Verlauf der De-Novo-Synthese neu. In Abhängigkeit von ihrem Dampfdruck (Siedepunkt) verflüchtigen sich anschließend die entstandenen Substanzen. Je nach ihrer Verweilzeit auf der Asche treten allerdings durch die Flugasche ebenso katalysierte Abbau- und Weiterchlorierungsreaktionen in Konkurrenz zu der Verdampfung. Die Verweilzeit wiederum hängt zum einen von substanzspezifischen Parametern wie Dampfdruck und Wasserdampflichkeit ab. Eine entscheidende Rolle spielt zum anderen die Schütthöhe der Flugasche, welche die betreffende Verbindung nach ihrer Bildung im Reaktorrohr durchwandern muß. Wie schon in Kapitel 3.4 angesprochen, erhöhen Adsorptions- und Desorptionsvorgänge auf der Flugasche die Zeit, welche die Moleküle zum Durchwandern der Aschenschicht benötigen. Eine höhere Verweilzeit auf der Asche vergrößert auch die Wahrscheinlichkeit einer Weiterreaktion. Deshalb kommt der Stabilität der betreffenden Moleküle ebenfalls eine ausschlaggebende Bedeutung zu.

Wenn die Chlorbenzole in Anbetracht ihrer relativ niedrigen Siedepunkte (verglichen mit denen der PCDD/F) schnell genug verdampfen und diese Reaktion maßgeblich für den beobachteten Konzentrationsverlauf ist, dann müssen sich diese Verbindungen nahezu quantitativ in der Gasphase und damit auf den XAD-Harzen wiederfinden lassen. Die Ergebnisse zeigen, daß die Bildung der chlorierten Benzole schon nach einer bis zwei Stunden langsamer verläuft als ihre Verdampfung, Zersetzung oder Weiterreaktion.

Lediglich die Kurve für Hexachlorbenzol bleibt auf einem relativ konstanten Niveau von etwa 600ng/g. Als mögliche Gründe für diesen Verlauf lassen sich der hohe Siedepunkt sowie die außergewöhnliche Stabilität des Hexachlorbenzols anführen. Diese Stabilität kann eine eventuelle Zersetzung verhindern, selbst in Anbetracht der durch den niedrigeren Dampfdruck verursachten höheren Verweilzeiten auf der Flugasche. Andererseits besteht die Möglichkeit, daß die Konzentration deswegen konstant ist, weil sich Verdampfung und Bildung die Waage halten. Das könnte bedeuten, daß durch weitere Chlorierungen aus niedrigchlorierten Verbindungen beispielsweise Hexachlorbenzol entsteht. Endgültige Aussagen sind aber erst nach Kenntnis der Ergebnisse für die Konzentrationen auf den XAD-Harzen möglich (vgl. Kapitel 5.9.1).

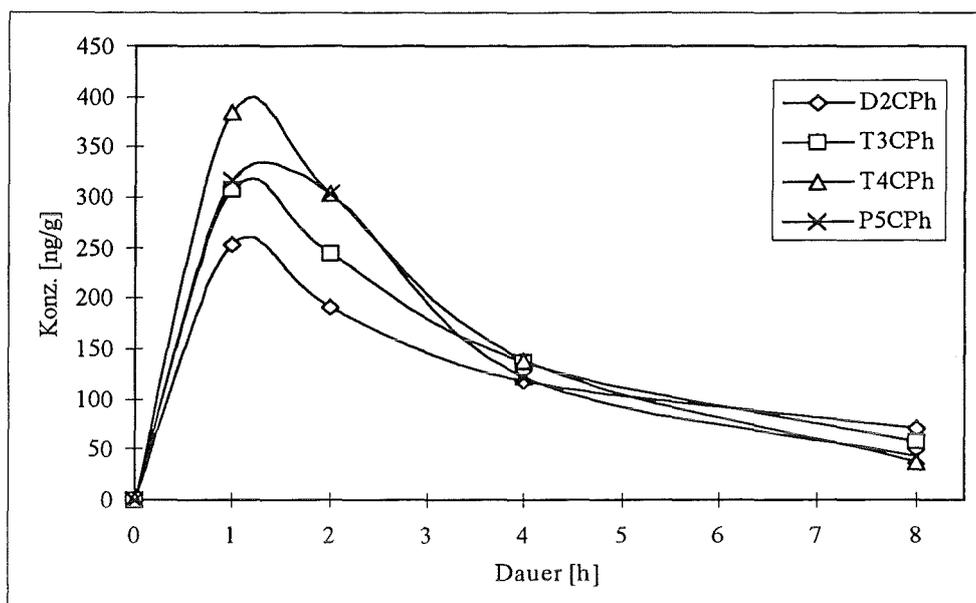


Abbildung 5.8.1-2: Konzentrationen der Polychlorphenole (in ng/g) im Extrakt der thermisch behandelten Flugaschen in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer (in Stunden) für die verschiedenen Chlorierungsstufen

Die Resultate für die Chlorphenole ergeben für alle Chlorierungsstufen einen Konzentrationsanstieg innerhalb einer Stunde und anschließend einen Abfall bei der weiteren thermischen Behandlung. So wachsen die Werte zunächst auf 385ng/g (Di-), 308ng/g (Tri-), 316ng/g (Tetra-) und 253ng/g (Penta-) nach einer Stunde an. Danach fallen sie bis auf Gehalte von 70ng/g (Di-), 57ng/g (Tri-), 37ng/g (Tetra-) und 44ng/g (Penta-) ab.

Als Interpretation dieses Verlaufs gilt grundsätzlich das bei den Chlorbenzolen Gesagte. Auch die Phenole verdampfen in Abhängigkeit von ihrem Dampfdruck unterschiedlich schnell von der Flugasche. Zusätzlich sind hier aber zwei weitere Aspekte zu berücksichtigen: einmal die Eigenschaft besonders der in 2- und/oder 6-(ortho-) Stellung chlorierten Phenole, sehr leicht unter HCl-Abspaltung chlorierte Dibenzo-p-Dioxine zu bilden (vgl. Kapitel 2.1). Hinzu kommt bei allen Verbindungen die hohe Wasserdampf- flüchtigkeit. Beide Faktoren bewirken eine Verringerung der Konzentration der Phenole auf der Flugasche. Für weitere Interpretationen bleibt abzuwarten, welche Mengen der Substanzen sich aus der Gasphase auf den XAD-Harzen wiederfinden lassen (vgl. Kapitel 5.9.1).

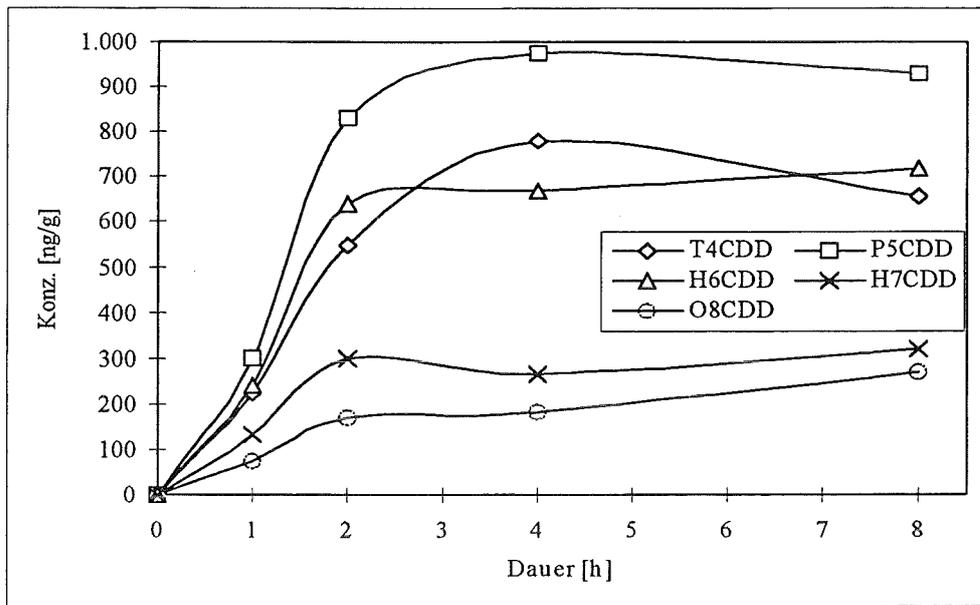


Abbildung 5.8.1-3: Konzentrationen der Polychlordibenzo-p-dioxine (in ng/g) im Extrakt der thermisch behandelten Flugaschen in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer (in Stunden) für die verschiedenen Chlorierungsstufen

Für den Konzentrationsverlauf der chlorierten Dibenzodioxine erhält man ein Bild, das sich deutlich von dem der Benzole und Phenole unterscheidet. Die Kurven für die Gehalte aller Chlorierungsstufen steigen während der thermischen Behandlung zunächst an. Dabei ist die Erhöhung bei den niedriger chlorierten Tetra- bis Hexachlordioxinen stärker. Die Werte wachsen über 223ng/g (Tetra-), 300ng/g (Penta-) und 243ng/g (Hexa-) nach einer Stunde auf 778ng/g (Tetra-), 976ng/g (Penta-) und 669ng/g (Hexa-) nach vier Stunden. Angesichts der Standardabweichungen, mit denen diese Mittelwerte behaftet sind (vgl. Tabellen im Anhang), ist es sinnvoll, die Kurven zwischen vier und acht Stunden als Plateau zu bewerten. Dasselbe gilt auch für die Heptachlordioxine, deren Gehalt von 133ng/g nach einer Stunde schon nach zwei Stunden einen konstanten Wert um 300ng/g erreicht. Einzig für das Octachlordioxin steigt die Konzentration an, und zwar von 76ng/g nach einer Stunde auf 270ng/g nach acht Stunden. Allerdings ist auch dieser Anstieg zwischen vier und acht Stunden im Hinblick auf die Standardabweichungen nur als Trend zu werten, sinnvoller erscheint die Interpretation als Plateau.

Der Konzentrationsverlauf macht die langsamere Bildungsgeschwindigkeit dieser Substanzen klar. In Anbetracht der äußerst geringen Mengen an Dioxinen, die sich selbst nach acht Stunden in der Gasphase finden lassen (vgl. Kapitel 5.9.1), spielt das Verdampfen für die Konzentrationsänderungen auf der Asche keine Rolle. Doch muß beachtet werden, daß die Substanzen eine sehr lange Zeit benötigen, um die Strecke bis zum XAD-Röhrchen zu überwinden. Darauf weist der relativ steile Konzentrationsanstieg auf dem XAD-Harz zwischen vier und acht Stunden für die Tetra- und Pentachlordioxine hin (vgl. Kapitel 5.9.1). Dies verdeutlicht eine stark verzögerte Wiederfindung

der Stoffe auf den Adsorberharzen. Weil die Konzentrationen auf der Asche unverändert bleiben, liegt die Vermutung nahe, daß die Bildungsreaktion nach zwei Stunden im wesentlichen abgeschlossen ist.

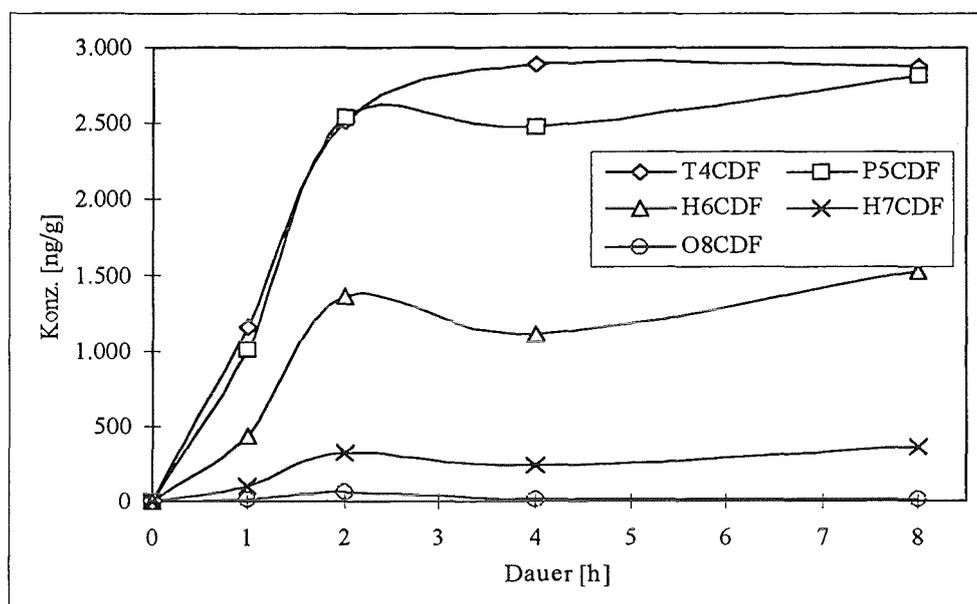


Abbildung 5.8.1-4: Konzentrationen der Polychlordibenzofurane (in ng/g) im Extrakt der thermisch behandelten Flugaschen in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer (in Stunden) für die verschiedenen Chlorierungsstufen

Für die Konzentrationen der Polychlordibenzofurane ergibt sich ein ähnliches Bild wie bei den PCDD. Die Gehalte erhöhen sich, und zwar bei den Tetra- und Pentachlorfurane über 1163ng/g (Tetra-) bzw. 1013ng/g (Penta-) nach einer Stunde auf ein konstantes Niveau zwischen vier und acht Stunden. Dieses Plateau liegt für die Tetrachlordioxi- ne bei 2800ng/g, für die Pentachlorisomeren bei 2500ng/g bis 2800ng/g zwischen vier und acht Stunden. Die Summe der Hexachlorfurane nimmt über 436ng/g nach einer Stunde bis rund 1300ng/g zu, die Summe der Heptachlorfurane dagegen im selben Zeitraum über 97ng/g bis etwa 300ng/g. Die Konzentration des Octachlorfurans bleibt konstant bei rund 15ng/g.

Für die Furane gilt das gleiche wie für die Dioxine. Da ihre Konzentrationen in der Gasphase im Vergleich zu denjenigen auf der Flugasche gering sind (vgl. Kapitel 5.9.1), übt die Verdampfungsreaktion auf den Gehalt der Stoffe auf der Asche keinen entscheidenden Einfluß aus. Angesichts der konstanten Konzentrationen auf der Asche kann man davon ausgehen, daß die Bildungsreaktion nach zwei Stunden abgeschlossen ist.

5.8.2 Versuche mit Beimischung von 1600ppm HCl

Die Abbildungen 5.8.2-1 bis 5.8.2-4 zeigen die Ergebnisse für die Gehalte der polychlorierten Benzole (5.8.2-1), Phenole (5.8.2-2), Dibenzo-p-dioxine (5.8.2-3) und Dibenzofurane (5.8.2-4). Die Werte ergeben sich bei den Analysen von Extrakten der unter Zusatz von 1600ppm HCl behandelten Flugaschen.

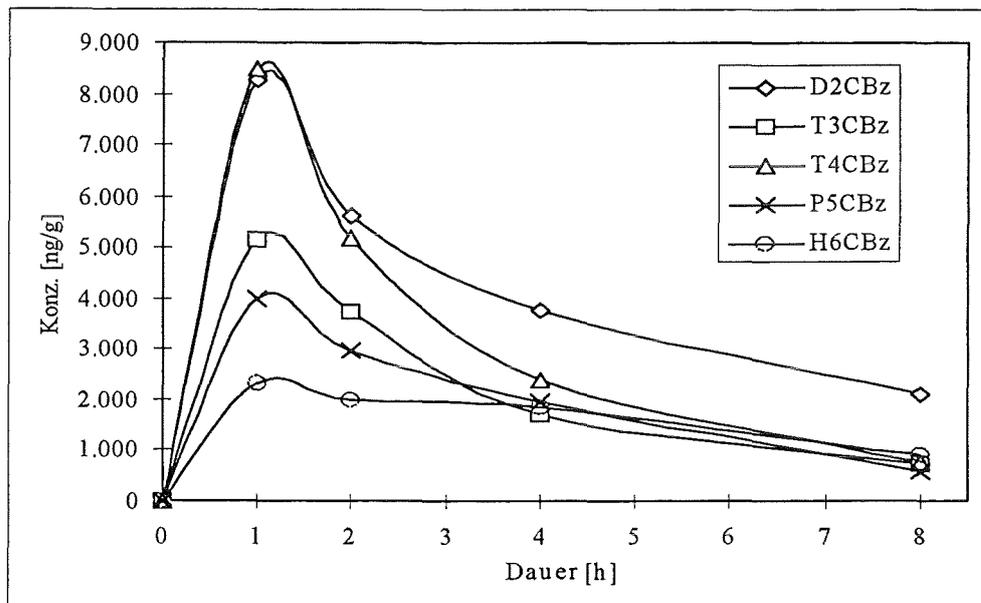


Abbildung 5.8.2-1: Konzentrationen der Polychlorbenzole (in ng/g) im Extrakt der thermisch behandelten Flugaschen (mit HCl) in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer (in Stunden) für die verschiedenen Chlorierungsstufen

Die Konzentrationen der Chlorbenzole in Extrakten von mit HCl behandelten Flugaschen nehmen während der thermischen Behandlung nach einem Maximum bei einer Stunde ab. Die Werte fallen für die Di- und Tetrachlorbenzole, ausgehend von 8277ng/g (Di-) bzw. 8477 (Tetra-) nach einer Stunde, auf Gehalte von 2089ng/g (Di-) und 767ng/g (Tetra-) nach acht Stunden. Die Trichlorbenzole sinken von 5163ng/g nach einer Stunde auf 733ng/g nach acht Stunden. Das Penta- und das Hexachlorbenzol nehmen von 3980ng/g bzw. 2332ng/g nach einer Stunde bis zu 580ng/g (Penta-) bzw. 913ng/g (Hexa-) ab.

Der Konzentrationsverlauf ähnelt demjenigen der Polychlorbenzole aus den Versuchen ohne HCl. Die Ausgangswerte sind für die niedriger chlorierten Verbindungen (speziell Di- und Tetra-) leicht höher als in den Vergleichsaschen, wohingegen die hochchlorierten Benzole (Penta- und Hepta-) von Gehalten ausgehen, die fast doppelt so hoch liegen wie die entsprechenden aus Kapitel 5.8.1. Im Gegensatz zu der leicht erhöh-

ten Tendenz bei den Di- und Tetrachlorbenzolen sind diese verdoppelten Werte beim Penta- und beim Hexachlorbenzol signifikant.

Dieser Befund legt einen positiven Einfluß des zugesetzten Chlorwasserstoffs auf die Bildung von chlororganischen Substanzen nahe. Es entstehen offensichtlich bevorzugt hochchlorierte Verbindungen. Unbeantwortet bleibt die Frage, ob dies durch direkte Bildung hochchlorierter Spezies geschieht oder über die höhere Bildung von niedrigchlorierten Molekülen, die anschließend weiter chloriert werden.

Als Erklärung für die allgemeine Abnahme der Konzentrationen der Chlorbenzole gelten hier wieder die Ausführungen für diese Verbindungsklasse in Kapitel 5.8.1.

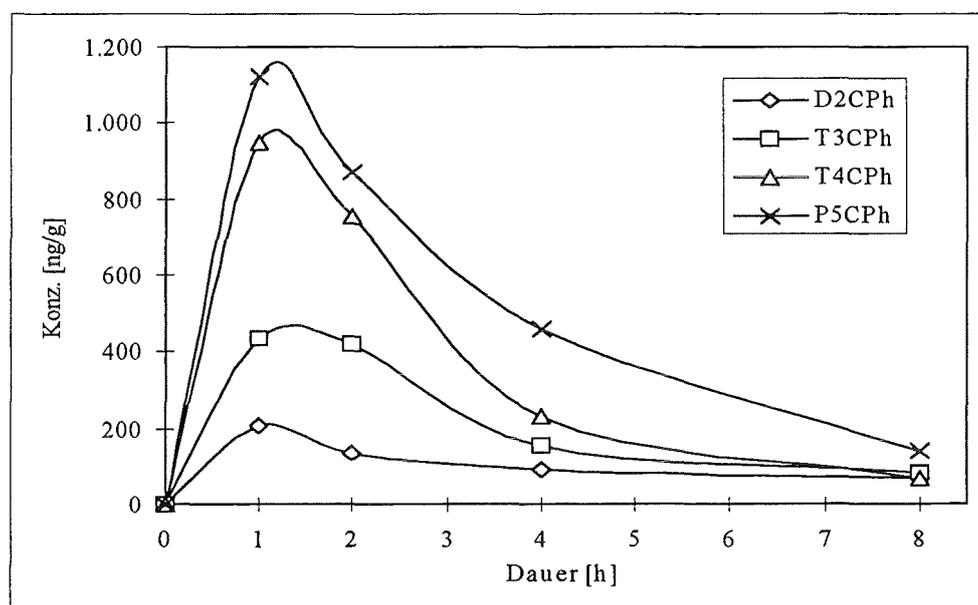


Abbildung 5.8.2-2: Konzentrationen der Polychlorphenole (in ng/g) im Extrakt der thermisch behandelten Flugaschen (mit HCl) in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer (in Stunden) für die verschiedenen Chlorierungsstufen

Der Konzentrationsverlauf der Chlorphenole auf den Aschen aus Versuchen mit HCl gleicht demjenigen aus den Standardversuchen (vgl. Kapitel 5.8.1). Während allerdings in den Aschen aus den Standardversuchen sich die Werte für alle Chlorierungsstufen der Phenole in einem relativ engen Bereich aufhalten (250ng/g bis 385ng/g nach einer Stunde), differieren die Zahlen hier beträchtlich. Am höchsten liegen die Tetrachlorphenole und das Pentachlorphenol mit 950ng/g bzw. 1125ng/g nach einer Stunde, die Di- und die Trichlorphenole gehen von 207ng/g bzw. 437ng/g aus. Die Endwerte erreichen nach acht Stunden zwischen 68ng/g (Tetra-) und 142ng/g (Penta-). Ein ähnlicher Bereich ergibt sich bei den Standardversuchen.

Signifikant höher sind die Ausgangsgehalte für die Tetrachlorphenole und das Pentachlorphenol, die auf den unter Standardbedingungen behandelten Aschen nur ein Drittel der hier gefundenen Mengen betragen. Es entstehen offensichtlich bevorzugt höher chlorierte Spezies. Dieser Befund weist ebenfalls auf einen positiven Einfluß des zugesetzten Chlorwasserstoffs auf die Chlorierungsreaktion (= De-Novo-Synthese) beim Kohlenstoffabbau hin. Im übrigen sei erneut an die bereits in Kapitel 5.8.1 gezogenen Schlüsse erinnert.

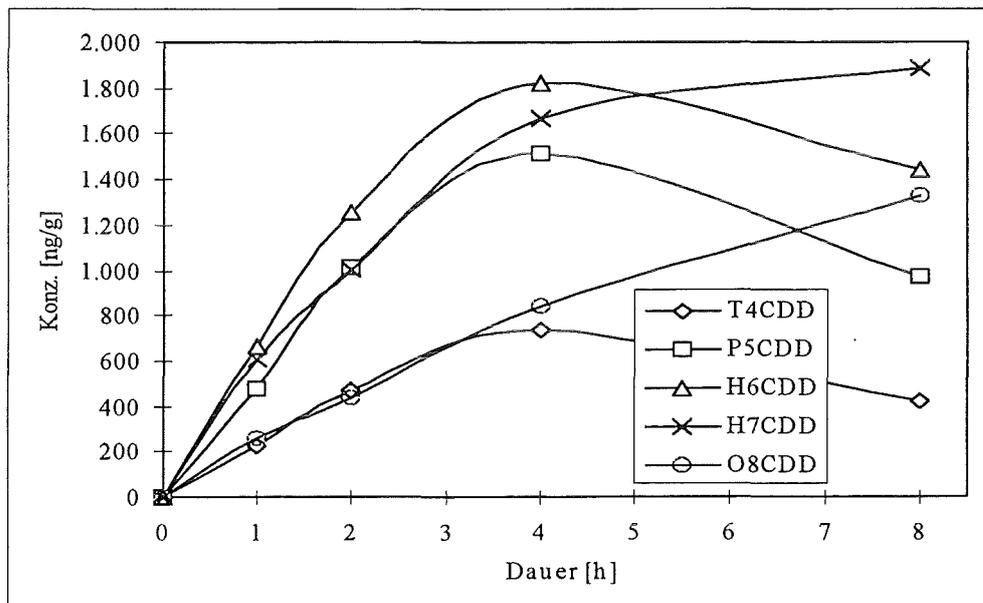


Abbildung 5.8.2-3: Konzentrationen der Polychlordibenzo-p-dioxine (in ng/g) im Extrakt der thermisch behandelten Flugaschen (mit HCl) in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer (in Stunden) für die verschiedenen Chlorierungsstufen

Der Konzentrationsverlauf der chlorierten Dibenzodioxine unterscheidet sich erheblich von demjenigen der Benzole oder Phenole. Die Kurven für die niedriger chlorierten Substanzen steigen zunächst über 228ng/g (Tetra-), 478ng/g (Penta-) und 662ng/g (Hexa-) nach einer Stunde an und durchlaufen bei vier Stunden ein Maximum von 738ng/g (Tetra-), 1510ng/g (Penta-) und 1823ng/g (Hexa-). Anschließend sinken die Gehalte auf Werte von 424ng/g (Tetra-), 973ng/g (Penta-) und 1445ng/g (Hexa-) nach acht Stunden ab. Völlig anders entwickeln sich die Kurven für die hochchlorierten Heptachlordioxine und das Octachlordioxin. Ausgehend von 605ng/g (Hepta-) und 261ng/g (Octa-) nach einer Stunde, erreichen sie kein Maximum und erhöhen sich auch nach vier Stunden noch weiter bis auf Werte von 1889ng/g (Hepta-) und 1329ng/g (Octa-) nach acht Stunden.

Diese Entwicklungen heben sich klar von den Konzentrationsverläufen der Dioxine auf den Aschen aus Standardversuchen ab. Dort lassen die Ergebnisse nur eine Interpretati-

on als konstante Werte zwischen vier und acht Stunden zu. Hier nun zeigen sich signifikante Veränderungen der Konzentrationen. Der auffallendste Unterschied ist der kontinuierliche Konzentrationsanstieg der Heptachlordioxine und des Octachlordioxins. Diese Verbindungen besitzen die höchsten Siedepunkte der Verbindungsklasse. Daher ist ihr Zurückbleiben auf der Asche und eine daraus resultierende Konzentrationserhöhung zwar leicht zu erklären. Aber dann müßte die Reaktion selbst nach vier bis acht Stunden noch weiterlaufen. Das erscheint im Zusammenhang mit den Resultaten für ROX und Kohlenstoffgehalt nicht überzeugend. Der dennoch ansteigende Gehalt läßt sich durch einen positiven Einfluß des Chlorwasserstoffs auf die Bildung der hochchlorierten Verbindungen begründen. Möglich ist dies einerseits durch die bevorzugte Bildung von hochchlorierten Spezies, andererseits auch durch die Weiterchlorierung von bereits gebildeten niedrigchlorierten Molekülen.

