

Forschungszentrum Karlsruhe

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6424

## Mechanismen der PCDD/F - Bildung

H. Mätzing

Institut für Technische Chemie  
Bereich Thermische Abfallbehandlung

Projekt Schadstoff- und Abfallarme Verfahren

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe  
2000

## **Kurzfassung**

### **Mechanismen der PCDD/F - Bildung**

Ziel des F+E - Programms "Technische Aerosole" ist die numerische Modellierung und experimentelle Untersuchung des Aerosolverhaltens in technischen Anlagen. Bekannte gas- und partikelförmig vorliegende Schadstoffe sind polychlorierte Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane (PCDD/F). Ihr Entstehungsmechanismus ist komplex und umfaßt Reaktionen in der Gasphase, in der kondensierten Phase sowie zwischen gasförmigen und kondensierten Reaktionspartnern. Grundlagenuntersuchungen zu den einzelnen Mechanismen werden verglichen und nach ihrer Wichtigkeit für reale technische Anlagen bewertet. Am besten untersucht ist die Bildung von PCDD/F aus elementarem Kohlenstoff. Für diese sog. de novo Synthese kann sogar ein quantitatives kinetisches Modell hergeleitet werden. Weitaus höhere PCDD/F - Ausbeuten scheinen jedoch heterogene Reaktionen bestimmter Vorläufersubstanzen (Chlorphenole) zu liefern, deren Kinetik weniger gut bekannt ist. Weitere experimentelle Untersuchungen sind erforderlich, um die PCDD/F - Bildung in technischen Anlagen verstehen und beeinflussen zu können.

## **Abstract**

### **Mechanisms of PCDD/F Formation**

The goal of the R+D - program "Technical Aerosols" is the numerical simulation and experimental investigation of the aerosoldynamics in technical installations. Typical semivolatile pollutants are polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/F) which are formed by a complicated mixture of gas phase, condensed phase and heterogeneous reactions. Laboratory studies of these mechanisms are compared and their relative importance in technical environments is evaluated. The best known mechanism is the PCDD/F formation from elemental carbon, the so-called de novo synthesis. It is already possible to derive a simple overall kinetic model which simulates the experimental data quantitatively. However, much more PCDD/F appear to be formed by heterogeneous reactions of certain precursors (chlorophenols). The kinetics of these reactions is less well known. Further experimental data are required in order to understand and modify the formation of PCDD/F in technical installations.

## Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
2.	Theorie	1
2.1	Gasphasenreaktionen	3
2.2	Heterogene Kohlenstoffoxidation mit PCDD/F als Nebenprodukt (de-novo Synthese)	4
2.3	Heterogene Gas - Feststoffreaktionen unter Beteiligung gasförmiger Vorläufer	12
2.4	Heterogene Gas - Feststoffreaktionen unter Beteiligung kondensierter Vorläufer	18
2.5	Vergleich mit technischen Anlagen	20
3.	Schlußfolgerungen	21
4.	Danksagung	22
5.	Literatur	22
6.	Anhang	24

## 1. Einleitung

Ziel des F&E - Programms "Technische Aerosole" ist die quantitative Modellierung des Aerosolverhaltens in technischen Anlagen auf der Basis experimenteller Untersuchungen und Literaturdaten (Mätzing, 1997). Ein Schwerpunkt dieses Programms ist die Identifizierung der Bedingungen, bei denen sich die PCDD/F möglichst frühzeitig (d.h. im Bereich des Staubfilters von MVA's) und möglichst quantitativ in den Flugstaub einbinden lassen. Darüberhinaus sollen aber auch die Bedingungen identifiziert werden, unter denen die PCDD/F - Bildung besonders gering ist. Diese Aufgabe erfordert experimentelle und modelltheoretische Beiträge. Im folgenden wird der Stand des Wissens über die Mechanismen der PCDD/F - Bildung zusammengefaßt, modelltheoretisch aufbereitet und nach ihrer Wichtigkeit geordnet. Dabei zeigt sich, daß von den bisher bekannten Mechanismen nur die de novo Synthese modelltheoretisch formulierbar ist. Es wird ein Gleichungssystem vorgestellt, das die experimentellen Ergebnisse in vielen Einzelheiten gut wiedergibt. Später läßt sich dieses Modell in den Aerosolcode (Mätzing, 1997) einbauen. Hinsichtlich ihrer Bedeutung in technischen Anlagen nimmt die de novo Synthese einen Mittelplatz ein. Andere heterogene Reaktionen sind an der PCDD/F - Bildung ebenfalls maßgeblich beteiligt.