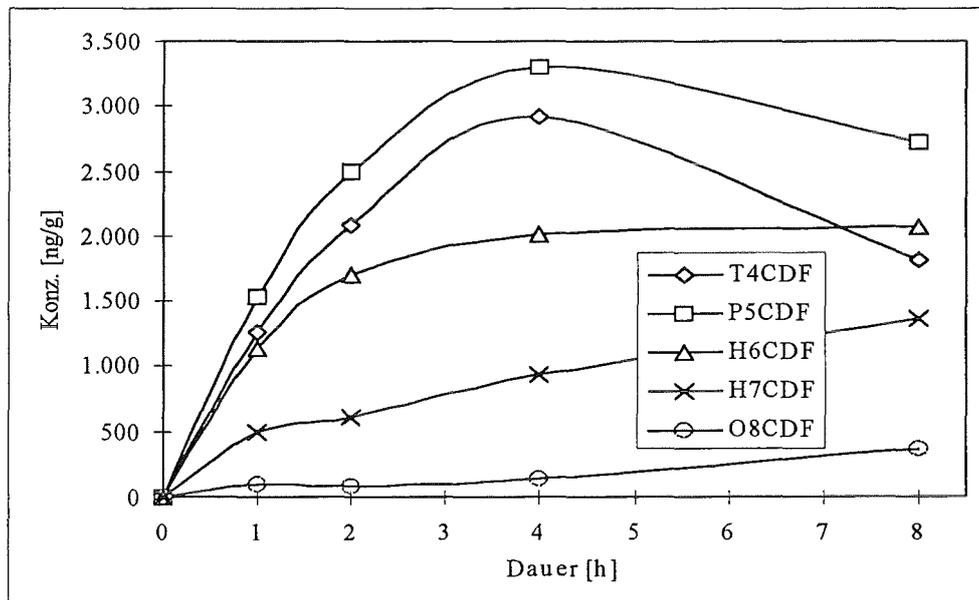


Abbildung 5.8.2-4: Konzentrationen der Polychlordibenzofurane (in ng/g) im Extrakt der thermisch behandelten Flugaschen (mit HCl) in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer (in Stunden) für die verschiedenen Chlorierungsstufen

Bei den Konzentrationsverläufen der chlorierten Dibenzofurane finden sich drei verschiedene Trends. Die Tetra- und Pentachlorfurangehalte steigen über 1262ng/g bzw. 1533ng/g nach einer Stunde zunächst an, erreichen bei vier Stunden ein Maximum von 2919ng/g (Tetra-) bzw. 3298ng/g (Penta-) und fallen danach auf 1818ng/g (Tetra-) bzw. 2714ng/g (Penta-) ab. Die Konzentration der Hexachlorfurane erhöht sich über 1131ng/g nach einer Stunde auf ein Plateau von rund 2000ng/g nach vier Stunden. Ganz anders entwickeln sich die Werte für die Heptachlorfurane und das Octachlorfuran, die über 498ng/g (Hepta-) bzw. 100ng/g (Octa-) nach einer Stunde auf 1364ng/g (Hepta-) bzw. 363ng/g (Octa-) nach acht Stunden anwachsen.

Auch in diesem Fall unterscheidet sich der Verlauf von demjenigen der PCDF aus den Standardversuchen. Dort gestatten die Ergebnisse nur die Interpretation als konstantes Niveau. Dagegen zeigen sich bei den Resultaten für HCl-Zusätze in langen Versuchszeiten merkliche Abnahmen bei den niedrigchlorierten und Anstiege bei den hochchlorierten Furanen. Analoge Befunde liefern schon die Dioxine. Dieses Resultat erhärtet die Vermutung, daß der Einfluß von HCl in einer bevorzugten Bildung der hochchlorierten Spezies besteht.

Offen bleibt die Frage, ob diese Konzentrationserhöhung durch eine Begünstigung der direkten Bildung von hochchlorierten Substanzen oder durch weitere Chlorierung niedrigchlorierter Verbindungen erfolgt. Experimente von Eiceman³¹ bestätigen, daß eine Chlorierung von an Flugasche adsorbiertem Dibenzo-p-dioxin bei Temperaturen von 50°C abläuft. Allerdings legen die Ergebnisse für die Chlorbenzole den Schluß nahe, daß der Einfluß von HCl sich nicht nur in einer Chlorierung bereits entstandener niedrigchlorierter Verbindungen bemerkbar macht.

5.8.3 Versuche mit Beimischung von 440ppm SO₂

Die Abbildungen 5.8.3-1 bis 5.8.3-4 stellen die Ergebnisse für die Gehalte der polychlorierten Benzole (5.8.3-1), Phenole (5.8.3-2), Dibenzo-p-dioxine (5.8.3-3) und Dibenzofurane (5.8.3-4) dar. Diese Werte gehen aus den Analysen von Extrakten der unter Zusatz von 440ppm SO₂ behandelten Flugaschen hervor.

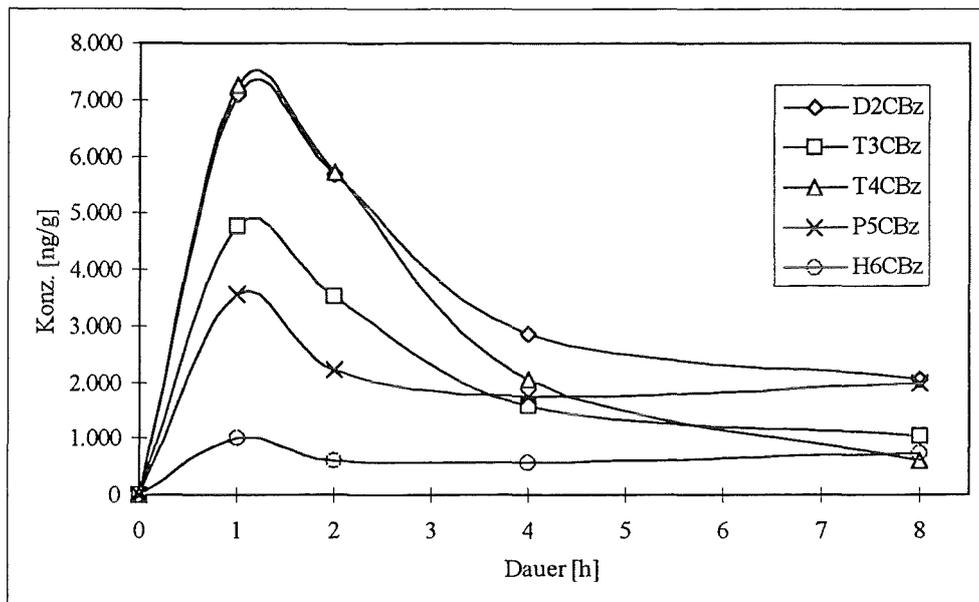


Abbildung 5.8.3-1: Konzentrationen der Polychlorbenzole (in ng/g) im Extrakt der thermisch behandelten Flugaschen (mit SO₂) in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer (in Stunden) für die verschiedenen Chlorierungsstufen

Die Konzentrationen aller Chlorbenzole steigen zunächst bis zu einer Stunde Behandlungsdauer an. Im weiteren Verlauf der thermischen Behandlung nehmen sie ab. Die Entwicklung der Kurven gleicht derjenigen aus Versuchen unter Standardbedingungen und mit HCl-Zusätzen (vgl. die Kapitel 5.8.1 und 5.8.2). Die Gehalte fallen dann von 7105ng/g (Di-), 4764ng/g (Tri-), 7245ng/g (Tetra-), 3551ng/g (Penta-) und 1003ng/g (Hexa-) nach einer Stunde während der Experimente auf rund 2000ng/g (Di- und Penta-), 1046ng/g (Tri-), 608ng/g (Tetra-) und 729ng/g (Hexa-) nach acht Stunden ab.

Die Konzentrationen der Chlorbenzole bewegen sich in der gleichen Größenordnung wie die Ergebnisse aus Experimenten mit synthetischer Luft und mit Zusätzen von HCl. Für die Konzentrationsverläufe gilt das bereits in den Kapiteln 5.8.1 und 5.8.2 Gesagte.

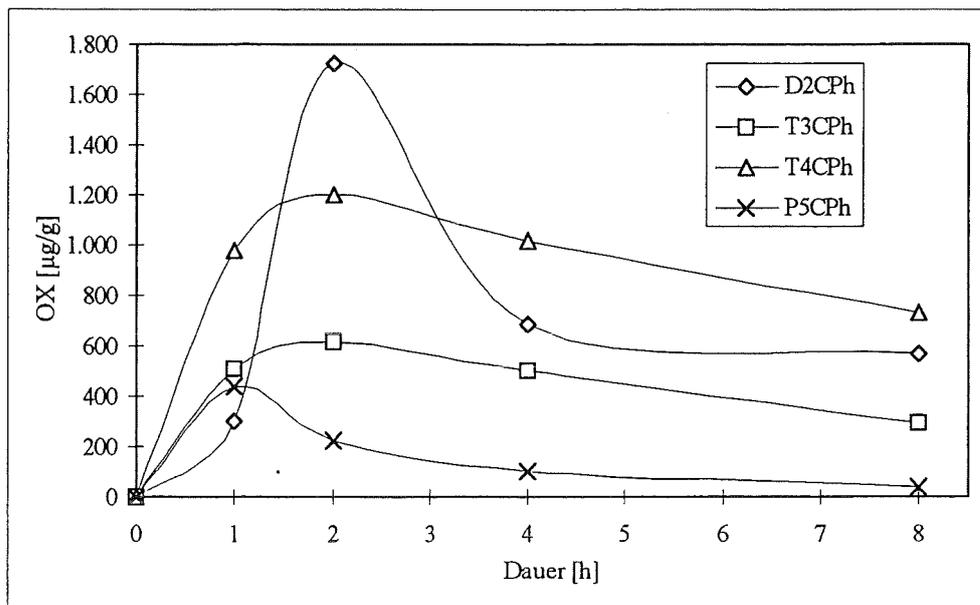


Abbildung 5.8.3-2: Konzentrationen der Polychlorphenole (in ng/g) im Extrakt der thermisch behandelten Flugaschen (mit SO₂) in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer (in Stunden) für die verschiedenen Chlorierungsstufen

Die Resultate für die Chlorphenole auf der Flugasche liefern für Pentachlorphenol nach einem Anstieg auf 439ng/g nach einer Stunde einen konstanten Konzentrationsabfall auf 40ng/g nach acht Stunden. Für alle anderen Chlorierungsstufen steigt der Gehalt zunächst an: bei den Dichlorphenolen signifikant über 302ng/g nach einer Stunde auf 1723ng/g nach zwei Stunden, bei den Tri- und Tetrachlorphenolen über 504ng/g bzw. 979ng/g nach einer Stunde auf 612ng/g bzw. 1203ng/g nach zwei Stunden. Danach fallen die Konzentrationen auf 565ng/g (Di-), 290ng/g (Tri-) und 728ng/g (Tetra-) nach acht Stunden.

Abgesehen von dem Verlauf für Pentachlorphenol, unterscheiden sich die übrigen von jenen in den Kapiteln 5.8.1 und 5.8.2 auf Aschen aus Standardversuchen und solchen mit HCl-Zusatz. Im Vergleich zu den Ergebnissen aus Experimenten mit synthetischer Luft liegen sämtliche Konzentrationen höher. Das kann entweder auf eine begünstigte Chlorierungsreaktion beim Kohlenstoffabbau hinweisen oder bedeuten, daß auch hier das sauer reagierende Schwefeldioxid im Zusammenspiel mit Wasser eine Protonierung der Chlorphenole bewirkt. Wie bei den Ergebnissen aus Versuchen mit HCl bereits angesprochen, sorgt diese Protonierung dann für eine wesentliche Erhöhung des Siedepunkts und damit für ein Anwachsen der Konzentrationen auf der Asche. Um diese Frage zu beantworten, sind allerdings in diesem Fall auch die Resultate der Chlorphenole auf den XAD-Harzen erforderlich (vgl. Kapitel 5.9.3).

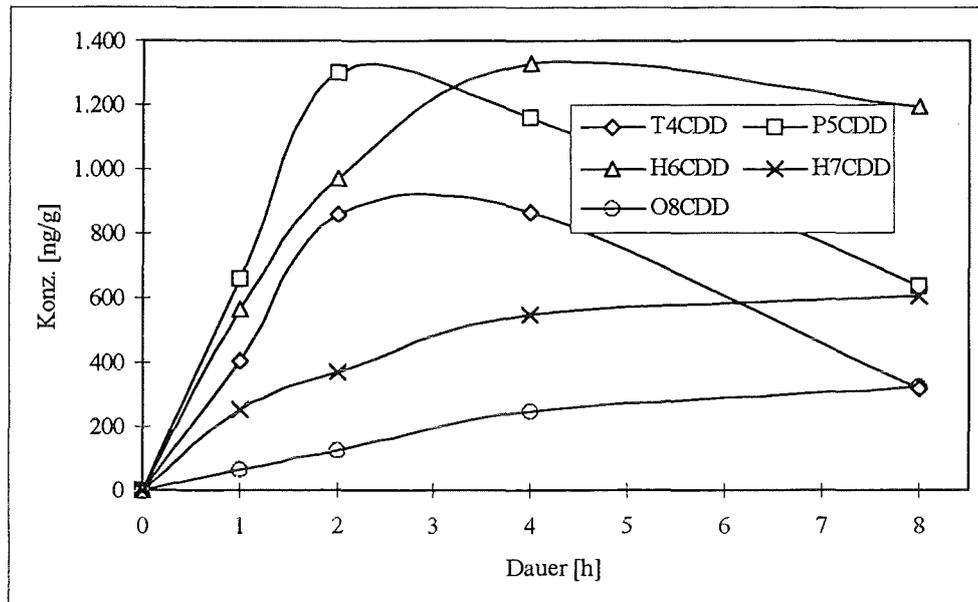


Abbildung 5.8.3-3: Konzentrationen der Polychlordibenzo-p-dioxine (in ng/g) im Extrakt der thermisch behandelten Flugaschen (mit SO₂) in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer (in Stunden) für die verschiedenen Chlorierungsstufen

Das Bild für die Konzentrationsverläufe der chlorierten Dibenzodioxine hebt sich von der Entwicklung der Benzole und Phenole ab. Es ähnelt demjenigen aus Kapitel 5.8.2 für Versuche mit HCl-Zusätzen. Die niedriger chlorierten Tetra- und Pentachlordioxine erreichen 405ng/g (Tetra-) bzw. 661ng/g (Penta-) nach einer Stunde. Sie steigen dann auf rund 900ng/g (Tetra-) bzw. 1300ng/g (Penta-) nach zwei Stunden an und fallen bis auf 319ng/g (Tetra-) bzw. 638ng/g (Penta-) nach acht Stunden ab. Die Kurve für die Hexachlordioxine wächst über 563ng/g nach einer Stunde auf ein Niveau von 1331ng/g nach vier Stunden an. Der Abfall auf 1195ng/g nach acht Stunden ist nicht signifikant, kann jedoch in Anlehnung an die Verläufe bei den Tetra- und Pentachlordioxinen als Trend betrachtet werden. Die Kurven für die hochchlorierten Heptachlordioxine und das Octachlordioxin zeigen einen Konzentrationsanstieg, und zwar über 252ng/g (Hepta-) bzw. 66ng/g (Octa-) nach einer Stunde auf 604ng/g (Hepta-) bzw. 324ng/g (Octa-) nach acht Stunden.

In Analogie zu den Ergebnissen aus Experimenten mit HCl-Zusätzen fällt die ebenfalls steigende Tendenz der Werte für die hochchlorierten Hexa- und Heptachlordioxine und das Octachlordioxin auf. Außerdem liegen die Konzentrationen leicht höher als unter Standardbedingungen, jedoch niedriger als mit HCl-Zusätzen.

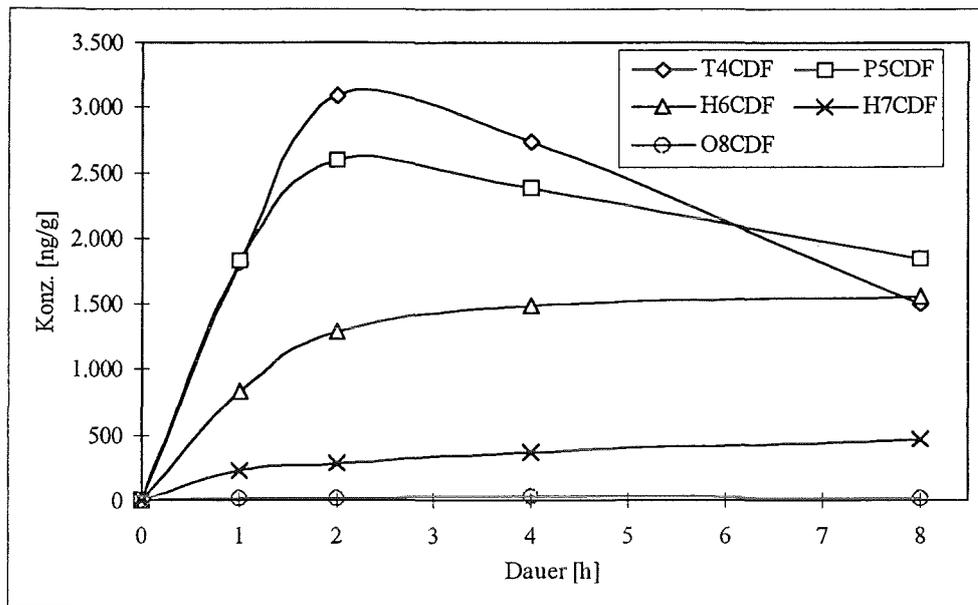


Abbildung 5.8.3-4: Konzentrationen der Polychlordibenzofurane (in ng/g) im Extrakt der thermisch behandelten Flugaschen (mit SO_2) in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer (in Stunden) für die verschiedenen Chlorierungsstufen

Die Konzentrationsverläufe der chlorierten Dibenzofurane ähneln den Entwicklungen bei den chlorierten Dibenzodioxinen. Dabei steigen die Konzentrationen der niedrigchlorierten Tetra- und Pentachlorverbindungen zunächst an. Sie bewegen sich für die Tetra- bzw. die Pentachlorfurane über 3088ng/g bzw. 2594ng/g nach zwei Stunden. Dann sinken die Werte auf 1496ng/g bzw. 1840ng/g nach acht Stunden. Die Kurve für die Hexachlorisomeren gelangt über 840ng/g nach einer Stunde auf ein Niveau um 1500ng/g zwischen vier und acht Stunden. Die Heptachlorfurane wachsen über 232ng/g nach einer Stunde auf 463ng/g nach acht Stunden an, die Octachlorverbindung bleibt auf einem konstanten Wert um 20ng/g.

Es fällt wieder auf, daß die Maxima der Kurven für die Tetra- und Pentachlorfurane bereits bei zwei Stunden erreicht werden und nicht wie bei den Versuchen mit HCl bei vier Stunden. Die Gehalte der höher chlorierten Furane steigen zwar nach zwei Stunden noch leicht an, aber nicht mehr in demselben Umfang wie mit Beimischungen von HCl. Der Verlauf aller Kurven ähnelt eher demjenigen aus Kapitel 5.8.1 für Experimente mit synthetischer Luft. Allerdings liegen die Konzentrationen zwischen denen in Standardversuchen und solchen mit HCl-Zusätzen.

5.9 PCBz, PCPh, PCDD und PCDF in der Gasphase

Die Aufarbeitung und Analyse der XAD-Harze aus den Experimenten erfolgten gemäß der in Kapitel 4.2 beschriebenen Methode. Die Tabellen mit den Ergebnissen sind im Anhang aufgeführt.

5.9.1 Versuche mit synthetischer Luft

In den Abbildungen 5.9.1-1 bis 5.9.1-2 und 5.9.1-4 bis 5.9.1-5 finden sich die Ergebnisse für die Gehalte der polychlorierten Benzole (5.9.1-1), Phenole (5.9.1-2), Dibenzop-dioxine (5.9.1-4) und Dibenzofurane (5.9.1-5). Die Werte ergeben sich bei den Analysen von Eluaten der XAD-Harze aus Versuchen unter Standardbedingungen.

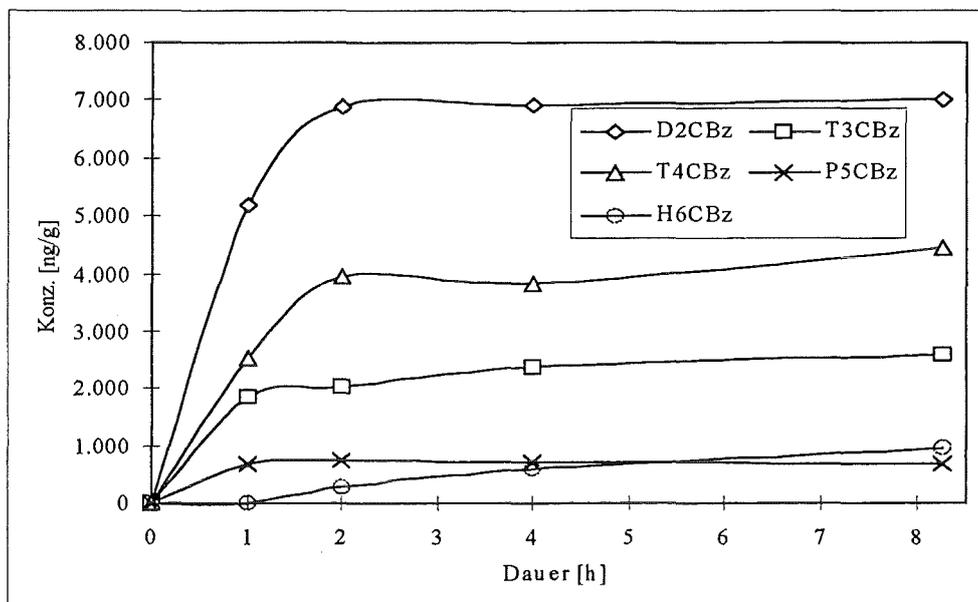


Abbildung 5.9.1-1: Konzentrationen der Polychlorbenzole (in ng/g) in der Gasphase in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer (in Stunden) für die verschiedenen Chlorierungsstufen

Die Resultate der Chlorbenzoldmengen in der Gasphase aus Versuchen unter Standardbedingungen zeigen für alle Chlorierungsstufen einen Konzentrationsanstieg im Verlauf der thermischen Behandlung. Die Werte der Dichlorbenzole wachsen über 663ng/g nach einer halben Stunde auf ein Niveau von 7000ng/g nach acht Stunden an. Der Gehalt der Trichlorbenzole steigt über 162ng/g nach einer halben Stunde bis 2606ng/g nach acht Stunden. Analog verläuft die Entwicklung bei den Tetrachlorbenzolen über 58ng/g nach einer halben Stunde auf 4457ng/g nach acht Stunden. Beim Pentachlorbenzol findet sich ein Anstieg über 11ng/g nach einer halben Stunde bis rund 700ng/g zwischen einer und

acht Stunden. Auch der Gehalt von Hexachlorbenzol erhöht sich über 1ng/g nach einer halben Stunde auf 972ng/g nach acht Stunden.

Die Ergebnisse der Chlorbenzole in Extrakten der Flugasche (vgl. Kapitel 5.8.1) werden dahingehend interpretiert, daß die Benzole nach ihrer Bildung auf der Asche verdampfen und dadurch der beobachtete Kurvenverlauf zustande kommt. In der Gasphase findet sich nun ein ansteigender Verlauf innerhalb der ersten beiden Stunden zu einem recht konstanten Niveau zwischen vier und acht Stunden. Lediglich das Hexachlorbenzol steigert seine Konzentration kontinuierlich. Das ist auf den relativ niedrigen Dampfdruck und die große Stabilität der Verbindung zurückzuführen. Wegen des hohen Siedepunkts verdampft Hexachlorbenzol langsamer, wird aber trotz der daraus resultierenden längeren Verweilzeit auf der Asche aufgrund seiner Stabilität nicht zerstört.

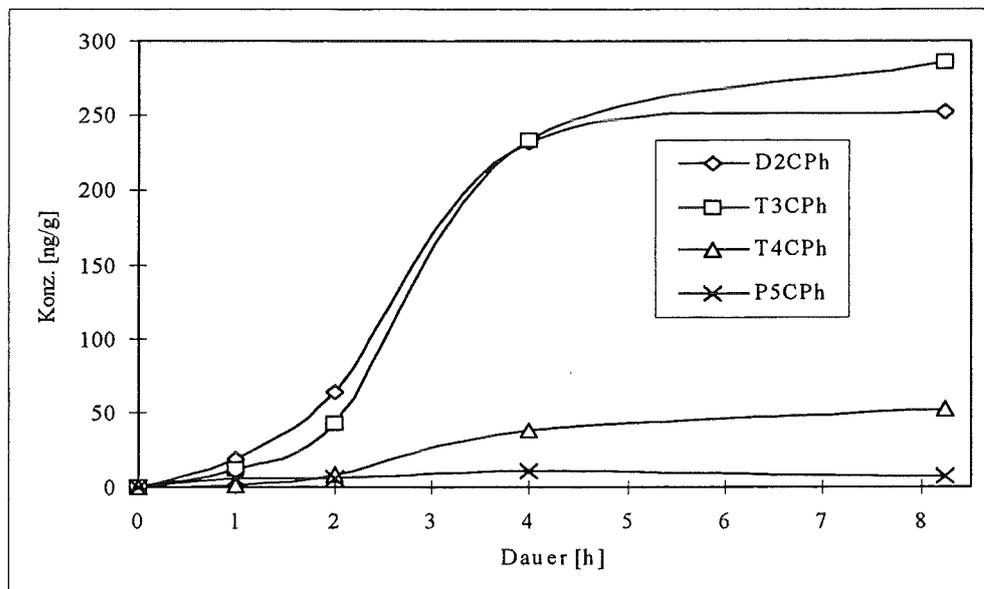


Abbildung 5.9.1-2: Konzentrationen der Polychlorphenole (in ng/g) in der Gasphase in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer (in Stunden) für die verschiedenen Chlorierungsstufen

Die Konzentrationsverläufe der Chlorphenole bieten ebenfalls den erwarteten Anstieg während der thermischen Behandlung. Die Gehalte der niedrigchlorierten Di- und Trichlorphenole erhöhen sich über rund 20ng/g (Di-) bzw. 10ng/g (Tri-) nach einer halben Stunde auf 253ng/g (Di-) bzw. 285ng/g (Tri-) nach acht Stunden. Bei den höher chlorierten Tetrachlorphenolen und der Pentachlorverbindung wachsen die Werte über 2ng/g (Tetra-) bzw. 1ng/g (Penta-) nach einer halben Stunde auf 52ng/g (Tetra-) bzw. 8ng/g (Penta-) nach acht Stunden an. Hier verläuft der Anstieg der Zahlen sehr viel langsamer als bei den Chlorbenzolen.

Beim Vergleich mit den Resultaten für den Gehalt auf den Aschen (Kapitel 5.8.1) fällt auf, daß sich die niedrigchlorierten Di- und Trichlorspezies fast quantitativ auf dem XAD-Harz wiederfinden lassen. Im Gegensatz dazu sind die Mengen an Pentachlorphenol und an Tetrachlorverbindungen sehr gering. Dieser Befund stützt die These, daß Substanzen mit höheren Siedepunkten in größerem Umfang auf der Flugasche adsorbiert werden. Dadurch können sie verschiedene Reaktionen eingehen. Vor allem ist dabei an eine Kondensation zu chlorierten Dibenzodioxinen zu denken. Eine Rolle kann in diesem Fall die größere Wahrscheinlichkeit spielen, mit der die Tetrachlorphenole und das Pentachlorphenol in der ortho-Stellung einen Chlorsubstituenten tragen. Zur Verdeutlichung sind die Strukturformeln der verschiedenen Chlorierungsstufen in Abbildung 5.9.1-3 dargestellt.

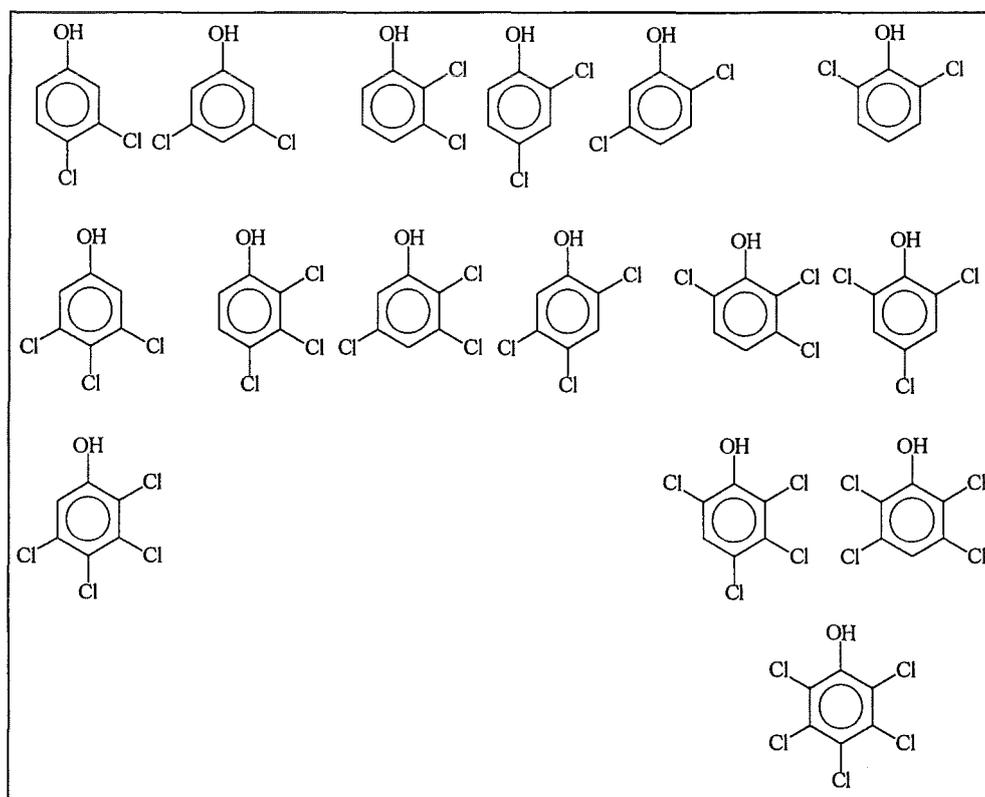


Abbildung 5.9.1-3: Isomeren der einzelnen untersuchten Chlorierungsstufen der Chlorphenole; weitere Erklärungen siehe Text unten

In der ersten Zeile sind die Dichlorphenole aufgeführt (Reihenfolge: 3,4-, 3,5-, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-Dichlorphenol). 33% der Isomeren haben keine ortho-Chloratome. 50% sind mit einem ortho-Chlorsubstituenten und 17% mit zwei ortho-Chloratomen ausgestattet. Generell stehen links die Verbindungen, die keine ortho-Chlorsubstituenten tragen, in der Mitte diejenigen mit einem ortho-Chloratom und rechts solche mit zwei ortho-Chlorsubstituenten. In der zweiten Zeile befinden sich die Trichlorphenole (Reihenfolge: 3,4,5-, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,4,5-, 2,3,6-, 2,4,6-Trichlorphenol). Hier enthalten 17%

der Isomeren kein Chloratom in der ortho-Stellung, 50% einen und 33% zwei ortho-Chlorsubstituenten. In der dritten Zeile stehen die Tetrachlorphenole (Reihenfolge: 2,3,4,5-, 2,3,4,6-, 2,3,5,6-Tetrachlorphenol). In diesem Fall weisen 33% der Isomeren ein ortho-Chloratom auf, hingegen 66% zwei ortho-Chlorsubstituenten. Die letzte Zeile enthält das Pentachlorphenol (2,3,4,5,6-Pentachlorphenol), bei dem das einzige Isomer beide ortho-Positionen mit Chloratomen besetzt hat.

Neben den Dimerisierungen der Chlorphenole sind aber grundsätzlich auch Zersetzungen, Chlorierungen oder Dechlorierungen möglich.

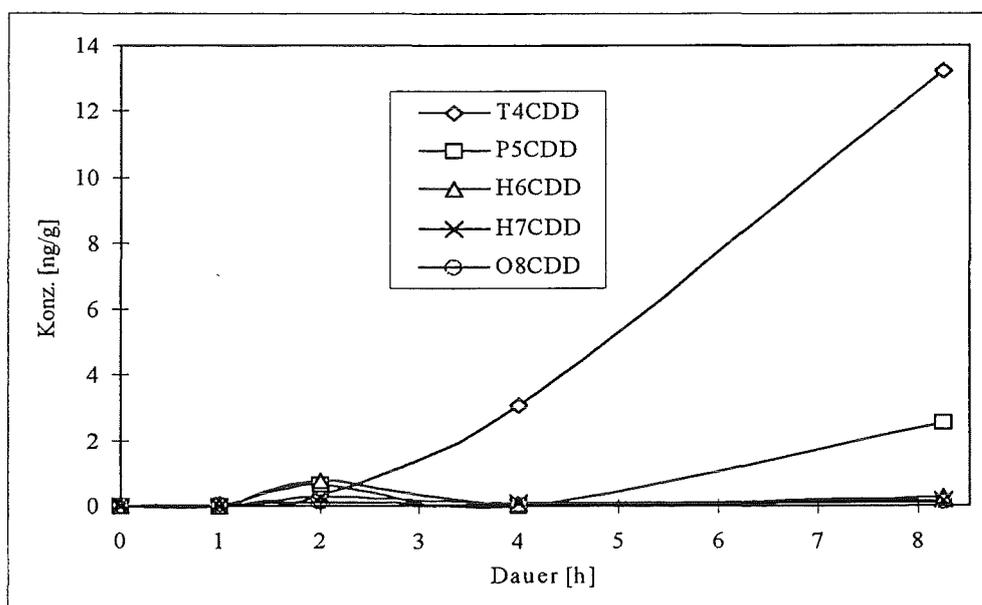


Abbildung 5.9.1-4: Konzentrationen der Polychlordibenzo-p-dioxine (in ng/g) in der Gasphase in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer (in Stunden) für die verschiedenen Chlorierungsstufen

Die Resultate für die Konzentration der chlorierten Dibenzodioxine in der Gasphase zeigen, daß von den untersuchten Chlorierungsstufen lediglich die niedrigchlorierten Tetra- und Pentachlorverbindungen in nennenswerten Mengen detektiert werden können. So steigt der Gehalt an Tetrachlordioxinen zwischen zwei und vier Stunden auf 3ng/g und danach bis auf 13ng/g nach acht Stunden. Die Summe der Pentachlorisomeren wächst ab vier Stunden meßbar auf 3ng/g nach acht Stunden an. Die leicht erhöhten Mengen bei zwei Stunden sind als Ausreißer anzusehen und werden daher vernachlässigt.

Diese Befunde sind im Hinblick auf die hohen Siedepunkte der Dioxine zu erwarten. Man kann aus ihnen ableiten, daß nachweisbare Mengen an niedrigchlorierten Dioxinen

erst nach etwa vier Stunden den Weg durch die Apparatur bis zum XAD-Adsorberröhrchen zurücklegen. Eine Verdampfung findet somit statt, hat aber auf die Konzentrationen auf der Asche wenig Einfluß. Damit erklären sich auch die Kurvenverläufe aus Kapitel 5.8.1.

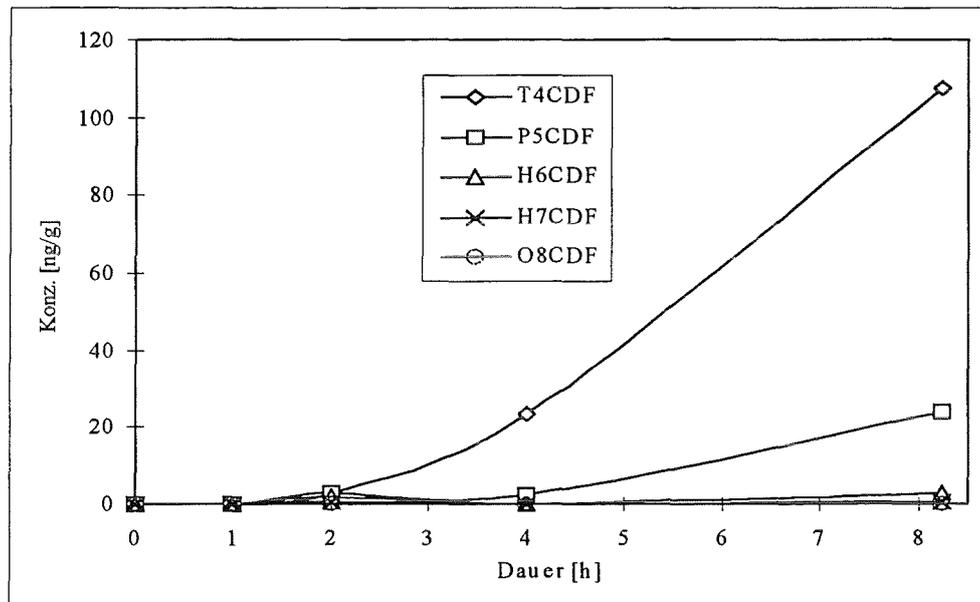


Abbildung 5.9.1-5: Konzentrationen der Polychlordibenzofurane (in ng/g) in der Gasphase in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer (in Stunden) für die verschiedenen Chlorierungsstufen

Die Konzentrationen der chlorierten Dibenzofurane in der Gasphase nehmen einen ähnlichen Verlauf wie diejenigen der Dioxine. Nur die niedriger chlorierten Tetra- und Penta-isomeren finden sich in größeren Mengen. Die Summe der Tetrachlorfurane steigt bis zu zwei Stunden auf 3ng/g und weiter auf 108ng/g nach acht Stunden an, der Wert der Pentachlorverbindungen über 3ng/g bei zwei Stunden auf 24ng/g nach acht Stunden. Der Gehalt an Hexachlorfuranen beträgt nach acht Stunden 3ng/g, die Mengen an Heptachlorverbindungen und an Octachlorfuran sind gering und deshalb zu vernachlässigen.

Genau wie bei den Dioxinen gehen die relativ minimalen Konzentrationen der Furane auf deren hohe Siedepunkte zurück. Da diese allerdings tiefer liegen als bei den Dioxinen, sind die Gehalte an Furanen höher. Lediglich ein äußerst kleiner Teil der Gesamtmenge der auf der Flugasche vorhandenen Furane läßt sich in der Gasphase nachweisen. Wegen der langen Migrationszeiten der Substanzen können die Konzentrationen auf den Aschen mit denen auf den XAD-Harzen nur unter Beachtung dieser Zeitversetzung zueinander in Relation gesetzt werden.

5.9.2 Versuche mit Beimischung von 1600ppm HCl

Die Abbildungen 5.9.2-1 bis 5.9.2-4 stellen die Ergebnisse für die Gehalte der polychlorierten Benzole (5.9.2-1), Phenole (5.9.2-2), Dibenzop-dioxine (5.9.2-3) und Dibenzofurane (5.9.2-4) graphisch dar. Die Werte stammen aus den Analysen von Eluaten der XAD-Harze aus Versuchen mit Beimischungen von 1600ppm HCl.

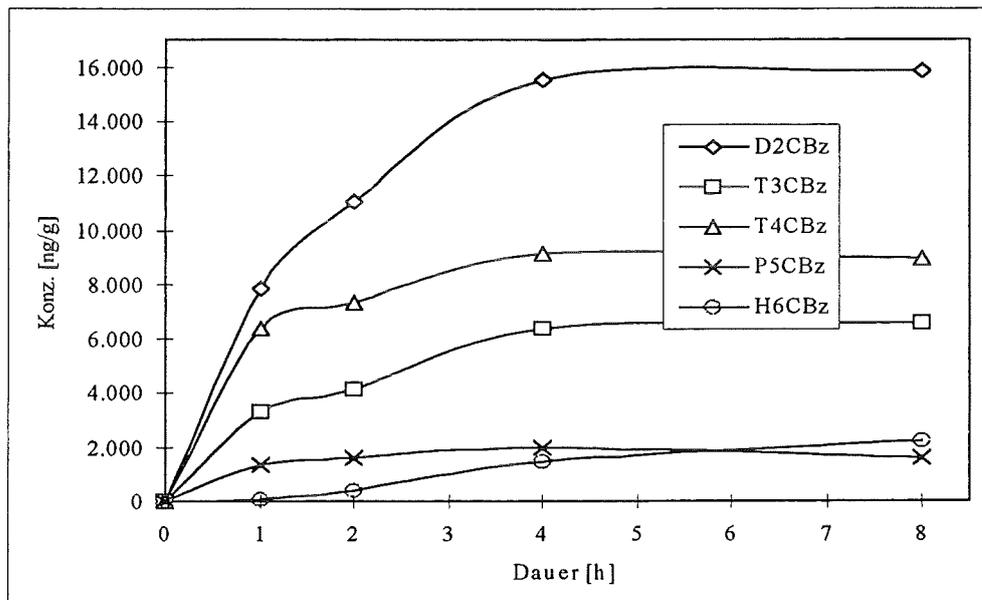


Abbildung 5.9.2-1: Konzentrationen der Polychlorbenzole (in ng/g) in der Gasphase von Versuchen mit HCl in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer (in Stunden) für die verschiedenen Chlorierungsstufen

Die Resultate der Chlorbenzolmengen in der Gasphase aus Experimenten mit HCl-Zusätzen ergeben für alle Chlorierungsstufen während der thermischen Behandlung einen Konzentrationsanstieg. Der Gehalt der Dichlorbenzole erhöht sich über 7830ng/g nach einer Stunde auf 15867ng/g bei acht Stunden. In gleicher Weise entwickelt sich die Menge der Trichlorbenzole über 3323ng/g nach einer Stunde bis zu 6589ng/g nach acht Stunden. Der Verlauf bei den Tetrachlorbenzolen bewegt sich über 6410ng/g nach einer Stunde zu 8976ng/g nach acht Stunden. Der Gehalt an Pentachlorbenzol wächst über 1351ng/g nach einer Stunde auf 1958ng/g nach vier Stunden und fällt leicht auf 1605ng/g nach acht Stunden. Einzig die Konzentration von Hexachlorbenzol steigt über 85ng/g nach einer Stunde auf 2221ng/g nach acht Stunden.

Verglichen mit den Chlorbenzolmengen in der Gasphase von Experimenten unter Standardbedingungen, sind die Konzentrationen bei Zusätzen von HCl höher. Es finden sich etwa die doppelten Werte, was auf eine deutlich vermehrte Entstehung dieser Verbindungen in den Versuchen mit HCl hinweist. Überdies wird die Endkonzentration erst nach einer längeren Experimentdauer erreicht. Offenbar ist unter diesen Bedingungen

die Chlorierungsreaktion gegenüber der Kohlenstoffabbaureaktion begünstigt und läuft schneller und länger ab als unter Standardbedingungen. Dieser Befund spricht für HCl als Chloridlieferanten bei der De-Novo-Synthese.

In Kapitel 5.9.1 werden die Resultate der Chlorbenzole in der Gasphase von Versuchen unter Standardbedingungen und auf der Asche in Beziehung gesetzt. Geht man hier analog vor, so ergibt sich für die niedrigeren Chlorierungsstufen eine deutliche Tendenz. Die Mengen an Di- und Trichlorbenzolen liegen nach acht Stunden auf dem Harz signifikant höher als auf der Asche nach einer Stunde. Das heißt, daß die innerhalb der ersten Stunde gebildeten Substanzen nicht nur verdampfen, sondern daß auch später noch weitere neu aufgebaut werden. Die Summe der Tetrachlorbenzole und der Gehalt an Hexachlorbenzol sind nach acht Stunden auf dem Harz ebenso groß wie nach einer Stunde auf der Asche. Der Schluß liegt nahe, daß ihre Synthese nach einer Stunde im wesentlichen abgeschlossen ist und sich die entstandenen Substanzen anschließend verflüchtigen. Allein die Menge des Pentachlorbenzols in der Gasphase beträgt selbst nach acht Stunden nur etwa die Hälfte der nach einer Stunde auf der Asche vorhandenen Verbindung. Also muß ein Verlust von Pentachlorbenzol auftreten, der eventuell auf eine Chlorierungsreaktion zurückzuführen ist.

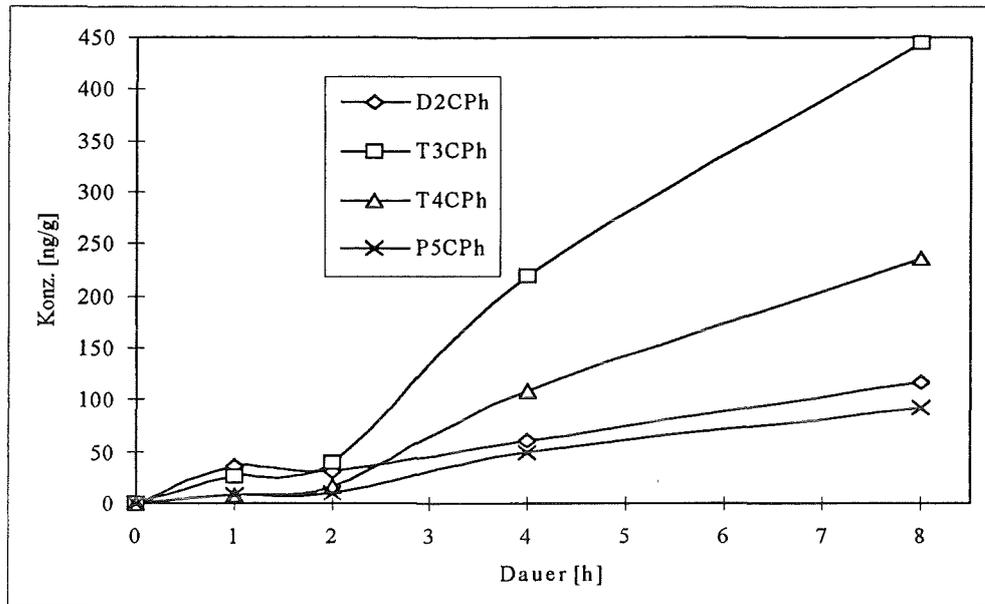


Abbildung 5.9.2-2: Konzentrationen der Polychlorphenole (in ng/g) in der Gasphase von Experimenten mit HCl in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer (in Stunden) für die verschiedenen Chlorierungsstufen

Einen etwas anderen Verlauf nehmen die Konzentrationen der Chlorphenole. Die Kurven steigen an, und zwar bei den Di- und Trichlorphenolen über 36ng/g bzw. 26ng/g nach einer Stunde auf 236ng/g (Di-) bzw. 445ng/g (Tri-) nach acht Stunden. Das Anwachsen der Werte für die Tetrachlorphenole und Pentachlorphenol erfolgt langsamer, nämlich über 8ng/g nach einer Stunde bis 116ng/g (Tetra-) bzw. 92ng/g (Penta-) nach acht Stunden.

Verglichen mit den Ergebnissen der Versuche unter Standardbedingungen, sind die Konzentrationen bei Zusätzen von HCl für die Tri- und Tetrachlorphenole und das Pentachlorphenol signifikant höher. Es finden sich die etwa eineinhalbfachen Werte für Trichlorphenole, die viereinhalbfachen für Tetrachlorphenole und die rund zehnfachen Werte für Pentachlorphenol. Dagegen beträgt der Gehalt der Dichlorphenole nur etwa die Hälfte. Die Endkonzentration wird ebenfalls erst bei längerer Experimentdauer erreicht. Anscheinend läuft unter diesen Bedingungen die Chlorierungsreaktion schneller und länger ab als unter Standardbedingungen. Auch ist eine Verschiebung zu höher chlorierten Spezies zu beobachten.

In Kapitel 5.8.1 wird die Abnahme der Konzentration der Chlorphenole auf der Flugasche beschrieben. Wäre sie in erster Linie durch Verdampfen der Substanzen zu erklären, dann müßten die nach einer Stunde entstandenen Mengen nahezu quantitativ auf den XAD-Harzen (nach acht Stunden) nachzuweisen sein. Es lassen sich lediglich die niedrigchlorierten Di- und Trichlorphenole zum großen Teil wiederfinden. Die Mengen für die Tetrachlorphenole und das Pentachlorphenol liegen viel niedriger. Das bedeutet offensichtlich, daß - außer bei den Trichlorphenolen - ein anderer Vorgang als die Ver-

dampfung für die Abnahme der Konzentration auf der Asche verantwortlich ist. Im Falle der Chlorphenole liegt die Erklärung nahe, daß es sich dabei um die Kondensation zweier Moleküle zu einem chlorierten Dibenzo-p-dioxin handelt (vgl. Kapitel 5.9.1).

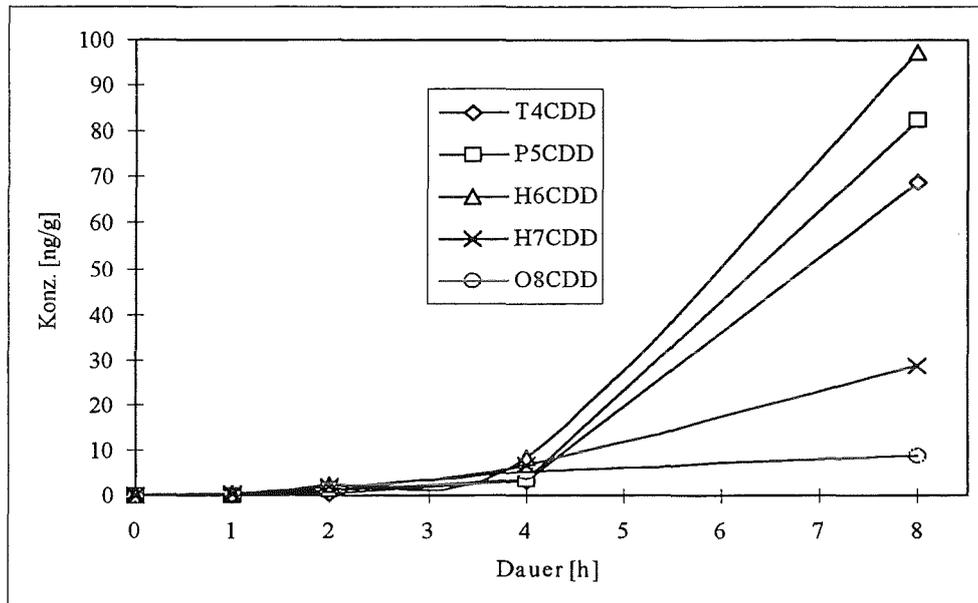


Abbildung 5.9.2-3: Konzentrationen der Polychlordibenzo-p-dioxine (in ng/g) in der Gasphase von Versuchen mit HCl in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer (in Stunden) für die verschiedenen Chlorierungsstufen

Die Werte der Konzentrationen verlaufen ähnlich wie die Ergebnisse für die chlorierten Dibenzo-p-dioxine in der Gasphase von Experimenten unter Standardbedingungen (Kapitel 5.9.1). Die Gehalte steigen ebenfalls an, jedoch steiler als in Versuchen mit synthetischer Luft allein. Schon nach vier Stunden zeigen sich meßbare Konzentrationen aller untersuchten Chlordioxine, nämlich zwischen 3ng/g (Tetra-) und 8ng/g (Hexa-). Nach acht Stunden liegen 69ng/g (Tetra-), 83ng/g (Penta-), 97ng/g (Hexa-), 29ng/g (Hepta-) und immerhin 9ng/g (Octachlordioxin) vor.

In der Gasphase von Experimenten mit HCl-Zusatz sind wesentlich mehr Dioxine enthalten. Außerdem finden sich die Substanzen sehr viel früher auf den XAD-Harzen wieder. Weiter fällt das veränderte Muster auf, weil nicht die Tetrachlordioxine den höchsten Anteil stellen, sondern die Hexa- und die Pentachlorverbindungen. Die hohen Mengen an Heptachlordioxinen und Octachlordioxin überraschen. Man kann sich vorstellen, daß HCl die Oberflächenstruktur der Flugasche verändert. Die Säure vermag Poren und Kanäle aufzuschließen, was den in diesen Strukturen gebildeten Spezies eine bessere Diffusion ermöglicht. Auf diese Weise verflüchtigen sich die Moleküle schneller von der

Asche als ohne Zusatz von HCl. Wie schon bei den polychlorierten Benzolen und Phenolen geht hier der Trend deutlich zu höher chlorierten Substanzen.

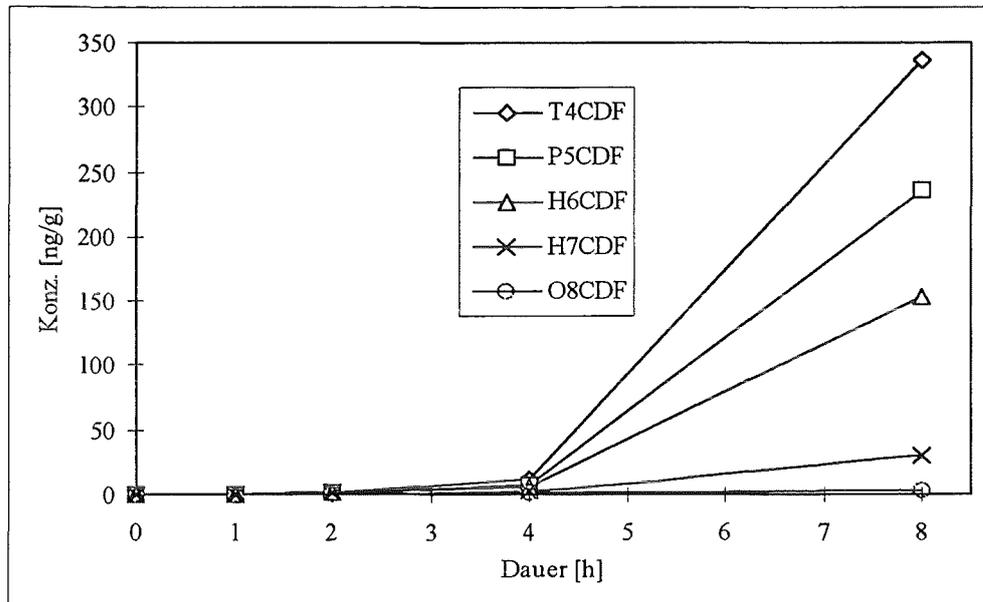


Abbildung 5.9.2-4: Konzentrationen der Polychlordibenzofurane (in ng/g) in der Gasphase von Experimenten mit HCl in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer (in Stunden) für die verschiedenen Chlorierungsstufen

Ein ähnlicher Konzentrationsverlauf wie bei den Dioxinen ergibt sich für die polychlorierten Dibenzofurane. Schon nach zwei Stunden sind 2ng/g Tetrachlorfurane auf dem XAD-Harz zu finden. Bis zu vier Stunden steigern sich die Werte auf 12ng/g (Tetra-), 8ng/g (Penta-), 6ng/g (Hexa-), 2ng/g (Hepta-) und 1ng/g (Octa-). Nach acht Stunden schließlich betragen die Konzentrationen 336ng/g (Tetra-), 237ng/g (Penta-), 153ng/g (Hexa-), 29ng/g (Hepta-) und 3ng/g (Octa-).

In Analogie zu den Dioxinen kommen in der Gasphase von Versuchen mit HCl-Zusätzen mehr Furane vor als in Experimenten unter Standardbedingungen. Anders als die Dioxine weisen die Furane allerdings das gewohnte Chlorierungsmuster auf. Die Konzentration ist für die niedrigchlorierten Tetrachlorfurane am höchsten und nimmt mit steigendem Chlorgehalt ab. Trotzdem können selbst vom Octachlorfuran noch 3ng/g detektiert werden. Die Ergebnisse sprechen ebenfalls für eine verstärkte Chlorierungsreaktion während der thermischen Behandlung. Wieder wirken sich die HCl-Zusätze positiv auf die Bildung der Verbindungen aus.

5.9.3 Versuche mit Beimischung von 440ppm SO₂

Die Abbildungen 5.9.3-1 bis 5.9.3-4 zeigen die Ergebnisse für den Gehalt der polychlorierten Benzole (5.9.3-1), Phenole (5.9.3-2), Dibenzo-p-dioxine (5.9.3-3) und Dibenzofurane (5.9.3-4). Die Werte gehen aus den Analysen von Eluaten der XAD-Harze aus Versuchen mit Beimischungen von SO₂ hervor.

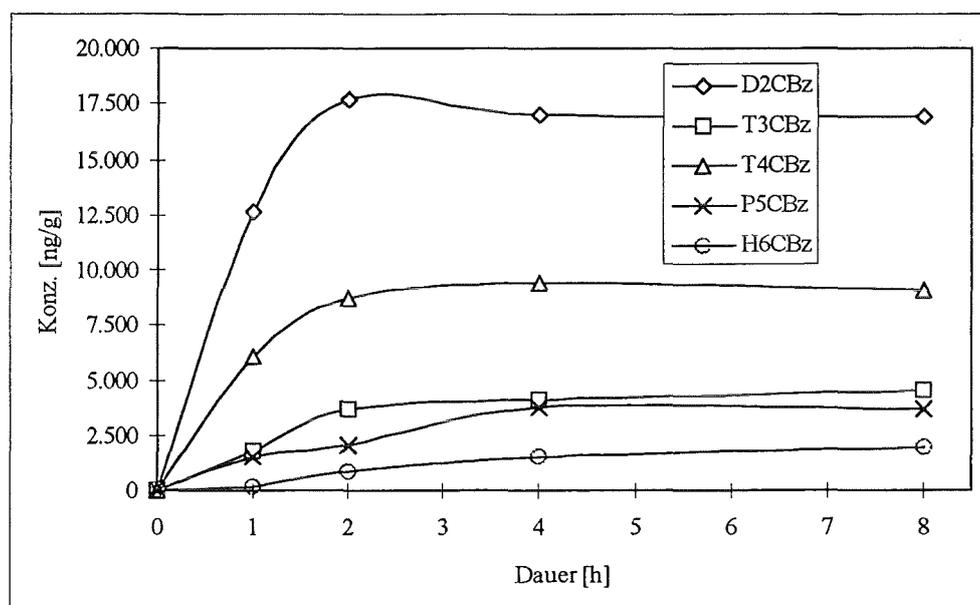


Abbildung 5.9.3-1: Konzentrationen der Polychlorbenzole (in ng/g) in der Gasphase von Experimenten mit SO₂ in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer (in Stunden) für die verschiedenen Chlorierungsstufen

Die Resultate der Chlorbenzolmengen in der Gasphase aus Versuchen mit SO₂-Zusätzen lassen zunächst für alle Chlorierungsstufen einen Konzentrationsanstieg erkennen. So nehmen die Dichlorbenzole über 12680ng/g nach einer Stunde auf ein Niveau um 17000ng/g zwischen zwei und acht Stunden zu. Die Summe der Trichlorbenzole liegt bei 1831ng/g nach einer Stunde und steigt auf 4521ng/g nach acht Stunden. Bei den Tetrachlorbenzolen verlaufen die Werte über 6076ng/g nach einer Stunde auf ein Niveau um 9000ng/g zwischen zwei und acht Stunden. Die Ergebnisse für das Penta- und Hexachlorbenzol wachsen über 1529ng/g bzw. 166ng/g nach einer Stunde auf 3633ng/g bzw. 1928ng/g nach acht Stunden.

Die Mengen der Tri-, Tetra- und Pentachlorbenzole und des Hexachlorbenzols bewegen sich in einer ähnlichen Größenordnung wie diejenigen aus den Experimenten mit HCl-Zusätzen. Die Gehalte der Dichlorbenzole sind aber wesentlich höher. Ganz offensichtlich überwiegen hier in Analogie zu den Versuchen mit synthetischer Luft und Zusätzen von HCl die niedrigchlorierten Benzole. Auch SO₂ hat also einen deutlich positiven Ein-

fluß auf die Bildungsreaktion der chlororganischen Substanzen bei der De-Novo-Synthese.

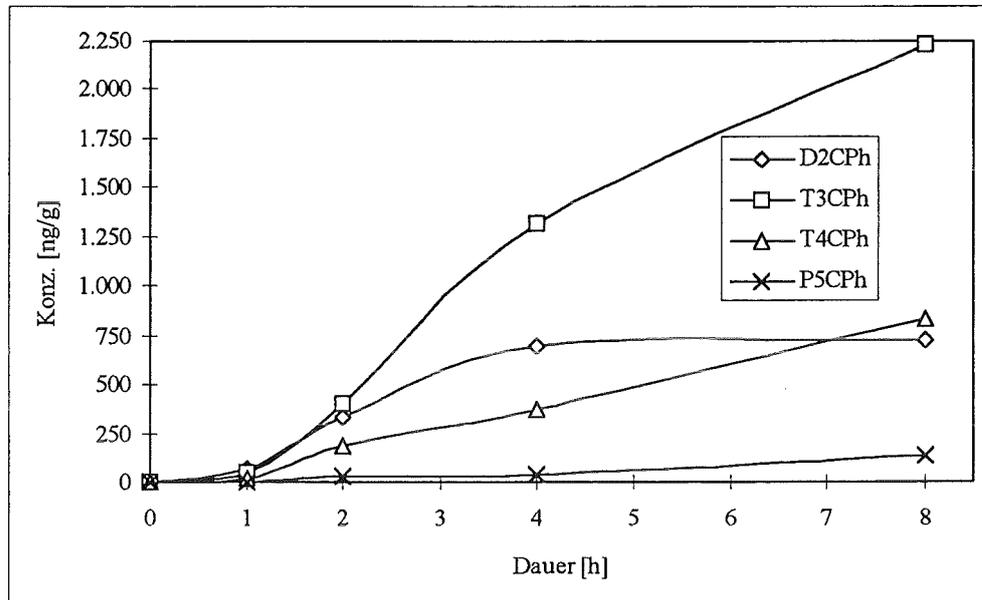


Abbildung 5.9.3-2: Konzentrationen der Polychlorphenole (in ng/g) in der Gasphase von Experimenten mit SO_2 in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer (in Stunden) für die verschiedenen Chlorierungsstufen

Die Resultate der Chlorphenolmengen in der Gasphase aus Versuchen mit Zusätzen von SO_2 zeigen zunächst für alle Chlorierungsstufen einen Konzentrationsanstieg während der thermischen Behandlung. Die Dichlorphenole nehmen über 70ng/g nach einer Stunde weiter bis auf 724ng/g nach acht Stunden zu. Die Summe der Trichlorphenole liegt außergewöhnlich hoch bei 54ng/g nach einer Stunde und 2232ng/g nach acht Stunden. Bei den Tetrachlorphenolen verlaufen die Werte über 17ng/g nach einer Stunde hin zu 839ng/g nach acht Stunden. Die Ergebnisse für das Pentachlorphenol steigen über 26ng/g nach zwei Stunden auf 138ng/g nach acht Stunden.

Die Kurven verlaufen wie in den Experimenten mit HCl -Zusätzen, allerdings liegen die Werte, abgesehen von Pentachlorphenol, deutlich höher. Auch dort ist die Summe der Trichlorphenole die größte. Wieder wird ein positiver Einfluß des SO_2 auf die Entstehung der Substanzen erkennbar, welcher stärker erscheint als derjenige von HCl . Da SO_2 selbst nicht als Chloridlieferant wirken kann, geht der Erklärungsansatz in die Richtung einer Beeinflussung der Flugaschenmatrix durch SO_2 . Denkbar ist eine saure Wirkung des SO_2 in Kombination mit dem zugesetzten Wasserdampf und eine Veränderung des pH-Milieus auf der Asche. So wird eventuell die Aktivität der Katalysatoren in Richtung De-Novo-Synthese gesteigert und damit ein Zuwachs von Organochlorverbindungen bewirkt.

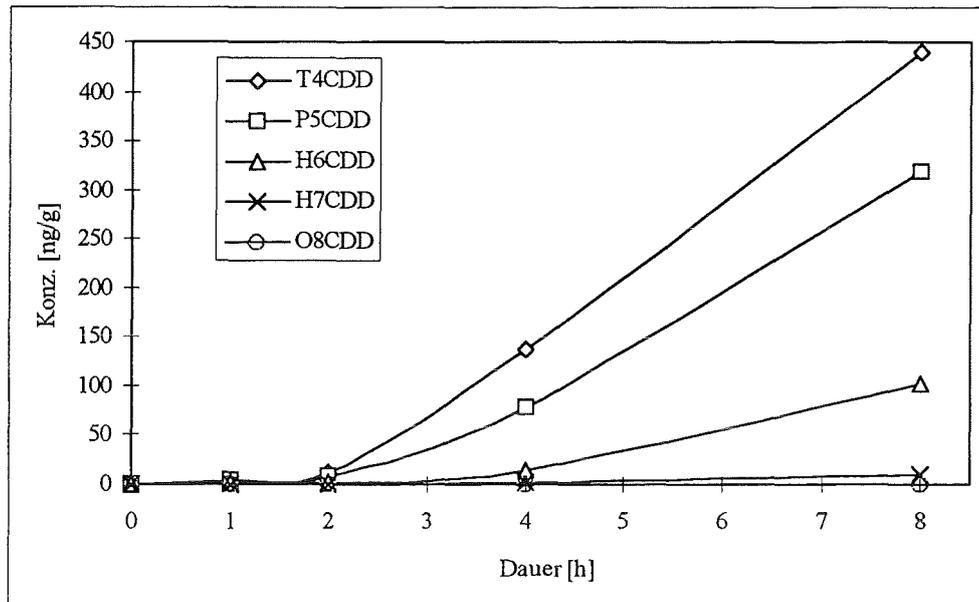


Abbildung 5.9.3-3: Konzentrationen der Polychlordibenzo-p-dioxine (in ng/g) in der Gasphase von Versuchen mit SO_2 in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer (in Stunden) für die verschiedenen Chlorierungsstufen

Der Konzentrationsverlauf der chlorierten Dibenzo-p-dioxine in der Gasphase von Experimenten mit SO_2 -Zusatz entwickelt sich analog dem aus Kapitel 5.9.2 für Versuche mit HCl -Zusatz. Die Werte steigen jedoch steiler an als in Experimenten mit HCl . Bereits nach einer Stunde finden sich meßbare Konzentrationen aller untersuchten Dioxine, nämlich zwischen 4ng/g Tetra- und 1ng/g Heptachlordioxin. Nach acht Stunden liegen 440ng/g Tetra-, 319ng/g Penta-, 102ng/g Hexa-, 10ng/g Hepta- und rund 1ng/g Octachlordioxin vor.

In der Gasphase von Experimenten mit SO_2 -Zusatz sind demnach wesentlich mehr Dioxine enthalten als in Standardversuchen oder solchen mit HCl -Zusatz. Außerdem finden sich die Substanzen sehr viel früher auf den XAD-Harzen wieder. Daneben fallen die hohen Mengen an Heptachlordioxinen und Octachlordioxin auf. Die SO_2 -Zusätze müssen einen Einfluß auf die Bildung der Verbindungen besitzen, der sich auch in besonderem Maße bei den höher chlorierten Spezies bemerkbar macht. Denkbar wären hier Auswirkungen auf die Struktur bzw. die Adsorptionseigenschaften der Flugasche.

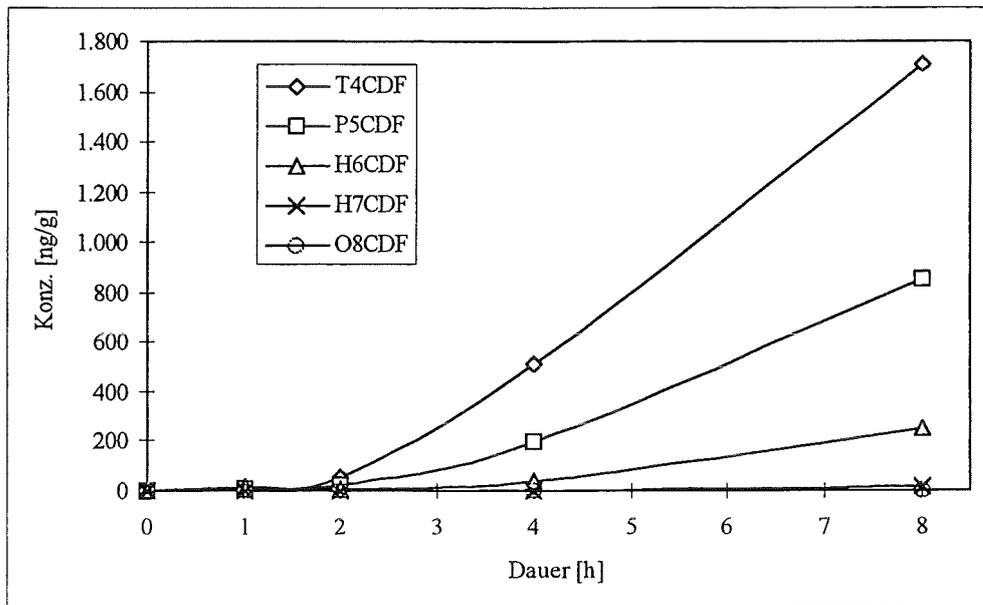


Abbildung 5.9.3-4: Konzentrationen der Polychlordibenzofurane (in ng/g) in der Gasphase von Experimenten mit SO_2 in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer (in Stunden) für die verschiedenen Chlorierungsstufen

Ein ähnlicher Konzentrationsverlauf wie bei den Dioxinen ergibt sich für die polychlorierten Dibenzofurane. Schon nach einer Stunde sind Mengen zwischen 16ng/g Tetra- und 4ng/g Hexachlorfuran auf dem XAD-Harz vorhanden. Nach acht Stunden schließlich betragen die Konzentrationen 1709ng/g (Tetra-), 850ng/g (Penta-), 246ng/g (Hexa-) und 17ng/g Heptachlorfuran.

Wie beim Vergleich der Dioxinkonzentrationen treten in der Gasphase von Versuchen mit SO_2 -Zusätzen ebenfalls mehr Furane auf als in Experimenten unter Standardbedingungen. Anders als bei den Dioxinen ist allerdings das Chlorierungsmuster das gewohnte. Die niederchlorierten Tetrachlorfuran weisen die höchsten Werte auf, die mit steigendem Chlorgehalt abnehmen. Die Ergebnisse sprechen erneut für eine verstärkte Chlorierungsreaktion im Verlauf der thermischen Behandlung. Wie die HCl-Zusätze wirken sich auch die SO_2 -Zusätze positiv auf die Bildung der Verbindungen aus.

5.10 Gesamtkonzentrationen der PCBz, PCPh, PCDD und PCDF in Flugaschenextrakten und in der Gasphase

Das folgende Kapitel stellt die aus den Resultaten der Kapitel 5.8 und 5.9 berechneten Gesamtmengen von Einzelkomponenten vor.

5.10.1 Versuche mit synthetischer Luft

In den Abbildungen 5.10.1-1 bis 5.10.1-4 finden sich graphische Darstellungen der Gesamtgehalte für die polychlorierten Benzole (5.10.1-1), Phenole (5.10.1-2), Dibenzo-p-dioxine (5.10.1-3) und Dibenzofurane (5.10.1-4) auf Flugaschen und in der Gasphase. Die Werte ergeben sich durch Addition der Resultate aus den Kapiteln 5.8.1 und 5.9.1.

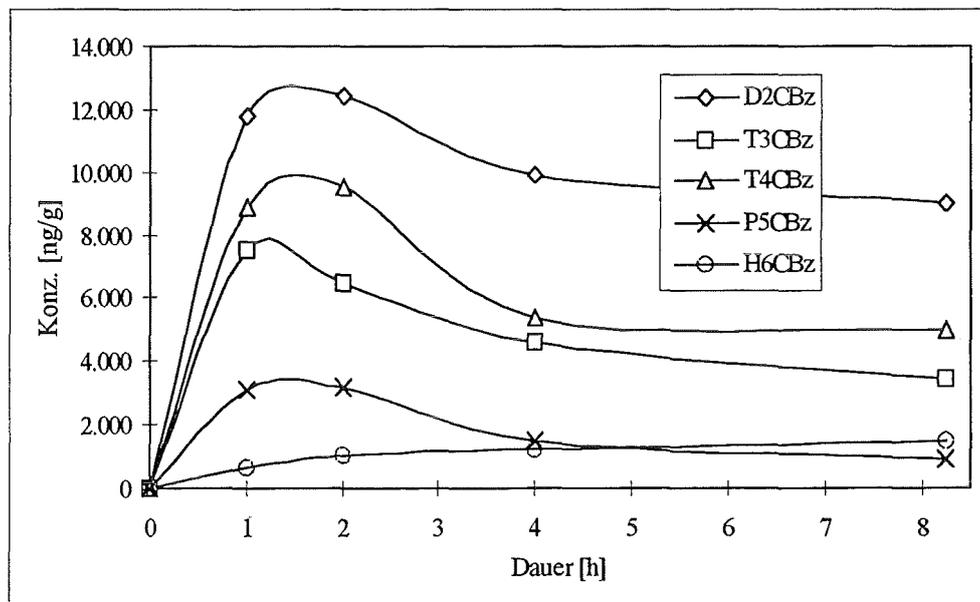


Abbildung 5.10.1-1: Gesamtkonzentrationen der Polychlorbenzole (in ng/g) auf der Flugasche und in der Gasphase der Experimente in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer (in Stunden) für die verschiedenen Chlorierungsstufen

Die Gesamtkonzentrationen der Chlorbenzole in der Gasphase und auf der Flugasche erhöhen sich anfangs für alle Chlorierungsstufen. Die Werte wachsen auf Plateaus um 12000ng/g (Di-), 9000ng/g (Tetra-) und 3100ng/g (Penta-) zwischen einer und zwei Stunden an. Danach zeigen sich leichte Verringerungen auf 7032ng/g (Di-), 4980ng/g (Tetra-) und 775ng/g (Penta-) nach acht Stunden. Der Gehalt der Trichlorbenzole nimmt auf 7499ng/g nach einer Stunde zu und fällt danach kontinuierlich bis 3447ng/g

nach acht Stunden. Eine Ausnahme bildet Hexachlorbenzol, dessen Werte über 639ng/g nach einer Stunde bis auf 1581ng/g nach acht Stunden ansteigen.

Das leichte Abfallen der Konzentrationen für die nicht perchlorierten Benzole zwischen zwei und acht Stunden ist unerwartet. Eigentlich wäre ein Anstieg bis zu einer Grenzkonzentration zu erwarten. Ein solcher Verlauf findet sich beim Hexachlorbenzol. Die Abnahme des Gehalts nach einem Maximum hingegen bedeutet entweder eine unvollständige Adsorption der Substanzen an das XAD-Harz oder einen Verlust bei der Aufarbeitung oder eine Zersetzung der Stoffe.

Eine Desorption der Substanzen von dem XAD-Harz kann wegen der in Kapitel 3.4 beschriebenen Vorgehensweise (Wechsel des Adsorberröhrchens bei langen Versuchszeiten) keine wesentliche Rolle spielen. Außerdem zeigen die Befunde aus Kapitel 5.9.1 den erwarteten Kurvenverlauf mit asymptotischer Annäherung an eine Grenzkonzentration für die Chlorbenzole. Verluste bei der Aufarbeitung fallen wegen der Verwendung eines internen Standards zur Quantifizierung nicht ins Gewicht. Die Zersetzung gerade der leichtflüchtigen Chlorbenzole ist aber in Anbetracht ihrer geringen Verweilzeit im Flugaschenbett nicht einleuchtend.

Angesichts des erwartungsgemäßen Verlaufs der Chlorbenzolgehalte in den Kapiteln 5.8.1 und 5.9.1 und der durch Fehlerfortpflanzung sehr großen Standardabweichungen ist es sinnvoll, die Werte in erster Näherung als konstant auf einem Niveau zwischen zwei und acht Stunden anzusehen.

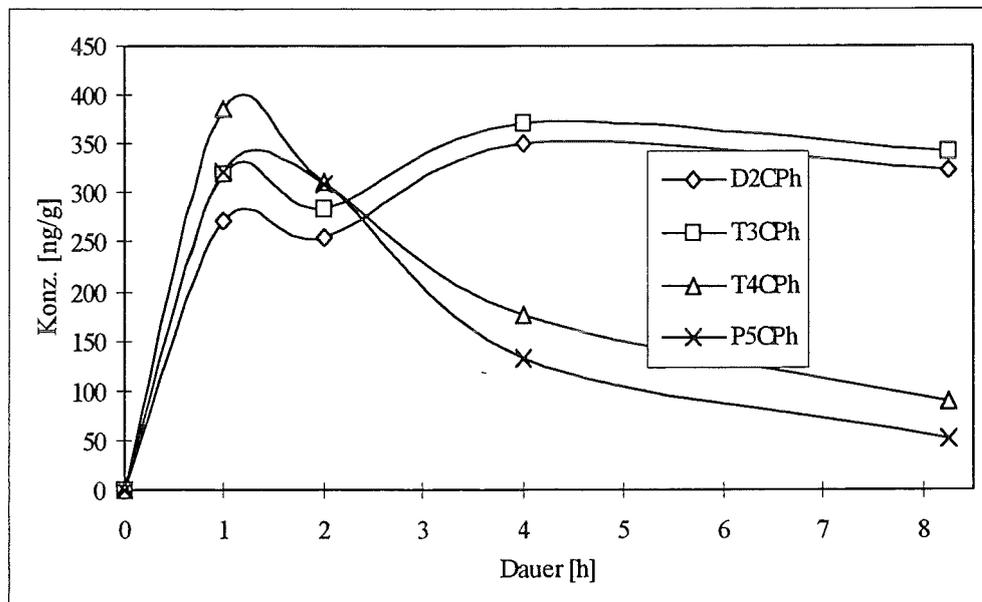


Abbildung 5.10.1-2: Gesamtkonzentrationen der Polychlorphenole (in ng/g) auf der Flugasche und in der Gasphase der Experimente in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer (in Stunden) für die verschiedenen Chlorierungsstufen

Bei den Verläufen der Gesamtkonzentrationen der Chlorphenole in der Gasphase und auf der Flugasche treten zwei unterschiedliche Trends zutage. Die niedriger chlorierten Di- und Trichlorphenole steigen in ihren Gehalten leicht an, und zwar über 273ng/g (Di-) bzw. 319ng/g (Tri-) nach einer Stunde auf ein Plateau von rund 340ng/g (Di-) bzw. 360ng/g (Tri-) zwischen vier und acht Stunden. Völlig entgegengesetzt entwickeln sich die hochchlorierten Tetrachlorphenole und das Pentachlorphenol. Die Werte fallen kontinuierlich von 387ng/g (Tetra-) bzw. 322ng/g (Penta-) nach einer Stunde auf 89ng/g (Tetra-) bzw. 52ng/g (Penta-) nach acht Stunden. Eine Erklärung für diese Abnahme liefert sicher die Dioxinbildung durch Kondensation zweier in 2- und/oder 6-Stellung chlorierter Phenole unter HCl-Abspaltung (vgl. Kapitel 5.9.1).

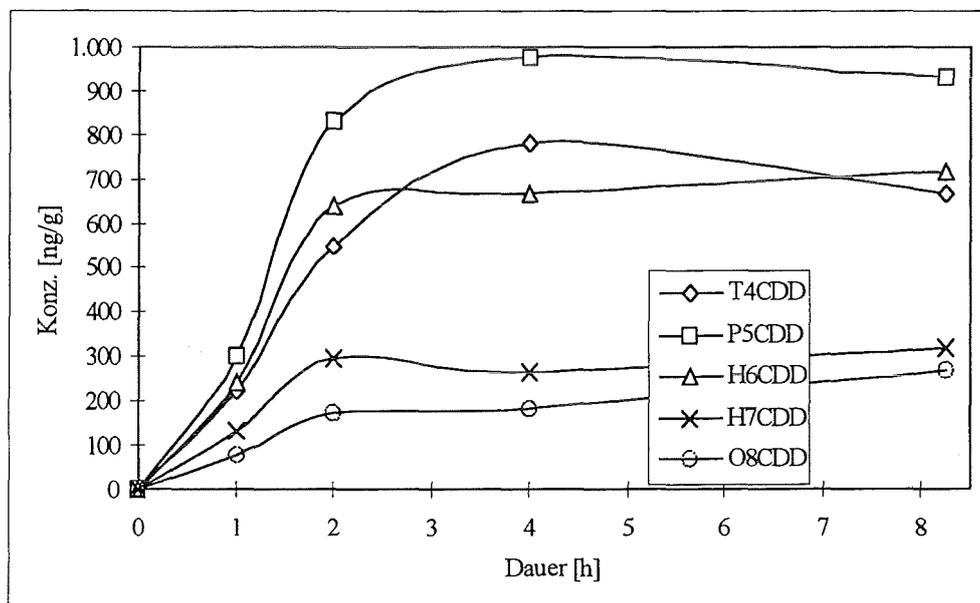


Abbildung 5.10.1-3: Gesamtkonzentrationen der Polychlordibenzodioxine (in ng/g) auf der Flugasche und in der Gasphase der Experimente in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer (in Stunden) für die verschiedenen Chlorierungsstufen

Die Summen der Konzentrationen chlorierter Dioxine in der Gasphase und auf der Asche steigen - wie erwartet - im Verlauf der thermischen Behandlung. Die Werte wachsen über 223ng/g (Tetra-), 300ng/g (Penta-), 241ng/g (Hexa-) und 133ng/g (Hepta-) nach einer Stunde auf konstante Niveaus von rund 700ng/g (Tetra- und Hexa-), 950ng/g (Penta-) und 300ng/g (Hepta-) nach zwei bis drei Stunden an. Der Gehalt von Octachlordioxin erhöht sich über 76ng/g nach einer Stunde auf 270ng/g nach acht Stunden.

Die auf konstante Plateaus zulaufenden Konzentrationen der Dioxine spiegeln sehr gut die Entstehung dieser Substanzen wieder. Nach etwa zwei bis drei Stunden ist die Bil-

ung abgeschlossen, und bis auf den Gehalt an Octachlordioxin verändern sich die Werte nicht mehr wesentlich. Somit findet unter den herrschenden Bedingungen keine meßbare Zersetzung dieser Substanzen statt. Im Hinblick auf ihre Stabilität wird dieses Ergebnis auch erwartet.

Der geringe Konzentrationsanstieg für das Octachlordioxin ist nur als Trend anzusehen, da die Unterschiede angesichts der Standardabweichungen der Einzelwerte nicht signifikant sind. Die Tendenz läßt sich aber leicht durch eine Weiterchlorierung von gebildeten und wegen ihrer hohen Siedepunkte auf der Asche verbleibenden niedrigchlorierten Dioxinen erklären.

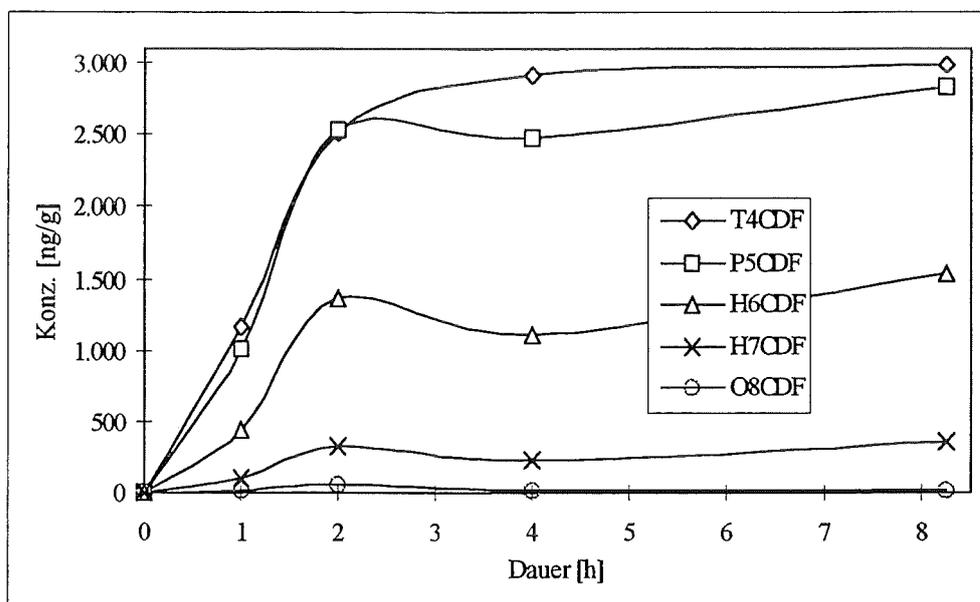


Abbildung 5.10.1-4: Gesamtkonzentrationen der Polychlordibenzofurane (in ng/g) auf der Flugasche und in der Gasphase der Experimente in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer (in Stunden) für die verschiedenen Chlorierungsstufen

Der Konzentrationsverlauf der Summe der chlorierten Furane in der Gasphase und auf der Asche ähnelt demjenigen der Dioxine. Hier ergeben sich auch Plateaus, die nach etwa zwei Stunden erreicht werden. Die Werte steigen über 1163ng/g (Tetra-), 1013ng/g (Penta-), 436ng/g (Hexa-) und 97ng/g (Hepta-) nach einer Stunde auf Niveaus von rund 3000ng/g (Tetra-), 2600ng/g (Penta-), 1350ng/g (Hexa-) und 300ng/g (Hepta-) nach zwei bis drei Stunden an. Der Gehalt von Octachlorfuran schwankt zwischen 11ng/g nach einer Stunde und 16ng/g nach acht Stunden.

Die gleichbleibenden Konzentrationen nach zwei bis drei Stunden verdeutlichen wieder die Bildung und die Persistenz der Verbindungen im System. Zersetzungen sind ebenfalls nicht meßbar.

5.10.2 Versuche mit Beimischung von 1600ppm HCl

Die Abbildungen 5.10.2-1 bis 5.10.2-4 stellen die Gesamtkonzentrationen für die polychlorierten Benzole (5.10.2-1), Phenole (5.10.2-2), Dibenzo-p-dioxine (5.10.2-3) und Dibenzofurane (5.10.2-4) auf Flugaschen und in der Gasphase vor. Man ermittelt die Werte durch Addition der Resultate aus den Kapiteln 5.8.2 und 5.9.2.

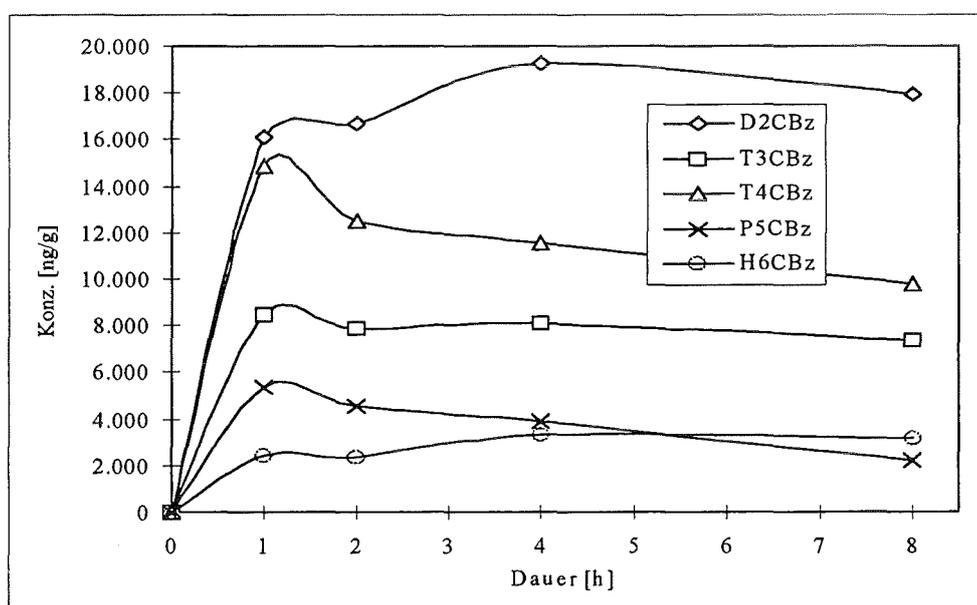


Abbildung 5.10.2-1: Gesamtmengen der Polychlorbenzole (in ng/g) auf der Flugasche und in der Gasphase der Experimente mit HCl in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer (in Stunden) für die verschiedenen Chlorierungsstufen

Die Gesamtkonzentrationen der chlorierten Benzole auf den Flugaschen und in der Gasphase zeigen für die einzelnen Chlorierungsstufen Anstiege auf relativ konstante Niveaus. So wachsen die Gehalte der Dichlorbenzole über 16108ng/g nach einer Stunde weiter auf 19281ng/g nach vier Stunden und fallen dann leicht bis zu 17956ng/g nach acht Stunden. Die Summe der Trichlorbenzole verharrt zwischen einer und acht Stunden auf einem Niveau von rund 8000ng/g. Die Werte für die Tetrachlorisomeren erreichen 14888ng/g nach einer Stunde und sinken anschließend bis auf 9743ng/g nach acht Stunden. Die Konzentration des Pentachlorbenzols steigt auf 5331ng/g nach einer Stunde und verringert sich im weiteren Verlauf bis zu 2185ng/g nach acht Stunden. Allein

Hexachlorbenzol läßt eine Zunahme über 2417ng/g nach einer Stunde auf rund 3000ng/g zwischen vier und acht Stunden erkennen.

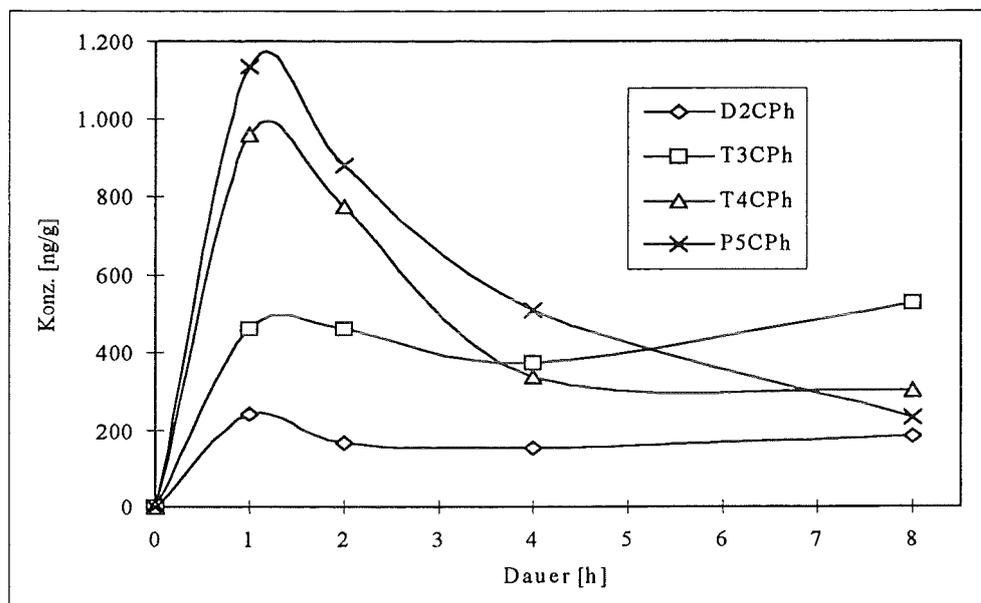


Abbildung 5.10.2-2: Gesamtkonzentrationen der Polychlorphenole (in ng/g) auf der Flugasche und in der Gasphase der Versuche mit HCl in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer (in Stunden) für die verschiedenen Chlorierungsstufen

Die Summen der Konzentrationen von chlorierten Phenolen auf den Flugaschen und in der Gasphase weisen für die einzelnen Chlorierungsstufen verschiedene Tendenzen auf. Die niedrigchlorierten Di- und Trichlorverbindungen steigen auf 243ng/g (Di-) bzw. 463ng/g (Tri-) nach einer Stunde und halten sich während der weiteren thermischen Behandlung mit 186ng/g (Di-) bzw. 528ng/g (Tri-) auf diesem Niveau. Völlig konträr verlaufen die Gehalte der höher chlorierten Tetrachlorphenole und des Pentachlorphenols. Ihre Werte nehmen zunächst auf 958ng/g (Tetra-) bzw. 1133ng/g (Penta-) nach einer Stunde zu und fallen anschließend bis 303ng/g (Tetra-) bzw. 234ng/g (Penta-) nach acht Stunden ab.

Die Entwicklung der Konzentrationen zeigt einen klaren Trend zu hochchlorierten Substanzen. Ihre Gehalte liegen höher als in Versuchen mit synthetischer Luft. Das Absinken der Mengen an Tetrachlorphenolen und an Pentachlorphenol nach dem Maximum bei einer Stunde ist auf Dimerisierungen zu Dioxinen zurückzuführen (vgl. Kapitel 5.9.1). Die Werte der niedrigchlorierten Di- und Trichlorphenole bewegen sich in derselben Größenordnung wie in den Experimenten mit synthetischer Luft.

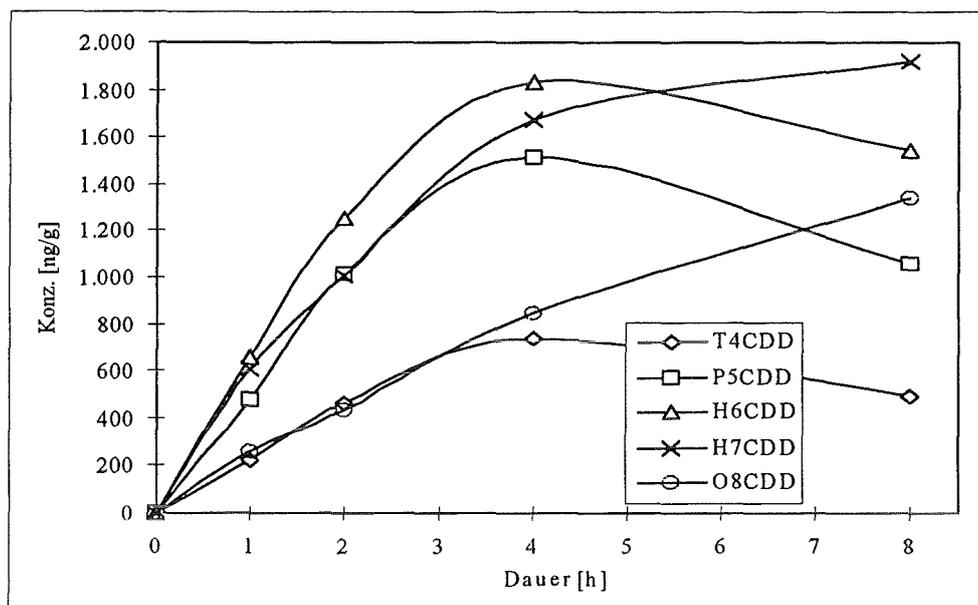


Abbildung 5.10.2-3: Gesamtkonzentrationen der Polychlordibenzodioxine (in ng/g) auf der Flugasche und in der Gasphase der Experimente mit HCl in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer (in Stunden) für die verschiedenen Chlorierungsstufen

Die Summen der Konzentrationen von chlorierten Dibenzodioxinen auf den Flugaschen und in der Gasphase zeigen für alle Chlorierungsstufen zunächst einen ansteigenden Verlauf. Die Gehalte wachsen bis 741ng/g (Tetra-), 1514ng/g (Penta-), 1832ng/g (Hexa-), 1672ng/g (Hepta-) und 846ng/g (Octa-) nach vier Stunden an. Die Konzentrationen der niedrigchlorierten Verbindungen sinken anschließend leicht auf 493ng/g (Tetra-), 1056ng/g (Penta-) und 1542ng/g (Hexa-) nach acht Stunden. Die hochchlorierten Heptachlordioxine und das Octachlorisomer nehmen in ihrem Gehalt zu bis 1918ng/g (Hepta-) bzw. 1338ng/g (Octa-).

Zwar sind die Konzentrationsänderungen zwischen vier und acht Stunden unter Berücksichtigung der Standardabweichungen dieser Mittelwerte nicht signifikant. Sie können allerdings im Zusammenhang mit dem schon oben (Kapitel 5.8.2) erkannten Trend hin zu höher chlorierten Verbindungen als Hinweis interpretiert werden. Demnach entstehen aus niedrigchlorierten Spezies durch Weiterchlorierung höher chlorierte Substanzen, wenn die Verweilzeit auf der Asche groß genug ist.

Verglichen mit den Ergebnissen aus Kapitel 5.10.1, fallen die höheren Konzentrationen der Dioxine und die Verlagerung hin zu höher chlorierten Isomeren auf. Bei den Aschen aus Standardversuchen liegen die Werte für Penta-, Tetra- und Hexachlordioxine am höchsten. Auf den Aschen aus Versuchen mit HCl-Zusatz finden sich hauptsächlich Hexa-, Hepta- und Pentachlordioxine, aber auch in großem Umfang das Octachlordioxin. Der Beitrag der Tetrachlordioxine ist dabei sehr gering. Erneut läßt sich der positive

Einfluß von HCl auf die Bildung von chlorierten und besonders von hochchlorierten Substanzen feststellen.

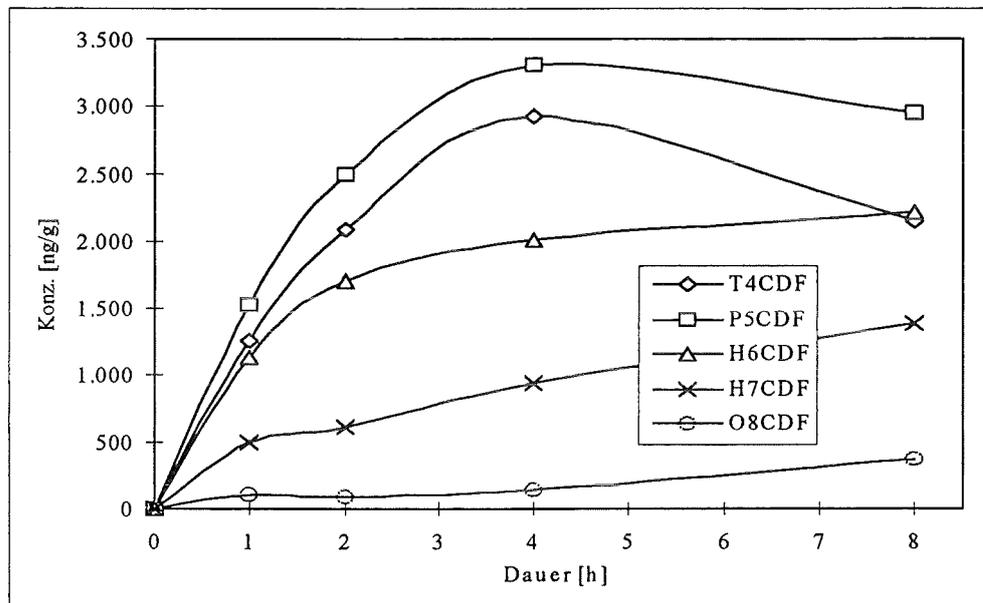


Abbildung 5.10.2-4: Gesamtkonzentrationen der Polychlordibenzofurane (in ng/g) auf der Flugasche und in der Gasphase der Experimente mit HCl in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer (in Stunden) für die verschiedenen Chlorierungsstufen

Die Gesamtkonzentrationen der Furane auf der Flugasche und in der Gasphase weisen für alle Chlorierungsstufen anfangs einen Anstieg auf. Die Gehalte der Tetra- und der Pentachlorfurane wachsen bis auf 2931ng/g bzw. 3306ng/g nach vier Stunden an. Danach sinken sie leicht auf 2154ng/g (Tetra-) bzw. 2951ng/g (Penta-) nach acht Stunden. Die Werte der Hexa- und der Heptachlorfurane erhöhen sich über 1131ng/g bzw. 498ng/g nach einer Stunde weiter auf 2218ng/g (Hexa-) bzw. 1393ng/g (Hepta-) nach acht Stunden. Das Octachlorfuran bleibt bis zu vier Stunden auf einem Niveau um 100ng/g und steigt dann auf 366ng/g nach acht Stunden.

Diese Erhöhung ist zwar auch hier nicht signifikant, bestätigt im Vergleich mit den Resultaten aus Kapitel 5.10.1 aber ebenfalls die Tendenz zu höher chlorierten Verbindungen. Die Konzentrationsbereiche lassen sich unter beiden Versuchsbedingungen durchaus vergleichen. Lediglich die Gehalte der Heptachlorfurane und des Octachlorfurans liegen merklich höher. Dadurch bestätigt sich wiederum der positive Effekt des HCl auf die Chlorierungsreaktion und da auf die Bildung von hochchlorierten Spezies.

5.10.3 Versuche mit Beimischung von 440ppm SO₂

Die Abbildungen 5.10.3-1 bis 5.10.3-4 verdeutlichen die Gesamtgehalte für die polychlorierten Benzole (5.10.3-1), Phenole (5.10.3-2), Dibenzo-p-dioxine (5.10.3-3) und Dibenzofurane (5.10.3-4) auf Flugaschen und in der Gasphase graphisch. Die Werte ergeben sich durch Addition der Resultate aus den Kapiteln 5.8.3 und 5.9.3.

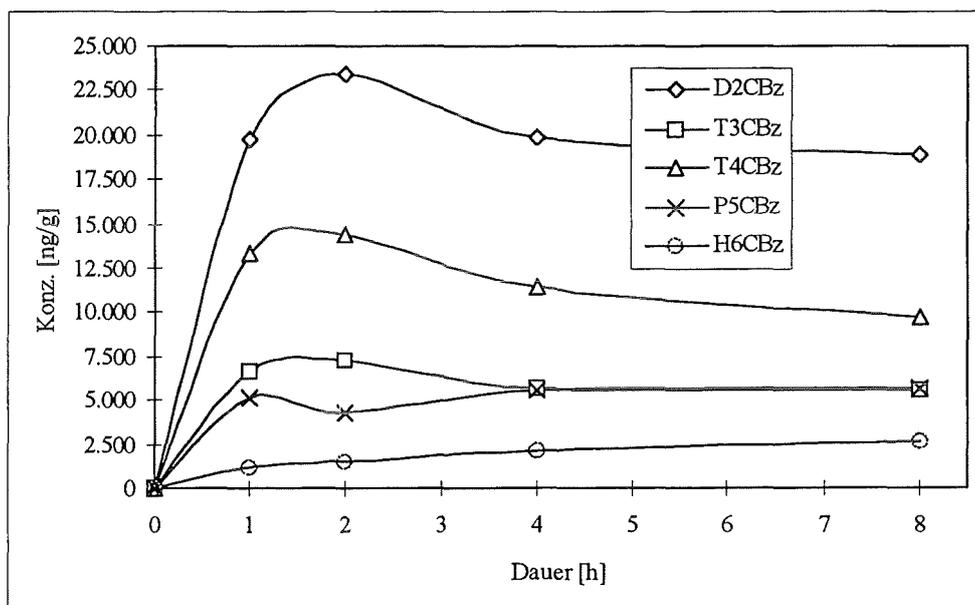


Abbildung 5.10.3-1: Gesamtkonzentrationen der Polychlorbenzole (in ng/g) auf der Flugasche und in der Gasphase der Experimente mit SO₂ in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer (in Stunden) für die verschiedenen Chlorierungsstufen

Die Summen der Konzentrationen der Chlorbenzole auf den Flugaschen und in der Gasphase lassen verschiedene Tendenzen erkennen. Der Gehalt der Dichlorbenzole steigt bereits nach einer Stunde auf ein relativ konstantes Niveau von rund 20000ng/g und bleibt im weiteren Verlauf innerhalb der Standardabweichungen auf diesem Plateau. Genauso verhalten sich die Werte für das Pentachlorbenzol, die ebenfalls nach einer Stunde auf einem Plateau um 5000ng/g verharren. Die Tri- und Tetrachlorbenzole wachsen bis 7240ng/g (Tri-) bzw. 14468ng/g (Tetra-) nach zwei Stunden und sinken danach leicht auf 5567ng/g (Tri-) bzw. 9696ng/g (Tetra-) nach acht Stunden. Die Konzentration des Hexachlorbenzols schließlich erhöht sich über 1170ng/g nach einer Stunde auf 2657ng/g nach acht Stunden.

Die Mengen liegen im selben Bereich wie solche in Versuchen mit HCl-Zusätzen. Als Erklärung für die gefundenen Kurvenverläufe wird auf die Ausführungen aus den vorangegangenen Abschnitten verwiesen.

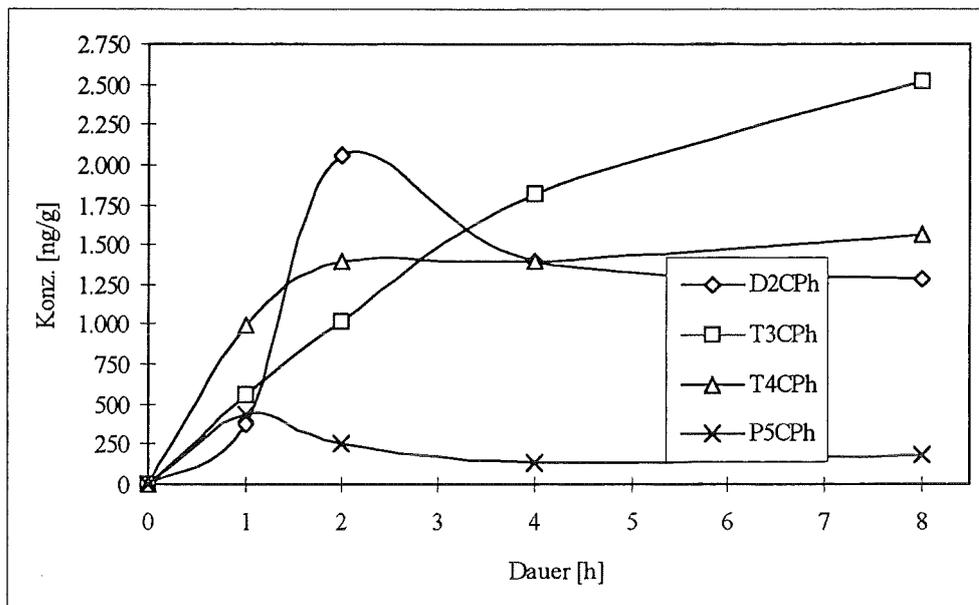


Abbildung 5.10.3-2: Gesamtkonzentrationen der Polychlorphenole (in ng/g) auf der Flugasche und in der Gasphase der Experimente mit SO_2 in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer (in Stunden) für die verschiedenen Chlorierungsstufen

Die Gesamtkonzentrationen der Chlorphenole auf der Flugasche und in der Gasphase weisen für sämtliche Chlorierungsstufen zunächst einen Anstieg auf. Der Gehalt der Dichlorphenole nimmt über 372ng/g nach einer Stunde bis 2062ng/g nach zwei Stunden zu und fällt dann auf rund 1300ng/g zwischen vier und acht Stunden ab. Die Werte für die Trichlorphenole wachsen über 558ng/g nach einer Stunde bis 2531ng/g nach acht Stunden. Die Summe der Tetrachlorphenole erhöht sich über 995ng/g nach einer Stunde auf ein Plateau um 1400ng/g zwischen zwei und acht Stunden. Die Konzentration der Pentachlorverbindung verringert sich von 439ng/g nach einer Stunde kontinuierlich bis zu 178ng/g nach acht Stunden.

Die Konzentrationen bewegen sich auf einem ähnlichen Niveau wie diejenigen in Versuchen mit HCl. Dadurch bestätigt sich ein ähnlicher Einfluß von SO_2 auf die Bildung chlororganischer Verbindungen. Eine nähere Erläuterung geben bereits die vorausgehenden Abschnitte.

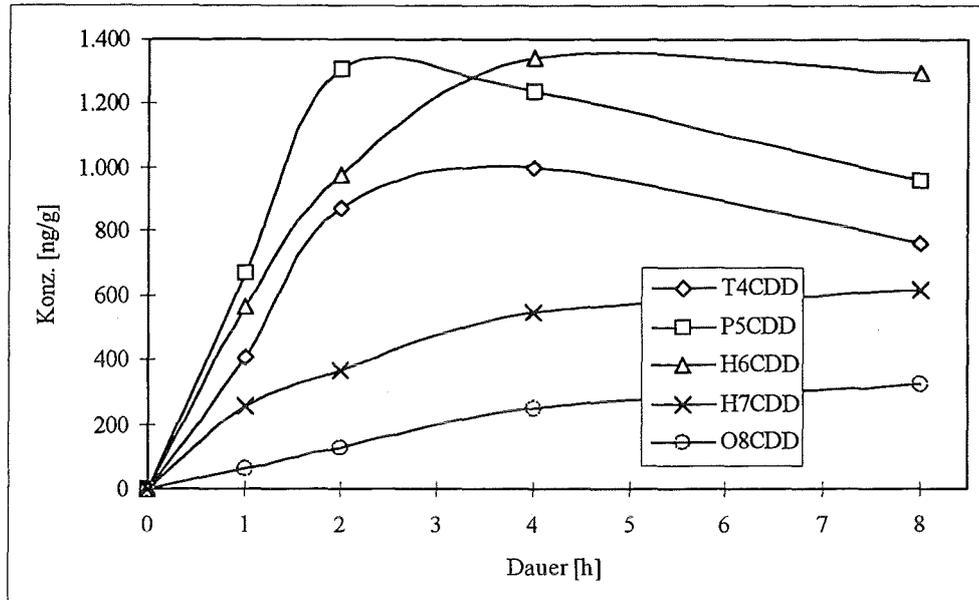


Abbildung 5.10.3-3: Gesamtkonzentrationen der Polychlordibenzodioxine (in ng/g) auf der Flugasche und in der Gasphase der Experimente mit SO_2 in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer (in Stunden) für die verschiedenen Chlorierungsstufen

Die Gesamtkonzentrationen der Dioxine auf der Flugasche und in der Gasphase zeigen für alle Chlorierungsstufen anfangs einen Anstieg. Die Gehalte wachsen über 409ng/g (Tetra-), 665ng/g (Penta-) bzw. 565ng/g (Hexa-) nach einer Stunde auf 1305ng/g (Penta-) nach zwei Stunden bzw. 1001ng/g (Tetra-) und 1344ng/g (Hexa-) nach vier Stunden an. Danach fallen sie leicht auf 759ng/g (Tetra-), 957ng/g (Penta-) bzw. 1297ng/g (Hexa-) nach acht Stunden. Die Werte für die Heptachlordioxine und das Octachlorisomer erhöhen sich über 253ng/g (Hepta-) bzw. 66ng/g (Octa-) nach einer Stunde auf 614ng/g (Hepta-) bzw. 324ng/g (Octa-) nach acht Stunden.

Es findet sich erneut der Trend zu hochchlorierten Spezies, deren Gehalte sogar nach acht Stunden noch ansteigen. Die Werte der niederchlorierten Verbindungen sinken zwischen vier und acht Stunden - ein Hinweis auf eine mögliche Weiterchlorierung. Die Größenordnung der Mengen entspricht derjenigen aus HCl-Versuchen und bekräftigt ebenfalls die positive Wirkung von SO_2 auf die Bildung chlorierter Verbindungen. Im übrigen gelten wieder die Darlegungen aus früheren Abschnitten.

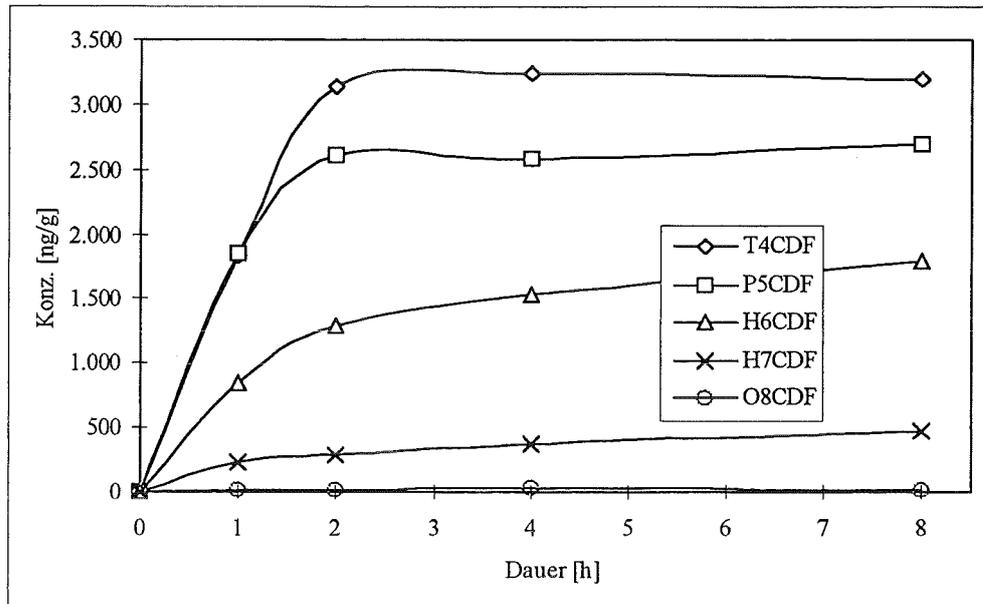


Abbildung 5.10.3-4: Gesamtkonzentrationen der Polychlordibenzofurane (in ng/g) auf der Flugasche und in der Gasphase der Experimente mit SO_2 in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer (in Stunden) für die verschiedenen Chlorierungsstufen

Die Gesamtkonzentrationen der Furane auf der Flugasche und in der Gasphase steigen für sämtliche Chlorierungsstufen zunächst an. Die Gehalte wachsen über 1831 ng/g (Tetra-) bzw. 1845 ng/g (Penta-) nach einer Stunde auf Plateaus von rund 2600 ng/g (Tetra-) bzw. 3200 ng/g (Penta-) an. Die Werte der Hexa- und Heptachlorverbindungen erhöhen sich über 844 ng/g und 233 ng/g nach einer Stunde auf 1800 ng/g (Hexa-) und 480 ng/g (Hepta-) nach acht Stunden. Die Konzentration des Octachlorfurans bleibt nach einer Stunde während der weiteren thermischen Behandlung konstant um 20 ng/g.

Erklärungen zu dem Verlauf der Kurven und den Konzentrationen der Substanzen bieten obige Ausführungen. Wieder bestätigt sich der positive Einfluß von SO_2 auf die Bildung von Organochlorverbindungen.

5.11 Korrelation zwischen dem Chlorbeitrag der entstehenden Verbindungsklassen und den Summenparametern ROX, VOX und TOX

Im folgenden Kapitel werden die Gehalte des organisch gebundenen Chlors in Relation zu den Konzentrationen der analysierten Einzelverbindungen gesetzt.

5.11.1 Die Korrelation für die Differenz des ROX

Die Ergebnisse aus Kapitel 5.1 zeigen, daß die ROX-Werte auf den verschiedenen behandelten Aschen von einer Ausgangsmenge mehr oder weniger stark abnehmen. Daher kann nur eine Korrelation der Einzelsubstanzen zum abgebauten ROX-Anteil erfolgen. Dafür berechnet man aus den Konzentrationen der Einzelverbindungen ihren Chlorgehalt und bezieht ihn auf die Differenz des ROX zwischen der Zeit $t = 0$ und der jeweiligen Versuchsdauer.

Abbildung 5.11.1-1 stellt die Anteile des Chlors in Einzelverbindungen am abgebauten ROX dar. Man erkennt, daß die Werte für Experimente mit synthetischer Luft und für solche mit SO_2 -Zusätzen gleich groß sind. Sie betragen für eine Stunde 10% bzw. 7% und fallen auf 2% nach acht Stunden. Höher liegen hingegen die Raten auf Aschen aus Versuchen mit HCl-Beimischungen. Ausgehend von 23% nach einer Stunde, sinken sie bis 3% nach acht Stunden.

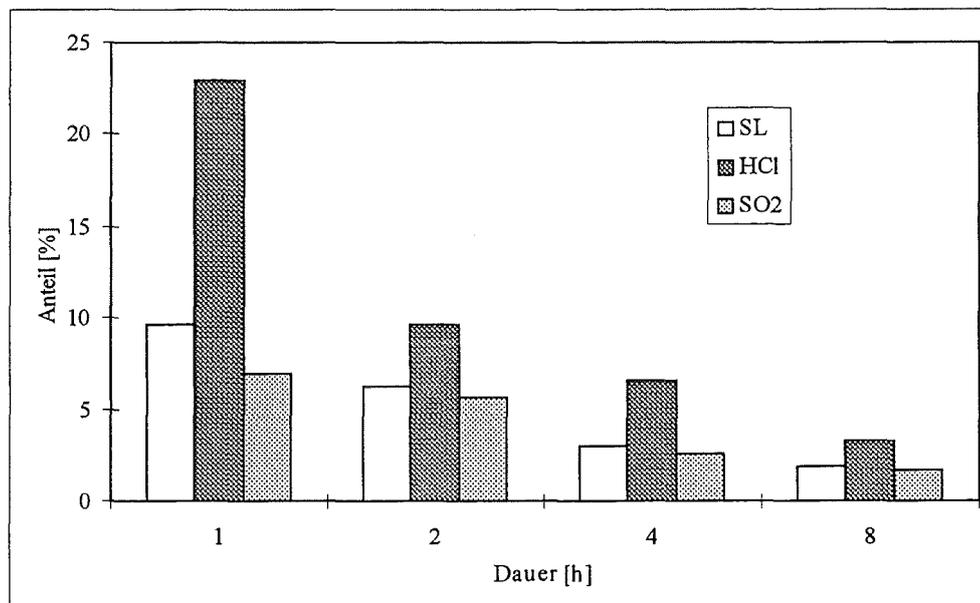


Abbildung 5.11.1-1: Anteil (in Prozent) des in Einzelsubstanzen enthaltenen Chlorgehalts an der abgebauten ROX-Menge in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer (in Stunden)

Die Quoten nehmen im Verlauf der thermischen Behandlung ab. Dieser Befund erklärt sich durch das Verdampfen der Moleküle von der Asche. Offensichtlich verläuft die Verflüchtigung schneller als der Abbau des organisch gebundenen Chlors. Darauf weist auch der Anteil der einzelnen Verbindungsklassen am Gesamtbeitrag hin. Bei kurzen Reaktionszeiten von einer und zwei Stunden tragen die Chlorbenzole den Hauptanteil zur Gesamtrate bei. Nach vier und ganz besonders nach acht Stunden jedoch treten die Chlorfurane in den Vordergrund. Nun liefern sie einen Großteil des Beitrags. Tabelle 5.11.1-1 gibt einen Überblick über die einzelnen Werte.

Tabelle 5.11.1-1: Anteile (in Prozent) des von den einzelnen Substanzklassen beigetragenen Chlorgehalts an der abgebauten ROX-Menge in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer (in Stunden)

Dauer	SL				HCl				SO ₂			
	PCBz	PCPh	PCDD	PCDF	PCBz	PCPh	PCDD	PCDF	PCBz	PCPh	PCDD	PCDF
1	8,5	0,3	0,2	0,2	17,5	1,7	1,2	2,4	5,2	0,5	0,4	0,9
2	4,9	0,2	0,3	0,3	6,3	0,1	1,2	1,9	3,3	0,6	0,6	1,2
4	1,8	0,1	0,3	0,3	2,9	0,2	1,4	2,0	1,1	0,3	0,4	0,7
8	0,8	0,0	0,3	0,7	0,9	0,1	1,0	1,3	0,7	0,2	0,3	0,5

Bemerkenswert ist die Tatsache, daß der Anteil der Chlordioxine für die gesamte Dauer der thermischen Behandlung innerhalb der einzelnen Versuchsreihen konstant bleibt. Daraus sollte sich der Ansatz für eine Korrelation der Dioxinkonzentration mit dem ROX-Gehalt als Leitparameter ableiten lassen. Dies wurde in der Vergangenheit für die Chlorbenzole versucht, führte aber nicht zu brauchbaren Ergebnissen.

5.11.2 Die Korrelation für den VOX

Im Falle des flüchtigen organisch gebundenen Chlors ist eine direkte Korrelation zwischen dem Chlorbeitrag der in der Gasphase detektierten Einzelverbindungen und dem Summenparameter VOX möglich. In Abbildung 5.11.2-1 sind die Resultate grafisch dargestellt. Die Anteile erreichen in Experimenten mit synthetischer Luft und mit Beimischungen von HCl nach einer Stunde 9% . Für SO₂-Zusätze ergeben sich 14% . Die Raten verändern sich während der weiteren Behandlung in erster Näherung nicht.

Die Ergebnisse beweisen, daß der Anteil an organisch gebundenem Chlor, den die untersuchten Substanzklassen zur Gesamtmenge des VOX beisteuern, für die ganze Versuchsdauer relativ konstant ist. Das rechtfertigt auch die Betrachtung dieser Substanzklassen sozusagen als „pars pro toto“.

Der Chlorbeitrag der einzelnen Verbindungsklassen an der Gesamtquote bleibt ebenfalls während der Experimente gleich, wie die Zahlen in Tabelle 5.11.2-1 zeigen. Die Kon-

zentration der Spezies in der Gasphase wird hauptsächlich von ihren Siedepunkten bestimmt.

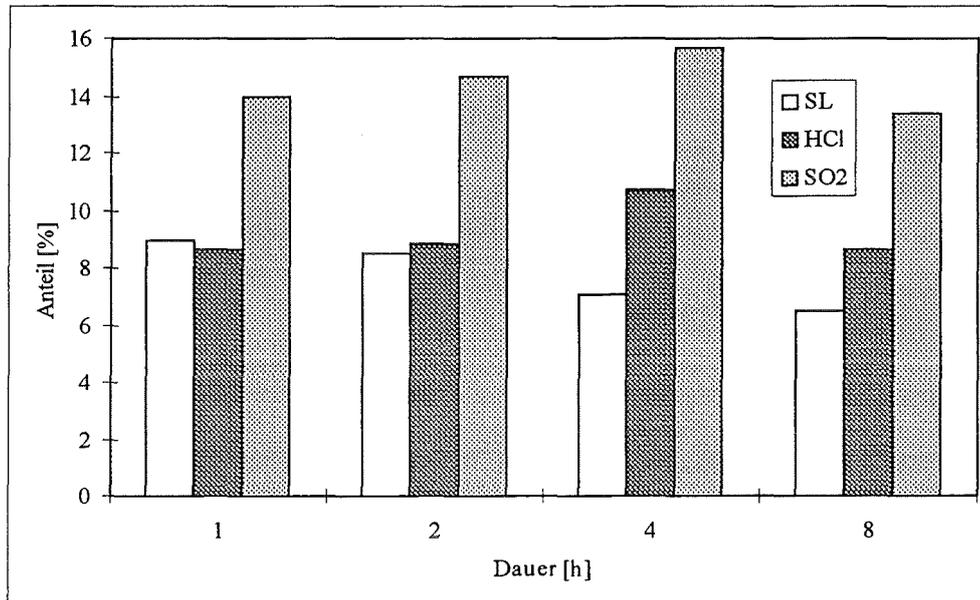


Abbildung 5.11.2-1: Anteil (in Prozent) des in Einzelsubstanzen enthaltenen Chlorgehalts an der entstandenen VOX-Menge in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer (in Stunden)

Erwartungsgemäß liegt wieder der Anteil der Chlorbenzole am höchsten. Sie haben von den untersuchten Verbindungen die niedrigsten Siedepunkte. Bei den Chlorphenolen spielt neben dem Dampfdruck aber noch die Wasserdampflichkeit eine wesentliche Rolle. Der Vergleich der Werte aus Versuchen mit synthetischer Luft und aus solchen mit HCl- und SO₂-Zusätzen macht dies deutlich. Beimischungen von sauer reagierenden Komponenten zum Reaktionsgas vermindern offensichtlich die Phenolgehalte in der Gasphase. Das läßt sich mit einer Protonierung der Chlorphenole erklären, die ihre Siedepunkte ganz erheblich steigert.

Tabelle 5.11.2-1: Anteile (in Prozent) des von den einzelnen Substanzklassen beigetragenen Chlorgehalts an der entstandenen VOX-Menge in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer (in Stunden)

Dauer	SL				HCl				SO ₂			
	PCBz	PCPh	PCDD	PCDF	PCBz	PCPh	PCDD	PCDF	PCBz	PCPh	PCDD	PCDF
1	6,0	2,9	0,0	0,0	8,6	0,0	0,0	0,0	13,9	0,1	0,0	0,0
2	5,7	2,8	0,0	0,0	8,8	0,0	0,0	0,0	14,3	0,4	0,0	0,0
4	4,6	2,4	0,0	0,0	10,6	0,1	0,0	0,0	14,5	0,9	0,1	0,3
8	4,2	2,2	0,0	0,1	8,2	0,2	0,1	0,2	11,3	1,2	0,2	0,8

5.11.3 Die Korrelation für den berechneten TOX*

Die Anteile des Chlorbeitrags der Einzelverbindungen an den aus den Differenzen der ROX-Werte und aus den VOX-Gehalten berechneten Summen für den TOX* sind in Abbildung 5.11.3-1 graphisch verdeutlicht. Hier wird die Abkürzung TOX* gewählt, um den Unterschied zu dem TOX aus Kapitel 5.3 zu betonen.

Die Quoten steigen am Anfang der thermischen Behandlung bis auf 9% in Experimenten mit synthetischer Luft und SO₂-Zusätzen nach einer Stunde. Für Beimischungen von HCl liegt der Beitrag zu diesem Zeitpunkt bei 15%. Im weiteren Verlauf nehmen die Raten bis auf etwa 4% nach acht Stunden für alle drei Versuchsreihen ab.

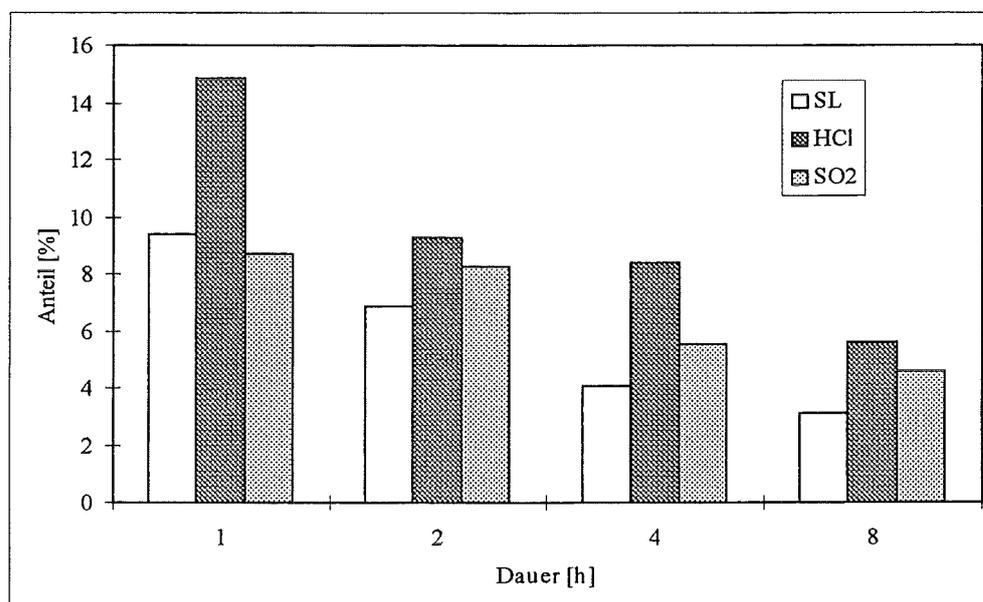


Abbildung 5.11.3-1: Anteil (in Prozent) des in Einzelsubstanzen enthaltenen Chlorgehalts an der TOX*-Menge in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer (in Stunden)

An dieser Stelle macht sich das Absinken der Anteile am ROX (vgl. Kapitel 5.11.1) bemerkbar. Die dort zur Erklärung angeführten Argumente gelten auch an dieser Stelle. Besonders offenkundig ist der positive Einfluß von HCl auf die Bildung von Organochlorverbindungen bei einer bzw. vier Stunden. Nach zwei bzw. acht Stunden unterscheiden sich die Beiträge nicht mehr wesentlich. Die Raten aus Experimenten mit SO₂ fallen nicht im selben Maß wie diejenigen aus den Vergleichsversuchen.

Die Chloranteile der einzelnen Verbindungsklassen führt Tabelle 5.11.3-1 auf. Erwartungsgemäß tragen die Benzole den größten Teil zur Gesamtrate bei. Noch einmal wird klar, daß die Werte für Experimente mit HCl tendenziell höher liegen als diejenigen für die Vergleichsversuche. Dort läßt sich kein Unterschied erkennen.

Tabelle 5.11.3-1: Anteile (in Prozent) des von den einzelnen Substanzklassen beigetragenen Chlorgehalts an der TOX*-Menge in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer (in Stunden)

Dauer	SL				HCl				SO ₂			
	PCBz	PCPh	PCDD	PCDF	PCBz	PCPh	PCDD	PCDF	PCBz	PCPh	PCDD	PCDF
1	7,8	1,0	0,1	0,4	12,5	0,8	0,5	1,1	7,4	0,4	0,3	0,7
2	5,1	0,9	0,2	0,7	7,5	0,1	0,6	1,1	6,5	0,5	0,4	0,8
4	2,6	0,7	0,2	0,6	6,2	0,2	0,8	1,1	4,1	0,4	0,4	0,6
8	1,7	0,6	0,2	0,6	4,0	0,1	0,6	0,8	3,3	0,4	0,3	0,6

Die Größenordnung des Chlorbeitrags der Einzelverbindungen zu den jeweiligen Summenparametern macht klar, daß nur eine sehr kleine Menge (rund 15%) des gesamten organisch gebundenen Chlors die Gestalt von Polychlorbenzolen, -phenolen, -dioxinen und -furanen hat. Dabei tragen die Chlorbenzole den größten Anteil aller bestimmten Substanzklassen bei. Rund 80-85% der OX-Summe geht auf Verbindungen zurück, die nicht untersucht werden. Der Schluß liegt hier nahe, daß der oxidative Kohlenstoffabbau kleinere Bruchstücke (C₁- bis C₃-Fragmente) in großen Mengen freisetzt. Hinweise darauf geben schon einige Arbeiten^{20,24}.

5.12 Korrelation zwischen den entstehenden Verbindungsklassen und dem abgebauten Teil des Kohlenstoffs

Der Theorie der De-Novo-Synthese zufolge entwickeln sich chlororganische Verbindungen aus dem partikulären Kohlenstoff auf der Flugasche. Daher werden die gebildeten Mengen der Einzelsubstanzen auf den umgesetzten Anteil des Kohlenstoffs bezogen. Man rechnet die Summen der Konzentrationen von PCBz, PCPh, PCDD und PCDF auf der Asche und in der Gasphase von $\mu\text{g/g}$ in molare Größen (nmol/g) um. Der abgebaute Kohlenstoff ergibt sich aus der Differenz der Kohlenstoffgehalte zur Zeit $t = 0$ und der jeweiligen Experimentdauer. Nach Umrechnung der Werte in nmol/g läßt sich eine Ausbeute der Verbindungsklassen am umgesetzten Kohlenstoff bestimmen.

5.12.1 Versuche mit synthetischer Luft

Abbildung 5.12.1-1 zeigt die Anteile von PCBz, PCPh, PCDD und PCDF, die aus dem abreagierten Kohlenstoff hervorgehen. Die Ausbeuten aller untersuchten Substanzklassen steigen am Anfang der thermischen Behandlung zunächst an. Zwischen einer und zwei Stunden durchlaufen die Kurven ein Maximum. Es liegt für die Chlorbenzole bei 16,4%, für die Chlorphenole bei 0,6%, für die Chlordioxine bei 0,5% und für die Chlorfurane bei 1,4%. Danach reduzieren sich die Mengen bis auf 4,4% (PCBz), 0,2% (PCPh), 0,3% (PCDD) bzw. 0,9% (PCDF). Besonders stark ist der Abfall der Kurve für die Chlorbenzole.

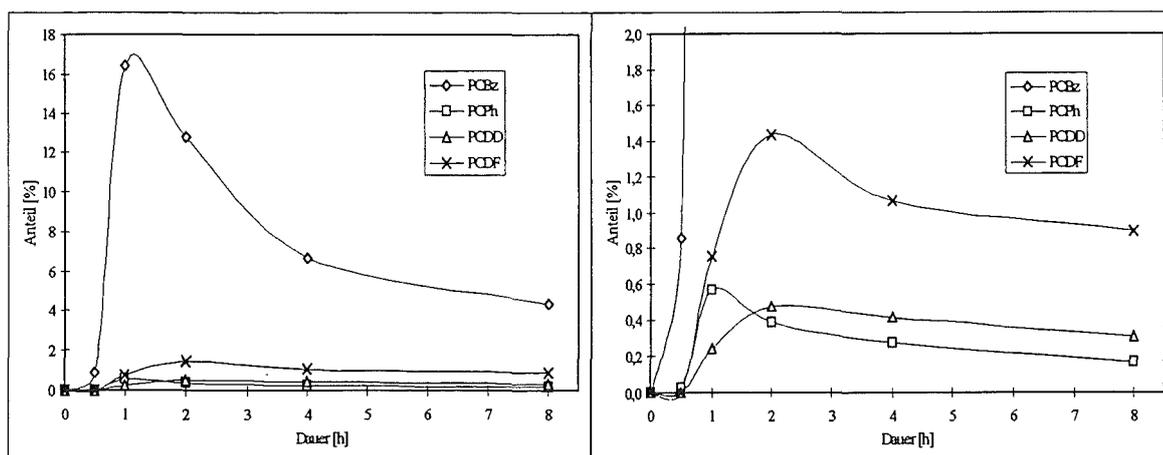


Abbildung 5.12.1-1: Anteile der Einzelsubstanzen (in Prozent) am abgebauten Kohlenstoff in Abhängigkeit von der Experimentdauer (in Stunden); rechts ist die Ordinate vergrößert dargestellt, um die Kurven für die PCPh, PCDD und PCDF zu verdeutlichen.

Die Kurvenverläufe unterstreichen die schon in den Kapiteln 5.4, 5.7 und 5.8 gefundenen Ergebnisse. Sie belegen ebenfalls, daß die eigentliche Neubildung chlororganischer Substanzen im wesentlichen in den ersten beiden Stunden der thermischen Experimente vor sich geht. Anschließend läuft zwar der Kohlenstoffabbau noch einige Zeit weiter (vgl. Kapitel 5.4), aber die untersuchten Verbindungsklassen entstehen dann nicht mehr im selben Ausmaß. Daher rührt der mehr oder weniger stark ausgeprägte Abfall der Ausbeutekurven. Der große Rückgang gerade bei den Chlorbenzolen und den Chlorphenolen weist darauf hin, daß sich nur anfangs sehr schnell kleine Moleküle in großem Umfang bilden. Erklären läßt sich dieser Befund mit der Oxidation des makromolekularen Kohlenstoffgerüsts, dessen reaktive Randstrukturen als erste zersetzt werden. Je weiter der Abbau dort voranschreitet, desto graphitähnlicher wird der Kohlenstoff. Mit zunehmender Graphitisierung steigt allerdings auch die Temperatur, die zur weiteren Oxidation nötig ist. Aber immer noch entwickeln sich größere Moleküle wie Dioxine und Furane. Deren Ausbeutekurven fallen nicht in demselben starken Umfang ab wie diejenigen der Benzole und Phenole.

5.12.2 Versuche mit Beimischung von 1600ppm HCl

Abbildung 5.12.2-1 stellt die aus dem abreagierten makromolekularen Kohlenstoff entstandenen PCBz, PCPh, PCDD und PCDF als prozentuale Ausbeuten graphisch dar. Wie schon bei den Experimenten unter Standardbedingungen findet sich eine Zunahme der Anteile der analysierten Substanzklassen zu Beginn der thermischen Behandlung. Das Maximum der Kurve liegt für die Chlorbenzole und die -phenole bei einer Stunde und 23,6% bzw. 1,1%. Für die Chlordioxine ist das Maximum bei vier Stunden und 0,9%, für die Chlorfurane bei zwei Stunden und 1,4%. Der folgende Abfall der Werte verläuft bis hin zu 8,8% (PCBz), 0,2% (PCPh), 0,6% (PCDD) und 1,0% (PCDF). In Analogie zu den Resultaten aus Kapitel 5.13.1 sinken die Kurven besonders bei den Chlorbenzolen und -phenolen ab.

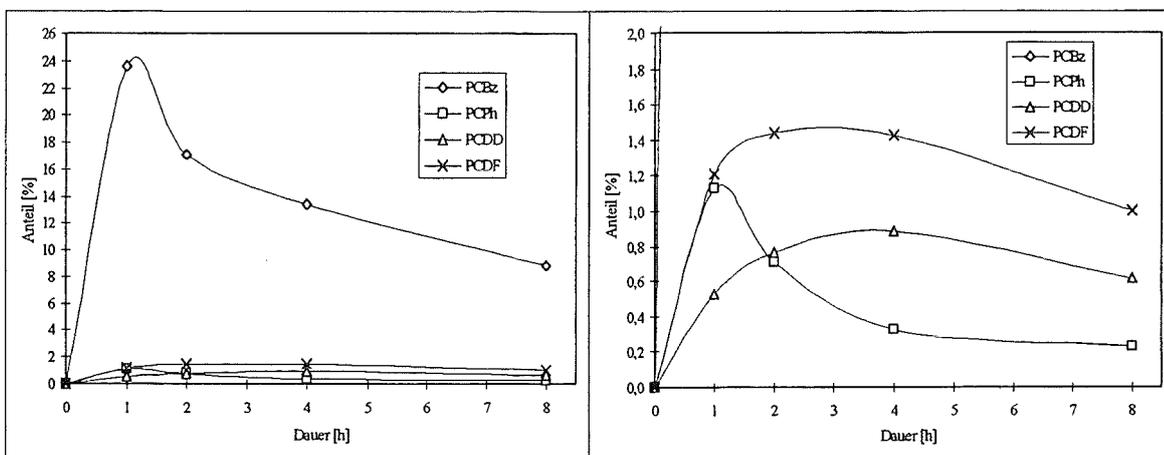


Abbildung 5.12.2-1: Ausbeuten der Einzelsubstanzen (in Prozent) am abgebauten Kohlenstoff in Abhängigkeit von der Versuchsdauer (in Stunden); rechts ist die Ordinate vergrößert gezeichnet, um den Kurvenverlauf für die PCPh, PCDD und PCDF klarer darzustellen.

Die Ergebnisse bestätigen ebenfalls die These, daß sich im Verlauf der ersten beiden Stunden der thermischen Behandlung zunächst bevorzugt kleine Moleküle wie Chlorbenzole und -phenole bilden. Bei den größeren Spezies wie den Chlordioxinen und den -furanen ist das Ausbeutemaximum leicht zu längerer Experimentdauer verschoben. Außerdem sinkt ihr Anteil nicht so stark wie bei den kleineren Aromaten.

5.12.3 Versuche mit Beimischung von 440ppm SO₂

Die sich beim Abbau des Kohlenstoffgerüsts bildenden PCBz, PCPh, PCDD und PCDF sind in Abbildung 5.12.3-1 als Anteile am Kohlenstoffumsatz graphisch dargestellt. Die Kurvenverläufe ähneln denjenigen aus den beiden vorangegangenen Abschnitten. Anfangs wachsen die Ausbeuten bis auf Maxima bei einer Stunde für die Chlorbenzole (24,2%) bzw. bei zwei Stunden für die Chlorphenole (1,8%), die Chlordioxine (0,7%) und die Chlorfuranen (1,6%). Das anschließende Absinken der Mengen auf 10,6% (PCBz), 1,1% (PCPh), 0,4% (PCDD) und 1,0% (PCDF) ist bei den Benzolen wieder am stärksten ausgeprägt.

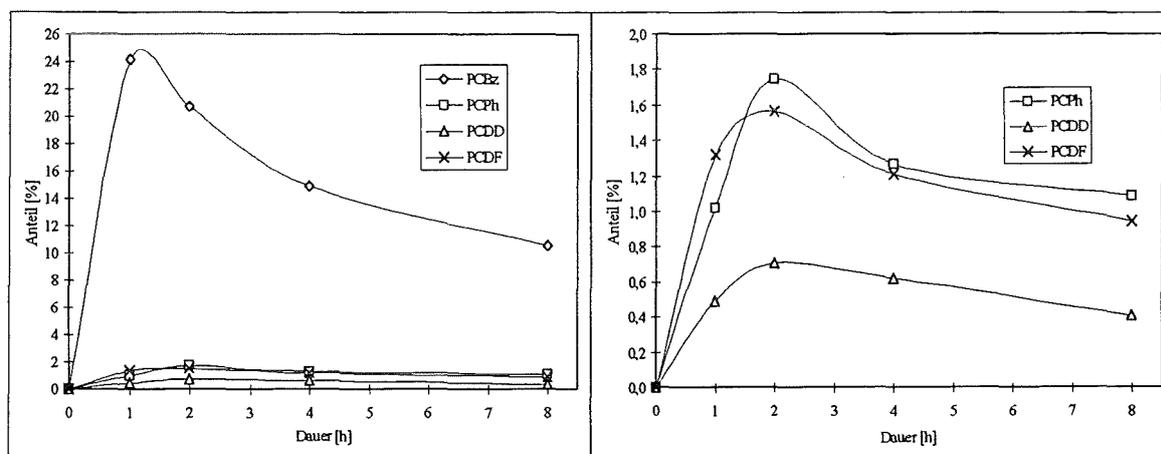


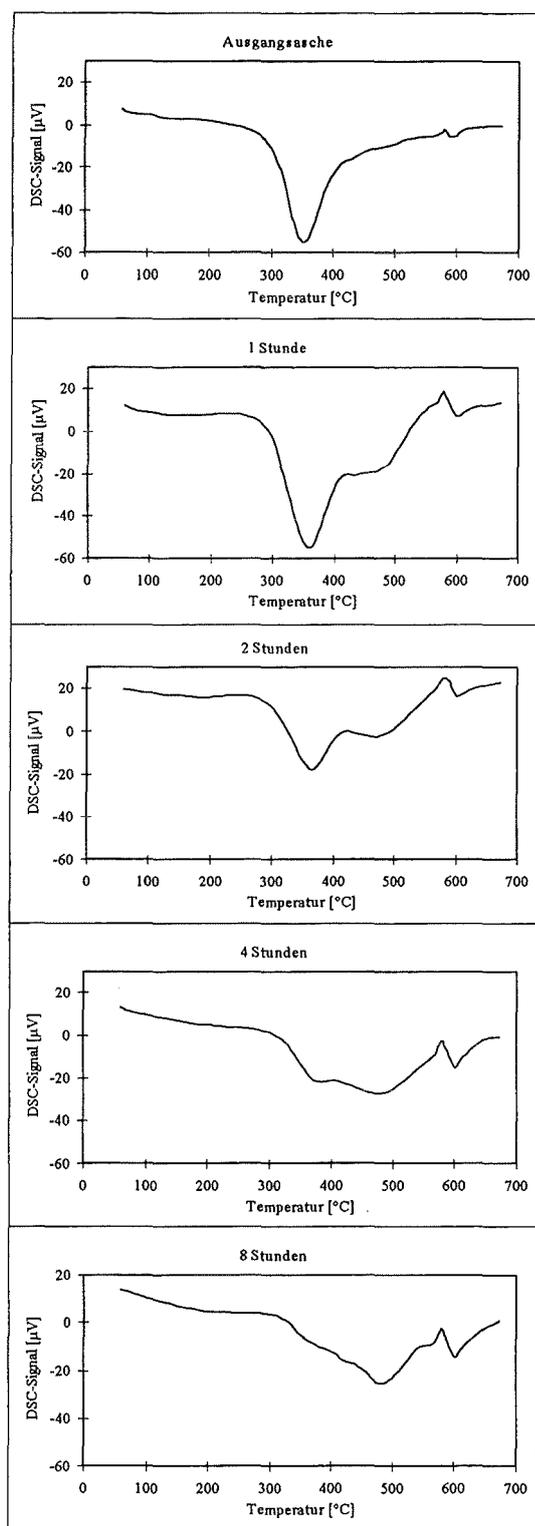
Abbildung 5.12.3-1: Anteile der Einzelsubstanzen (in Prozent) am abgebauten Kohlenstoff in Abhängigkeit von der Experimentdauer (in Stunden); rechts ist die Ordinate vergrößert dargestellt, um den Kurvenverlauf für die PCPh, PCDD und PCDF zu verdeutlichen.

Die Resultate stützen auch die oben besprochene These. Zunächst bilden sich bevorzugt kleine aromatische chlorierte Moleküle wie die PCBz und PCPh. Ihre Entstehung kann man durch den Abbau der reaktiven Randzonen des Kohlenstoffgerüsts erklären. Die weitere Produktion chlororganischer Verbindungen läßt im Verlauf der thermischen Behandlung immer mehr nach. Der Kohlenstoffgehalt verringert sich noch stärker, was zu dem beobachteten Absinken der Anteile chlorierter organischer Substanzen am Kohlenstoffumsatz führt. Bei den größeren Dreiringstrukturen ist der Einbruch der Ausbeutekurven nicht so stark wie bei den Benzolen. Das weist auf eine anhaltende Weiterbildung der Substanzen beim Fortgang des Kohlenstoffabbaus hin.

5.13 Differential Scanning Calorimetry

Das folgende Kapitel stellt die Ergebnisse der thermoanalytischen Untersuchungen in Form der erhaltenen Meßkurven vor. Die einzelnen Werte sind in Kapitel 8 aufgeführt. Die erhaltenen Enthalpien (in J/g Flugasche) lassen sich unter Berücksichtigung der Resultate aus Kapitel 5.4 auf Kohlenstoff beziehen, so daß sich als Einheit kJ/mol Kohlenstoff ergibt.

5.13.1 Versuche mit synthetischer Luft



Die Kurve für die extrahierte Ausgangsflugasche zeigt im wesentlichen zwei exotherme Peaks bei 360°C und 600°C. Allerdings ist das Signal bei 360°C mit einem sehr starken „tailing“ behaftet. Dieses abgeflachte, breite Signal kann man als schwachen Peak zwischen 420°C und 520°C werten. Die über die Fläche der Peaks integrierte Energie beträgt $-0,80\text{kJ/mol}$ (360°C), $-0,29\text{kJ/mol}$ (420°C-520°C) und $-0,05\text{kJ/mol}$ (600°C). Das Signal bei 600°C ist vermutlich auf eine physikalische Umwandlung der Flugaschenmatrix zurückzuführen.

Im Diagramm für die eine Stunde lang behandelte Asche findet sich der exotherme Peak bei der Temperatur von 360°C ($-1,04\text{kJ/mol}$) wieder. Nun weist er aber eine deutliche Schulter auf, deren Peaktemperatur bei 440°C ($-0,78\text{kJ/mol}$) liegt. Das Signal bei 600°C ($-0,11\text{kJ/mol}$) ist durch die thermische Behandlung stärker geworden.

Die Kurven für die zwei, vier und acht Stunden behandelten Flugaschen lassen erkennen, daß die Peakfläche des ersten Peaks bei 360°C im Verlauf des thermischen Experiments immer geringer wird. Die Enthalpie nimmt über $-0,79\text{kJ/mol}$ nach zwei Stunden, $-0,66\text{kJ/mol}$ nach vier Stunden und $-0,61\text{kJ/mol}$ nach acht Stunden ab.

Die Enthalpie des Peaks bei 440°C verändert sich während der weiteren thermischen Behandlung ebenfalls von $-0,87\text{kJ/mol}$ nach zwei Stunden über $-1,03\text{kJ/mol}$ nach vier Stunden auf $-1,32\text{kJ/mol}$ nach acht Stunden. Außerdem erhöht sich noch der Anteil dieses Signals an der Gesamtenthalpie.

Abbildungen

5.13.1-1 - 5.13.1-5: DSC-Kurven für die Ausgangsflugasche und die unter Standardbedingungen behandelten Flugaschen

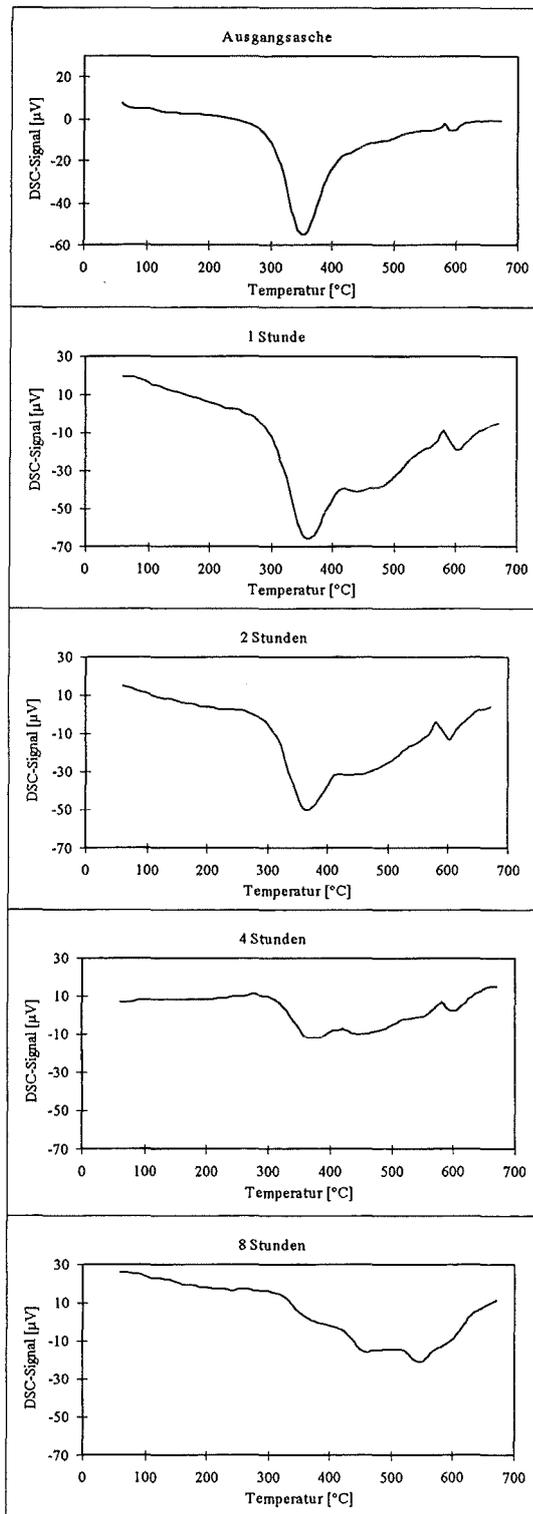
Der Peak bei 360°C ist nach acht Stunden nur noch als „Anstieg“ zum Peak bei 440°C aufzufassen. Noch klarer wird diese Entwicklung, wenn man die Enthalpieanteile der beiden Hauptpeaks an der Gesamtenthalpie betrachtet. In der Ausgangsasche beträgt die Quote 68% zu 25%, nach einer Stunde 52% zu 39%, nach zwei Stunden sind sie mit 42% zu 46% fast schon gleich, nach vier Stunden 32% zu 50% und nach acht Stunden hat sich das Verhältnis schließlich mit 25% zu 55% völlig umgedreht. Außerdem verschiebt sich die Peaktemperatur im Laufe der thermischen Behandlung bis auf rund 490°C bei acht Stunden; diese Tendenz ist schon nach zwei Stunden sichtbar. Bei dem Signal für die acht Stunden lang behandelte Asche deutet sich ferner kurz vor dem „Matrixpeak“ ein weiteres Signal bei 563°C an.

Die Signale beschreiben eine Enthalpieänderung, die in dem untersuchten Temperaturbereich in erster Linie auf die Kohlenstoffoxidation zurückzuführen ist (abgesehen von dem oben durch eine Matrixveränderung interpretierten Peak bei 660°C). Die beiden großen Peaks fallen in ihren Onsettemperaturen mit den von zahlreichen Autoren beschriebenen Temperaturen der Bildungsmaxima chlororganischer Substanzen zusammen. Sie werden aus diesem Grund auch schon in früheren Arbeiten^{20,21,37,47} als charakteristische Signale der De-Novo-Synthese interpretiert. Die Tatsache, daß sich zwei Peaks finden, wird in der Vergangenheit als Indiz dafür gewertet, daß auf der Flugasche zwei verschiedene Kohlenstoffspezies vorhanden sind. Diese Erklärung muß allerdings nicht bedeuten, daß es sich dabei um zwei verschiedene Kohlenstoffmodifikationen handelt, wie zum Beispiel amorphen Kohlenstoff und Graphit. Genauso besteht die Möglichkeit, daß der Unterschied in den Peaktemperaturen durch den Katalysator hervorgerufen wird. Der Katalysator ist verantwortlich für die deutliche Herabsetzung der Oxidationstemperatur des Kohlenstoffs auf der Flugasche. In Bereichen, in denen ein Katalysator vorhanden ist, kann der Kohlenstoff bei niedrigerer Temperatur abgebaut werden. An Orten ohne Katalysator läßt sich der Kohlenstoff erst bei höherer Temperatur oder nach Eindiffusion eines Katalysators oxidieren.

Man stellt sich vor, daß bei niedrigeren Temperaturen (um 300°C) zunächst der Kohlenstoff abgebaut wird, welcher sich in einem sogenannten „aktiven Zentrum“ befindet. Als „aktives Zentrum“ bezeichnet man den Ort auf der Flugasche, an dem der Katalysator, Kohlenstoff und anorganisches Chlorid vorhanden sind. Dort läuft die Kohlenstoffabbaureaktion ab, als deren Nebenreaktion die De-Novo-Synthese interpretiert wird. Kohlenstoff, der sich außerhalb eines aktiven Zentrums befindet, kann aber bei diesen niedrigen Temperaturen nicht abgebaut werden. Vermag allerdings der Katalysator - durch höhere Temperatur begünstigt - zu diesem Kohlenstoff zu diffundieren, so ist hier der oxidative Abbau auch möglich. Dieser führt dann zu dem beobachteten zweiten Peak bei 440°C.

Für die Theorie des diffundierenden Katalysators sprechen die Eigenschaften bestimmter, für die De-Novo-Synthese wichtiger Kupferverbindungen, wie z.B. Kupfer(II)-chlorid. Es ist ein äußerst wirksamer Chlorierungskatalysator, besitzt aber auch eine relativ hohe Flüchtigkeit (Siedepunkt bei 993°C).

5.13.2 Versuche mit Beimischung von 1600ppm HCl



Die Kurven für die mit HCl-Zusätzen behandelten Flugaschen weisen auch die drei charakteristischen Peaks bei 360°C, 440°C und 600°C auf. Außerdem findet sich bei der Kurve für die acht Stunden lang behandelte Asche ein Signal bei 540°C, das eine Entsprechung bei der analogen unter Standardbedingungen behandelten Asche bei 570°C hat.

Die Enthalpie des Peaks bei 360°C steigt zunächst im Verlauf der thermischen Behandlung von -0,80kJ/mol für die Ausgangsasche über -0,98kJ/mol (zwischen einer und zwei Stunden) und fällt dann über -0,63kJ/mol (nach vier Stunden) bis auf -0,37kJ/mol nach acht Stunden. Die Enthalpie des Signals bei 440°C wächst von -0,29kJ/mol für die Ausgangsasche auf rund -1kJ/mol zwischen einer und acht Stunden an.

Mit zunehmender Dauer der Experimente tritt der Peak bei 540°C stärker hervor; seine Enthalpie erhöht sich von -0,05kJ/mol für die Ausgangsasche über -0,11kJ/mol (nach einer Stunde), -0,19kJ/mol (nach zwei Stunden), -0,22kJ/mol (nach vier Stunden) auf -0,68kJ/mol nach acht Stunden. Die Enthalpie des Peaks bei 600°C nimmt ebenfalls von -0,04kJ/mol nach einer Stunde auf -0,43kJ/mol nach acht Stunden zu.

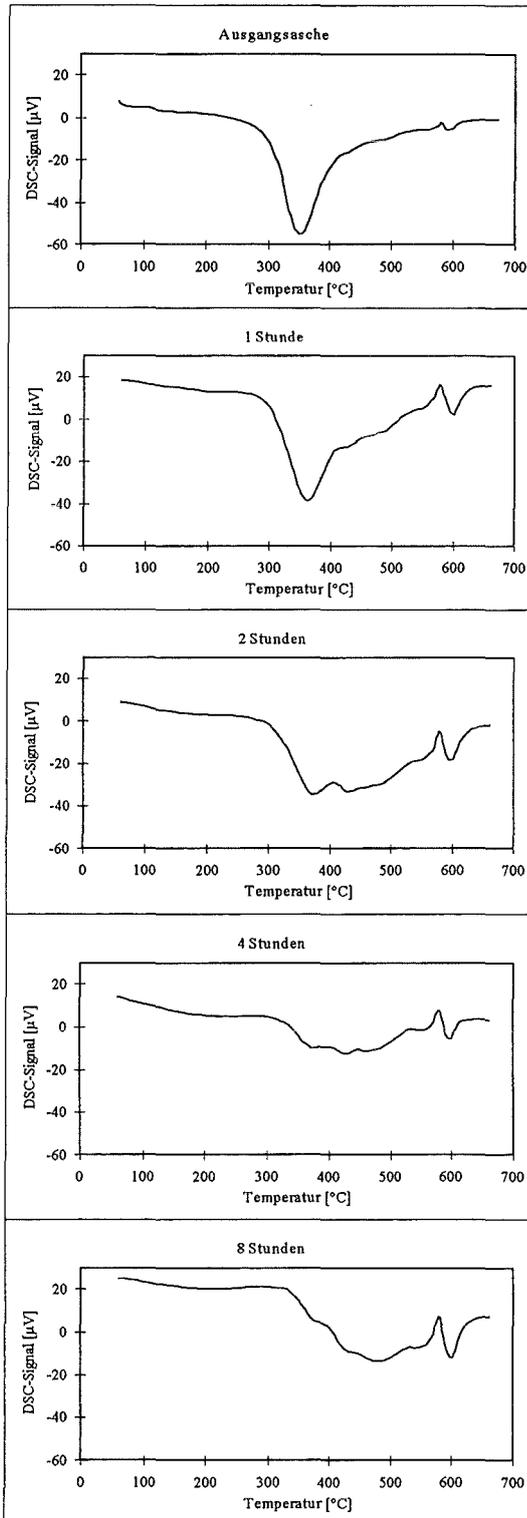
Auffällig ist, daß in Versuchen mit HCl die Enthalpie des ersten Peaks in größerem Maße reduziert wird als in Versuchen unter Standardbedingungen. Diesen Befund erklärt eine geringere Menge des durch diesen Peak charakterisierten Kohlenstoffs auf der Asche als auf den Vergleichsaschen.

Abbildungen

5.13.2-1 - 5.13.2-5: DSC-Kurven für die Ausgangsflugasche und die mit Zusatz von HCl behandelten Flugaschen

Betrachtet man die Enthalpieanteile der beiden Hauptpeaks an der Gesamtenthalpie, so stellt sich folgender Gang dar: Die Quoten betragen in der Ausgangsasche 68% zu 25%, nach einer Stunde bereits 47% zu 40%, nach zwei Stunden sind sie mit 42% zu 42% genau gleich, nach vier Stunden 32% zu 46% . Nach acht Stunden ist ihr Verhältnis auf 14% zu 42% gesunken.

Die dramatische Reduktion des Anteils des ersten Peaks kann mit einem höheren Chlorierungsgrad des Kohlenstoffs auf der mit HCl-Zusätzen behandelten Flugasche erklärt werden. Höher chlorierter Kohlenstoff reagiert nämlich erst bei höherer Temperatur als unchlorierter Kohlenstoff. Die Verschiebung des Hauptanteils der Enthalpie zu den Signalen mit höheren Peaktemperaturen weist auf einen höherchlorierten Kohlenstoff auf diesen Aschen hin. Diese These findet ihre Bestätigung in den Resultaten aus Kapitel 5.5.2 und bestärkt den Befund eines positiven Einflusses von HCl auf die Chlorierung des Kohlenstoffs und seiner „Abbauprodukte“.

5.13.3 Versuche mit Beimischung von 440ppm SO₂

Die Kurven für die mit SO₂-Zusätzen behandelten Flugaschen weisen wieder die drei charakteristischen Peaks bei 360°C, 440°C und 600°C auf. Ihre Peaktemperaturen verschieben sich mit zunehmender Behandlungsdauer zu höheren Temperaturen. Ebenfalls findet sich das Signal bei 560°C für die vier und acht Stunden lang behandelte Asche.

Die Enthalpie des Peaks bei 360°C fällt während der Versuche von -0,80kJ/mol für die Ausgangsasche nach einem Anstieg auf -0,95kJ/mol nach einer Stunde über -0,70kJ/mol nach zwei Stunden bis auf -0,40kJ/mol zwischen vier und acht Stunden ab. Die Enthalpie des Signals bei 440°C nimmt hingegen von -0,29kJ/mol für die Ausgangsasche über -0,71kJ/mol nach einer Stunde, -1,27kJ/mol nach zwei Stunden zu und fällt über -0,87kJ/mol nach vier Stunden auf -0,70kJ/mol nach acht Stunden ab.

Genau wie bei den Aschen aus Experimenten mit HCl wächst die Enthalpie des Signals bei 560°C stärker an als in Versuchen unter Standardbedingungen. Die Werte erhöhen sich von -0,05kJ/mol für die Ausgangsasche über -0,15kJ/mol nach einer Stunde auf rund -0,26kJ/mol zwischen zwei und acht Stunden.

Das Signal für die Matrixumwandlung ist schärfer als bei den Experimenten mit reiner synthetischer Luft und Zusätzen von HCl. Wie schon bei den Aschen aus diesen Versuchen bleibt die Intensität des Peaks jedoch relativ konstant zwischen -0,16kJ/mol nach einer Stunde und -0,23kJ/mol nach acht Stunden.

Abbildungen

5.13.3-1 - 5.13.3-5: DSC-Kurven für die Ausgangsflugasche und die mit Zusatz von 440ppm SO₂ behandelten Flugaschen

Stellt man die Enthalpieanteile der beiden Hauptpeaks an der Gesamtenthalpie einander gegenüber, so ergibt sich folgendes Bild: Die Werte liegen in der Ausgangsasche bei 68% zu 25%, nach einer Stunde bei 48% zu 36%, nach zwei Stunden schon bei 29% zu 50%, nach vier Stunden bei 23% zu 52% und nach acht Stunden dann schließlich bei 25% zu 44%. Der Enthalpieanteil des zweiten Signals steigert sich mit der Zeit ebenfalls. Bereits nach zwei Stunden ist er größer als derjenige des ersten Peaks, der sich anschließend auf einem etwa konstanten Niveau hält. Der Befund korreliert sehr gut mit der Entwicklung der Kohlenstoffkonzentrationen in Kapitel 5.4.

Die Enthalpien der Peaks bei 360°C und 440°C sinken besonders bei langen Experimenten stärker als diejenigen von Aschen aus Standardversuchen und solchen mit HCl-Zusätzen. Da sich die Kohlenstoffgehalte aller Aschen nicht wesentlich unterscheiden, muß die Art des Kohlenstoffs hier eine andere sein. Denkbar ist ein geringerer Chlorierungsgrad des Kohlenstoffs als auf den Aschen aus Standardversuchen und solchen mit HCl-Zusätzen. Die Resultate in Kapitel 5.5.3 bestätigen diese Annahme aber nur teilweise.

6 Bewertung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit konnte zeigen, daß die Charakterisierung einer Flugasche anhand von Summenparametern wie dem organisch gebundenen Chlor einige wesentliche Vorteile mit sich bringt. Der Gehalt auf der Asche läßt sich schnell, einfach und zuverlässig bestimmen, und der Einsatz von Arbeit und Kosten ist wesentlich geringer als bei Analysen von Einzelsubstanzen. Außerdem gibt es weniger Fehlerquellen, und die Reproduzierbarkeit der Werte ist höher. Alle diese Vorteile machen den Summenparameter zu einem in hohem Maße geeigneten Instrument zur Charakterisierung von Flugaschen.

Die Betrachtungen des Einflusses von HCl und SO₂ auf die Bildung von chlororganischen Substanzen auf Flugaschen belegen eine positive Wirkung des HCl. Doch auch SO₂ erhöht die entstehende Menge der chlorierten Kohlenwasserstoffe. Beide Befunde weisen auf eine Beeinflussung der Katalysatorwirkung durch sauer reagierende Stoffe hin. Da Unterschiede im Kohlenstoffabbau nicht festzustellen sind, müssen saure Bedingungen die De-Novo-Synthese begünstigen. In diesem Zusammenhang ist es interessant, das Oxidationspotential verschiedener Flugaschen zu analysieren. Dazu muß eine Bestimmungsmethode entwickelt werden, die die besonderen Gegebenheiten auf Flugaschen berücksichtigt. Versuche mit verschiedenen Konzentrationen von HCl, SO₂ oder Gemischen aus beiden wären der nächste Schritt. Aus den Resultaten der Analysen sollten sich die Einflüsse noch klarer nachweisen lassen.

Die Untersuchungen ergeben die Möglichkeit einer Korrelation von Einzelsubstanzen zum Summenparameter organisch gebundenes Chlor für die verwendete Asche. Der Schluß liegt nahe, eine solche Korrelation für verschiedene weitere Flugaschen zu überprüfen. Bestätigen sich die Befunde auch bei anderen Aschen, ist der Weg frei für eine Eichung der Einzelsubstanzgehalte auf Summenparameter. Damit kann eine Überwachung der Konzentration von Organochlorverbindungen auf der Asche einer bestimmten Anlage erfolgen. Dieses Verfahren erlaubt eine schnellere Übersicht über die Belastung der Asche und ihre Einschätzung sowie Rückschlüsse auf den jeweiligen Betriebszustand der Verbrennungsanlage.

Für die Überwachung der Emission chlororganischer Substanzen durch das Abgas einer Anlage bietet die Bestimmung des Summenparameters organisch gebundenes Chlor in der Gasphase Vorteile. Schon die verwendete Aufarbeitungsmethode (Adsorption an XAD-Harz, anschließende Eluation mit n-Hexan) ist sehr viel weniger aufwendig als die Analysen der Einzelsubstanzen. Darüber hinaus dürften Modifikationen an der Methode noch weitere Vereinfachungen mit sich bringen. Denkbar sind z.B. Aufbau und Anschluß einer Thermodesorptionseinrichtung. Mit ihrer Hilfe wäre eine Desorption der adsorbierten Verbindungen vom XAD-Harz mit anschließender direkter Einleitung in die AOX-Apparatur möglich. Dadurch könnten Arbeits- und Materialaufwand sowie Kontaminationsquellen weiter minimiert werden. Die Anwendung des Summenparameters zur Emissionsüberwachung setzt eine Eichung des VOX auf die Mengen der Einzel-

substanzen voraus. Anhand der Korrelationsergebnisse aus dieser Arbeit läßt sich ein solcher Bezug herstellen.

7 Literaturverzeichnis

- 1 Olie, K., Vermeulen, P.L., Hutzinger, O., Chlorodibenzo-p-dioxins and chlorodibenzofurans are trace components of fly ash and flue gas of some municipal incinerators in the Netherlands, *Chemosphere*, No 8 (1977), pp 455-459
- 2 Der Seveso Unfall, *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, 30, Nr. 5 (1982)
- 3 Sandermann, W., Dioxin, *Naturwissenschaftliche Rundschau*, 37. Jahrgang, Heft 5 (1984), pp 173-177
- 4 The chlorinated dioxin task force, the Michigan division, The trace chemistries of fire - a source of and routes for the entry of chlorinated dioxins into the environment, DOW Chemical Co. Midland, MI, U.S.A., 1978
- 5 Ballschmiter, K., Zoller, W., Scholz, Ch., Nottrodt, A., Occurrence and absence of polychlorodibenzofurans and polychlorodibenzodioxins in fly ash from municipal waste incinerators, *Chemosphere*, Vol 12, Nos 4-5 (1983), pp 585-594
- 6 Ballschmiter, K., Zoller, W., Buchert, H., Class, Th., Correlation between substitution pattern and reaction pathway in the formation of polychlorodibenzofurans, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 322 (1985), pp 587-594
- 7 Ballschmiter, K., Kirschmer, P., Zoller, W., Experiment in high temperature chemistry of organohalogenes, *Chemosphere*, Vol 15, Nos 9-12 (1986), pp 1369-1372
- 8 Ballschmiter, K., Niemczyk, R., Schäfer, W., Zoller, W., Isomer specific identification of polychlorinated benzenes (PCBz) and -biphenyls (PCB) in effluents of municipal waste incineration, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 328 (1987), pp 583-587
- 9 Ballschmiter, K., Braunmiller, I., Niemczyk, R., Swerev, M., Reaction pathways for the formation of polychloro-dibenzodioxins (PCDD) and --dibenzofurans (PCDF) in combustion processes: II chlorobenzenes and chlorophenols as precursors in the formation of PCDD and PCDF in flame chemistry, *Chemosphere*, Vol 17, No 5 (1988), pp 995-1005
- 10 Eiceman, G.A., Clement, R.E., Karasek, F.W., Analysis of fly ash from municipal incinerators for trace organic compounds, *Anal. Chem.*, Vol 51, No 14 (1979), pp 2343-2350
- 11 Eiceman, G.A., Clement, R.E., Karasek, F.W., Variations in concentrations of organic compounds including polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polynuclear aromatic hydrocarbons in fly ash from a municipal incinerator, *Anal. Chem.*, Vol 53, No 7 (1981), pp 955-959
- 12 Vogg, H., Stieglitz, L., Thermal behavior of PCDD/PCDF in fly ash from municipal incinerators, *Chemosphere*, Vol 15, Nos 9-12 (1986), pp 1373-1378
- 13 Vogg, H., Metzger, M., Stieglitz, L., Recent findings on the formation of PCDD/PCDF in municipal solid waste incineration, *Waste management & research*, Vol 5 (1987), pp 285-294
- 14 Stieglitz, L., Vogg, H., On formation conditions of PCDD/PCDF in fly ash from municipal waste incinerators, *Chemosphere*, Vol 16, Nos 8-9 (1987), pp 1917-1922
- 15 Hagenmaier, H., Kraft, M., Brunner, H., Haag, R., Catalytic effects of fly ash from waste incineration facilities on the formation and decomposition of polychlorinated

- dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans, *Environ. Sci. Technol.*, Vol 21, No 11 (1987), pp 1080-1084
- 16 Stieglitz, L., Vogg, H., Bildung und Abbau von Polychlordibenzodioxinen und -furanen in Flugaschen der Müllverbrennung, *GIT Supplement*, 2/88 (1988), pp 4-11
- 17 Stieglitz, L., Zwick, G., Beck, J., Roth, W., Vogg, H., On the de-novo-synthesis of PCDD/PCDF on fly ash of municipal waste incinerators, *Chemosphere*, Vol 18, Nos 1-6 (1989), pp 1219-1226
- 18 Stieglitz, L., Zwick, G., Beck, J., Bautz, H., Roth, W., Carbonaceous particles in fly ash - a source for the de-novo-synthesis of organochloro compounds, *Chemosphere*, Vol 19, Nos 1-6 (1989), pp 283-290
- 19 Jay, K., Stieglitz, L., On the mechanism of formation of polychlorinated aromatic compounds with copper(II)chloride, *Chemosphere*, Vol 22, No 11 (1991), pp 987-996
- 20 Schwarz, G., Bildung und Verhalten von organischen Spurenstoffen auf Flugaschen der Müllverbrennung, Dissertation, Universität Heidelberg, 1991
- 21 Schwarz, G., Stieglitz, L., Formation of organohalogen compounds in fly ash by metal-catalyzed oxidation of residual carbon, *Chemosphere*, Vol 25, No 3 (1992), pp 277-282
- 22 Luijk, R., Formation of polyhalogenated dibenzo-p-dioxins and -dibenzofurans during thermal degradation process, Dissertation, Universität Amsterdam, 1993
- 23 De Leer, E.W.B., Lexmond, R.J., Zeeuw, M.A., "De-novo"-synthesis of chlorinated biphenyls, dibenzofurans and dibenzo-p-dioxins in the fly ash catalyzed reaction of toluene with hydrochloric acid, *Chemosphere*, Vol 19, Nos 8-9 (1989), pp 1141-1152
- 24 Meyer, U., Mikrowellendesorption - ein Vergleich mit der Thermodesorption sowie die Anwendung auf die Bestimmung von chlorierten C₁- und C₂-Kohlenwasserstoffen bei der thermischen Behandlung von Flugaschen, Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 1993
- 25 BImSchV, BGB. I S.2545, ber.: S.2832
- 26 Stieglitz, L., Zwick, G., Beck, J., Bautz, H., Roth, W., The role of particulate carbon in the de-novo-synthesis of polychlorinated dibenzodioxins and -furans in fly ash, *Chemosphere*, Vol 20, Nos 10-12 (1990), pp 1953-1958
- 27 Stieglitz, L., Vogg, H., Zwick, G., Beck, J., Bautz, H., On formation conditions of organohalogen compounds from particulate carbon of fly ash, *Chemosphere*, Vol 23, Nos 8-10 (1991), pp 1255-1264
- 28 Eiceman, G.A., Rghei, H.O., Products from laboratory chlorination of fly ash from a municipal incinerator, *Environ. Sci. Technol.*, Vol 16, No 1 (1982), pp 53-56
- 29 Rghei, H.O. and Eiceman, G.A., Adsorption and thermal reactions of 1,2,3,4-tetrachlorodibenzo-p-dioxin on fly ash from a municipal incinerator, *Chemosphere*, Vol 11, No 6 (1982), pp 569-576
- 30 Eiceman, G.A., Rghei, H.O., Chlorination reaction of 1,2,3,4-tetrachlorodibenzo-p-dioxin on fly ash with HCl and air, *Chemosphere*, Vol 11, No 9 (1982), pp 833-839
- 31 Rghei, H.O. and Eiceman, G.A., Adsorption and chlorination of dibenzo-p-dioxin and 1-chlorodibenzo-p-dioxin on fly ash from a municipal incinerator, *Chemosphere*, Vol 13, No 3 (1984), pp 421-426

- 32 Eiceman, G.A., Rghei, H.O., Presence of nitro-chlorinated dioxins on fly ash from municipal incinerators and from laboratory production through reactions between NO_2 and T4CDD on fly ash, *Chemosphere*, Vol 13, No 9 (1984), pp 1025-1032
- 33 Heinbuch, D., Stieglitz, L., Formation of brominated compounds on fly ash, *Organohalogen compounds*, 8 (1992), pp 257-260 und *Chemosphere*, Vol 27, Nos 1-3 (1993), pp 317-324
- 34 Addink, R., van Bavel, B., Visser, R., Wever, H., Slot, P., Olie, K., Surface catalyzed formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans during municipal waste incineration, *Chemosphere*, Vol 20, Nos 10-12 (1990), pp 1929-1934
- 35 Dickson, L.C., Lenoir, D., Hutzinger, O., Quantitative comparison of the de novo and precursor formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins under simulated municipal solid waste incinerator postcombustion conditions, *Environ. Sci. Technol.*, Vol 26, No 9 (1992), pp 1822-1828
- 36 Altwicker, E.R., Kumar, R., Konduri, N.V., Milligan, M.S., The role of precursors in formation of polychloro-dibenzo-p-dioxins and polychloro-dibenzofurans during heterogeneous combustion, *Chemosphere*, Vol 20, Nos 10-12 (1990), pp 1935-1944
- 37 Eichberger, M., Zusammenhang zwischen der Kohlenstoffstruktur und der Bildung organischer Spurenstoffe auf Flugaschen, Dissertation, Universität Heidelberg, 1995
- 38 Hoffman, R.V., Eiceman, G.A., Long, Y-T, Collins, M.C. and Lu, M-Q., Mechanism of chlorination of aromatic compounds adsorbed on the surface of fly ash from municipal incinerators, *Environ. Sci. Technol.*, Vol 24, No 11 (1990), pp 1635-1641
- 39 Nonhebel, D.C., *Chem. Soc. (London)*, Spec. Publ. 24 (1970), p 409
- 40 Gullett, B.K., Bruce, K.R., Beach, L.O., Formation of chlorinated organics during solid waste combustion, *Waste management & research*, Vol 8, No 3 (1990), pp 203-214
- 41 Gullett, B.K., Bruce, K.R., Beach, L.O., Effect of metal catalysts on the formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxin and polychlorinated dibenzofuran precursors, *Chemosphere*, Vol 20, Nos 10-12 (1990), pp 1945-1952
- 42 Bruce, K.R., Beach, L.O., Gullett, B.K., The role of gas-phase Cl_2 in the formation of PCDD/PCDF during waste combustion, *Waste management*, Vol 11 (1991), pp 97-102
- 43 Gullett, B.K., Bruce, K.R., Beach, L.O., Mechanistic steps in the formation of PCDD and PCDF during waste combustion, *Chemosphere*, Vol 25, Nos 7-10 (1992), pp 1387-1392
- 44 Dumler, R., Thoma, H., Lenoir, D., Hutzinger, O., Thermal formation of polybrominated dibenzodioxins (PBDD) and dibenzofurans (PBDF) from bromine containing flame retardants, *Chemosphere*, Vol 19, Nos 1-6 (1989), pp 305-308
- 45 Milligan, M. S., Altwicker, E., The catalytic gasification of carbon in incinerator fly ash, *Carbon*, Vol 31, No 6 (1993), pp 977-986
- 46 Milligan, M. S., Altwicker, E., The relationship between de novo synthesis of PCDD/F and low-temperature carbon gasification in fly ash, *Environ. Sci. Technol.*, Vol 27, No 8 (1993), pp 1595-15601
- 47 Stieglitz, L., Eichberger, M., Schleihauf, J., Beck, J., Zwick, G., Will, R., The oxidative degradation of carbon and its role in the de-novo-synthesis of organohalogen

-
- compounds in fly ash, *Organohalogen compounds* 8 (1992), pp 285-288 und *Chemosphere*, Vol 27, Nos 1-3 (1993), pp 343-350
- 48 Griffin, R.D., A new theory of dioxin formation in municipal solid waste combustion, *Chemosphere*, Vol 15, Nos 9-12 (1986), pp 1987-1990
- 49 Keil, B., Die experimentelle Untersuchung und Modellierung der Zersetzung von polychlorierten Dibenzodioxinen und -furanen auf Flugasche, Dissertation, Universität Heidelberg, 1996
- 50 Jay, K., persönliche Mitteilung
- 51 DIN 38409, Teil 14, Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H): Bestimmung der adsorbierbaren organisch gebundenen Halogene (AOX), Beuth Verlag, Berlin, 1985
- 52 Schleihauf, J., Zur Bildung von Organochlorverbindungen in Flugaschen und ihrem oxidativen Abbau, Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 1992
- 53 Metzger, M., Determination of carbon in fly ashes from incineration processes, *Fresen. Z. Anal. Chem.*, 327 (1987), pp 726-727
- 54 Stieglitz, L., Zwick, G., Roth, W., Investigation of different treatment techniques for PCDD/PCDF in fly ash, *Chemosphere*, Vol 15, Nos 9-12 (1986), pp 1135-1140
- 55 Dettmer, K., Stieglitz, L., P A R C - an automated apparatus for clean-up procedures used in routine-analysis for PCDD/PCDF and related compounds, *Chemosphere*, Vol 29, Nos 9-11 (1994), pp 1789-1796
- 56 Gullett, B.K., Bruce, K.R., Beach, L.O., The effect of sulfur dioxide on the formation mechanism of PCDD and PCDF in municipal waste combustors, *Environ. Sci. Technol.*, Vol 26, No 10 (1992), pp 1938-1943
- 57 Chatkittikunwong, W., Creaser, C.S., Bromo-, bromochloro and chloro-dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in incinerator fly ash, *Chemosphere*, Vol 29, No 3 (1994), pp 559-566

8 Anhang

8.1 Abkürzungsverzeichnis

EOX	extractable organic halogen = extrahierbares organisch gebundenes Halogen (hier: Chlor)
GC-MS	Gaschromatographie - Massenspektrometrie - Kopplung
MSD	massenselektiver Detektor
MVA	Müllverbrennungsanlage
PCDD	polychlorierte Dibenzo-p-dioxine
PCDF	polychlorierte Dibenzofurane
PCBz	polychlorierte Benzole
PCPh	polychlorierte Phenole
ppm	parts per million => Faktor 10^{-6} , z.B. $\mu\text{g/g}$
ROX	residual organic halogen = auf der Flugasche zurückbleibendes organisch gebundenes Halogen (hier: Chlor)
SIM	selective ion mode = Messung nur ausgewählter Ionen in der MS
TC	total carbon = Gesamtgehalt an Kohlenstoff, Summe aus TIC und TOC
TIC	total inorganic carbon = Gehalt an anorganischem Kohlenstoff (als CO_3^{2-})
TOC	total organic carbon = Gehalt an organischem Kohlenstoff
TOX	total organic halogen = Gesamtgehalt an organisch gebundenem Halogen (hier: Chlor), Summe aus ROX und VOX
VOX	volatile organic halogen = flüchtiges organisch gebundenes Halogen (hier: Chlor)

Abkürzungen für die Chlorierungsstufen der Einzelverbindungen:

D2CBz	Dichlorbenzole
T3CBz	Trichlorbenzole
T4CBz	Tetrachlorbenzole
P5CBz	Pentachlorbenzole
H6CBz	Hexachlorbenzol
H7CDD	Heptachlordibenzodioxine
O8DF	Octachlordibenzofuran

8.2 Ergebnistabellen

Tabelle 8.2-1: Auflistung aller analytischen Ergebnisse für die unter Standardbedingungen behandelten Flugaschen; die Einheiten sind für die Einzelverbindungen ng/g, sonst wie angegeben. „OX“ bezeichnet den Anteil des organisch gebundenen Chlors an der Konzentration der Einzelverbindungen.

	Aschen					XAD				
	0,5	1	2	4	8	0,5	1	2	4	8
D2CBz		6.634	5.555	3.016	2.028	663	5.190	6.888	6.920	7.004
T3CBz		5.645	4.409	2.191	841	162	1.855	2.042	2.386	2.606
T4CBz		6.339	5.556	1.564	524	58	2.538	3.964	3.830	4.457
P5CBz		2.394	2.442	801	247	11	688	732	717	678
H6CBz		629	758	636	548	1	10	283	577	972
PCBz		21.641	18.721	8.208	4.189	896	10.281	13.908	12.430	13.566
OX		12.838	31.886	13.400	6.349	462	5.752	7.852	7.226	7.968
D2CPh		253	191	119	70	21	19	64	232	253
T3CPh		308	243	137	57	7	11	42	234	285
T4CPh		385	304	138	37	1	2	8	38	52
P5CPh		316	304	121	44	2	6	6	11	8
PCPh		1.262	1.042	515	209	31	38	120	514	598
OX		722	602	291	114	15	19	59	257	301
T4CDD		223	546	778	656	0	0	0	3	13
P5CDD		300	829	976	929	0	0	1	0	3
H6CDD		241	637	669	717	0	0	1	0	0
H7CDD		133	298	266	320	0	0	0	0	0
O8CDD		76	172	182	270	0	0	0	0	0
PCDD		974	2.482	2.871	2.892	0	0	2	3	16
OX		504	1.279	1.459	1.494	0	0	1	2	8
T4CDF		1.163	2.518	2.888	2.879	0	0	3	23	108
P5CDF		1.013	2.532	2.478	2.811	0	0	3	2	24
H6CDF		436	1.364	1.112	1.530	0	0	2	0	3
H7CDF		97	325	231	360	0	0	0	0	0
O8CDF		11	62	18	16	0	0	0	0	0
PCDF		2.721	6.801	6.727	7.596	0	0	8	26	135
OX		1.380	3.496	3.411	3.895	0	0	4	13	68
Summe OX		15.443	37.264	18.562	11.852	477	8.551	11.720	11.050	12.266
ROX [$\mu\text{g/g}$]	736	615	483	419	348					
VOX [$\mu\text{g/g}$]						40	96	137	157	190
TOC [%]	3,7	3,2	2,8	2,2	1,4					
ln... (C)	-0,27	-0,49	-0,70	-1,15	-2,54					
ln... (ROX)	-0,17	-0,34	-0,59	-0,73	-0,91					
Cl-Grad	6,74E-03	6,51E-03	5,84E-03	6,45E-03	8,42E-03					

Tabelle 8.2-2: Auflistung aller analytischen Ergebnisse für die unter Zusatz von HCl behandelten Flugaschen; die Einheiten sind für die Einzelverbindungen ng/g, sonst wie angegeben. „OX“ bezeichnet den Anteil des organisch gebundenen Chlors an der Konzentration der Einzelverbindungen.

	Aschen					XAD				
	0,5	1	2	4	8	0,5	1	2	4	8
D2CBz		8.277	5.641	3.773	2.089		7.830	11.033	15.508	15.867
T3CBz		5.163	3.726	1.698	733		3.323	4.126	6.414	6.589
T4CBz		8.477	5.179	2.381	767		6.410	7.335	9.142	8.976
P5CBz		3.980	2.978	1.944	580		1.351	1.615	1.958	1.605
H6CBz		2.332	1.985	1.852	913		85	374	1.453	2.221
PCBz		28.229	19.509	11.648	5.082		19.001	24.483	34.476	35.258
OX		17.147	11.898	7.139	3.033		10.956	13.981	19.717	20.207
D2CPh		207	136	91	69		36	32	61	116
T3CPh		437	421	156	83		26	39	219	445
T4CPh		950	755	232	68		8	17	108	236
P5CPh		1.125	870	459	142		8	10	50	92
PCPh		2.719	486	937	362		78	99	438	889
OX		1.655	267	571	211		40	52	244	496
T4CDD		228	466	738	424		0	0	3	69
P5CDD		478	1.014	1.510	973		0	1	4	82
H6CDD		662	1.254	1.823	1.445		0	2	8	97
H7CDD		605	1.006	1.666	1.889		0	2	7	29
O8CDD		261	435	841	1.329		0	1	5	9
PCDD		2.234	4.174	6.577	6.061		1	7	27	286
OX		1.212	2.247	3.559	3.380		0	4	15	147
T4CDF		1.262	2.087	2.919	1.818		0	2	12	336
P5CDF		1.533	2.489	3.298	2.714		0	2	8	236
H6CDF		1.131	1.700	2.007	2.065		0	2	6	153
H7CDF		498	613	941	1.364		0	1	2	29
O8CDF		100	86	145	363		0	0	1	3
PCDF		4.524	6.975	9.310	8.323		1	6	30	758
OX		2.391	3.655	4.872	4.486		1	3	15	385
Summe OX		22.405	18.066	16.140	11.110		10.997	14.041	19.991	21.234
ROX [$\mu\text{g/g}$]	766	770	680	622	532					
VOX [$\mu\text{g/g}$]						49	127	159	186	246
TOC [%]	3,6	3,0	2,5	1,9	1,4					
ln... (C)	-0,36	-0,69	-1,1	-2,01	-3,43					
ln... (ROX)	-0,13	-0,12	-0,24	-0,33	-0,49					
Cl-Grad	7,21E-03	8,70E-03	9,21E-03	1,11E-02	1,29E-02					

Tabelle 8.2-3: Auflistung aller analytischen Ergebnisse für die unter Zusatz von SO₂ behandelten Flugaschen; die Einheiten sind für die Einzelverbindungen ng/g, sonst wie angegeben. „OX“ bezeichnet den Anteil des organisch gebundenen Chlors an der Konzentration der Einzelverbindungen.

	Aschen					XAD				
	0,5	1	2	4	8	0,5	1	2	4	8
D2CBz		7.105	5.689	2.854	2.050		12.680	17.731	17.020	16.897
T3CBz *		4.764	3.523	1.576	1.046		1.831	3.717	4.113	4.521
T4CBz *		7.245	5.711	2.057	608		6.076	8.757	9.423	9.088
P5CBz		3.551	2.221	1.763	2.000		1.529	2.015	3.798	3.633
H6CBz		1.003	607	561	729		166	835	1.566	1.928
PCBz		23.668	17.751	8.811	6.433		22.282	33.055	35.920	36.068
OX		14.242	10.587	5.319	3.962		12.387	18.534	20.669	20.783
D2CPh		302	1.723	686	565		70	338	701	724
T3CPh		504	612	497	290		54	407	1.316	2.232
T4CPh		979	1.203	1.018	728		17	191	377	839
P5CPh		439	226	96	40		0	26	39	138
PCPh		2.223	3.764	2.297	1.624		141	962	2.434	3.932
OX		1.293	1.965	1.253	874		70	500	1.271	2.122
T4CDD		405	860	865	319		4	13	136	440
P5CDD		661	1.298	1.157	638		5	7	78	319
H6CDD		563	971	1.331	1.195		2	2	14	102
H7CDD		252	368	545	604		1	1	1	10
O8CDD		66	126	248	324		0	0	0	1
PCDD		1.947	3.623	4.146	3.080		11	23	229	871
OX		1.001	1.845	2.152	1.660		6	11	107	414
T4CDF		1.815	3.088	2.736	1.496		16	53	511	1.709
P5CDF		1.834	2.594	2.383	1.840		11	19	193	850
H6CDF		840	1.285	1.492	1.554		4	5	36	246
H7CDF		232	285	371	463		0	2	2	17
O8CDF		21	19	34	21		0	0	0	0
PCDF		4.742	7.272	7.016	5.374		31	79	742	2.822
OX		2.427	3.697	3.602	2.828		16	39	359	1.384
Summe OX		22.816	22.768	19.408	18.862		22.794	39.352	58.242	72.543
ROX [µg/g]	718	597	548	382	306					
VOX [µg/g]						36	89	130	143	184
TOC [%]	3,7	3,0	2,1	1,7	1,6					
ln... (C)	-0,31	-0,69	-1,61	-2,71	-3,46					
ln... (ROX)	-0,19	-0,37	-0,46	-0,82	-1,04					
Cl-Grad	6,57E-03	6,74E-03	8,84E-03	7,61E-03	6,48E-03					

Tabelle 8.2-4: Auflistung aller DSC-Ergebnisse für die unter verschiedenen Bedingungen behandelten Flugaschen

Behandlungsdauer [h]		0				1				2				4				8				
SL	Peak	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	
	Peaktemp. [°C]	353	440	545	593	358	440	560	599	365	466		604	383	474		598			484	563	596
	extrap. Onsettemp. [°C]	298			580	295	409		578	297	410		578	317	408		584	319	446	545	585	
	Enthalpie [kJ/g Fa]	-0,43	-0,16	-0,03	-0,02	-0,4	-0,3	-0,03	-0,04	-0,27	-0,29	-0,04	-0,04	-0,17	-0,27	-0,04	-0,06	-0,1	-0,22	-0,03	-0,06	
	Enthalpie [kJ/g C]	-9,6	-3,5	-0,6	-0,4	-12,4	-9,4	-1,0	-1,3	-9,5	-10,4	-1,3	-1,5	-7,9	-12,4	-1,6	-2,6	-7,3	-15,9	-1,9	-3,9	
	Enthalpie [kJ/mol C]	-0,80	-0,29	-0,05	-0,04	-1,04	-0,78	-0,08	-0,11	-0,79	-0,87	-0,10	-0,12	-0,66	-1,03	-0,13	-0,22	-0,61	-1,32	-0,16	-0,33	
	Ant. Peak-Ges. Enth. [%]	68	25	4	3	52	39	4	5	42	46	6	6	32	50	6	11	25	55	7	14	
HCl	Peak	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	
	Peaktemp. [°C]	353	440	545	593	361	435		602	368	438		602	365	447		598	363	459			
	extrap. Onsettemp. [°C]	298			580	296	407		584	305	412		584	311	418		581	311	418	510	586	
	Enthalpie [kJ/g Fa]	-0,43	-0,16	-0,03	-0,02	-0,35	-0,3	-0,04	-0,05	-0,29	-0,29	-0,06	-0,06	-0,14	-0,21	-0,05	-0,05	-0,06	-0,18	-0,11	-0,07	
	Enthalpie [J/g C]	-9,6	-3,5	-0,6	-0,4	-11,7	-10,0	-1,4	-1,6	-11,7	-11,6	-2,2	-2,2	-7,6	-10,9	-2,7	-2,7	-4,4	-12,9	-8,1	-5,1	
	Enthalpie [kJ/mol C]	-0,80	-0,29	-0,05	-0,04	-0,97	-0,83	-0,11	-0,14	-0,98	-0,97	-0,19	-0,19	-0,63	-0,91	-0,22	-0,23	-0,37	-1,07	-0,68	-0,43	
	Ant. Peak-Ges. Enth. [%]	68	25	4	3	47	40	6	7	42	42	8	8	32	46	11	11	14	42	27	17	
SO ₂	Peak	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	
	Peaktemp. [°C]	353	440	545	593	361	424		596	372	429		595	377	428		595			482	543	594
	extrap. Onsettemp. [°C]	298			580	301	411	531	585	309	406	534	584	328	401	530	584	330	425	530	584	
	Enthalpie [kJ/g Fa]	-0,43	-0,16	-0,03	-0,02	-0,34	-0,26	-0,06	-0,06	-0,18	-0,32	-0,07	-0,05	-0,08	-0,18	-0,04	-0,04	-0,08	-0,14	-0,05	-0,04	
	Enthalpie [J/g C]	-9,6	-3,5	-0,6	-0,4	-11,4	-8,5	-1,8	-1,9	-8,4	-15,2	-3,1	-2,5	-4,7	-10,5	-2,5	-2,4	-4,8	-8,4	-3,2	-2,8	
	Enthalpie [kJ/mol C]	-0,80	-0,29	-0,05	-0,04	-0,95	-0,71	-0,15	-0,16	-0,70	-1,27	-0,26	-0,21	-0,39	-0,87	-0,21	-0,20	-0,40	-0,70	-0,27	-0,23	
	Ant. Peak-Ges. Enth. [%]	68	25	4	3	48	36	8	8	29	52	11	9	23	52	13	12	25	44	17	14	