## 2. Theorie

Die Bildung von PCDD/F in Verbrennungsprozessen erfolgt wahrscheinlich durch eine Vielzahl von Reaktionen in homogener Gasphase, in kondensierter Phase und von heterogenen Reaktionen, an denen gasförmige und kondensierte (bzw. feste) Stoffe beteiligt sind. Die in der Literatur diskutierten Reaktionsmechanismen lassen sich in der Reihenfolge steigender Komplexität ordnen:

1. homogene Gasphasenreaktionen geeigneter Vorläufersubstanzen
2. heterogene Kohlenstoffoxidation mit PCDD/F als Nebenprodukt (de-novo Synthese)
3. heterogene Gas - Feststoffreaktionen unter Beteiligung gasförmiger Vorläufersubstanzen
4. heterogene Gas - Feststoffreaktionen kondensierter Vorläufersubstanzen
5. heterogene Gas - Feststoffreaktionen unter Beteiligung gasförmiger und kondensierter Vorläufersubstanzen

Alle diese Mechanismen sind experimentell untersucht worden, jedoch war es bisher nicht möglich, einem dieser Mechanismen eine eindeutige Präferenz zuzuordnen. Die Arbeit von Shaub und Tsang (1983) hat bewirkt, daß homogene Gasphasenmechanismen als unbedeutende PCDD/F - Quellen angesehen werden. In diese Diskussion kommt jedoch neuerdings wieder Bewegung. Die modelltheoretische Beschreibung der PCDD/F - Bildung ist deshalb schwierig, weil die daran beteiligten Elementarreaktionen experimentell kaum zugänglich sind. Beispielsweise reicht der von Shaub und Tsang (1983) entwickelte Gasphasenmechanismus nicht zur Erklärung der experimentellen Befunde aus (Huang und Buekens, 1999), so daß weitere kinetische Untersuchungen notwendig sind. Dies trifft viel mehr noch auf die heterogenen Mechanismen zu, bei denen die möglichen Zwischenprodukte bisher nur indirekt aus dem Spektrum der Endproduktverteilung erschlossen wer-

den kann. In einer solchen Situation bietet es sich an, overall - Mechanismen zu entwickeln, die einerseits die Experimente quantitativ beschreiben, andererseits aber auch vorläufigen Charakter haben.

Im folgenden sollen die in der Literatur erhältlichen experimentellen Daten zu solch einem reduzierten Mechanismus zusammengefaßt werden, der eine vereinfachte, aber trotzdem quantitativ belastbare Beziehung zwischen den wichtigsten Reaktionspartnern und den Produkten (= PCDD/F) herstellt. Dabei interessiert zunächst nur die Gesamtmenge der gebildeten PCDD/F ohne Berücksichtigung der Kongeneren- und Gas-/Partikel- Verteilung.

Die mechanistischen Vereinfachungen werden am Beispiel der homogenen Gasreaktionen (Abschn. 2.1) besonders deutlich. Dabei wird die PCDD/F - Bildung auf die direkte Reaktion von gasförmigem Trichlorphenol mit Sauerstoff zurückgeführt. Reaktionen zwischen stabilen Molekülen sind jedoch normalerweise sehr langsam und damit unwahrscheinlich.

Die Untersuchungen zur de novo Synthese wurden meist in Festbetten ausgeführt und stammen hauptsächlich aus den Arbeitsgruppen um Stieglitz und Altwicker (z.B. Vogg et al., 1987; Milligan and Altwicker, 1995). Die Experimente wurden meist mit 0.1 - 5 g Flugasche und befeuchteter, synthetischer Luft durchgeführt. Es wurden Flugaschen aus verschiedenen Müllverbrennungsanlagen verwendet, teilweise auch künstlich hergestellte "Modellflugaschen". Die Elementaranalysen sind im Anhang wiedergegeben. Der Durchsatz  $\phi$  betrug 2.75 - 4.4 Nl/h. Zur Berechnung des Festbettvolumens  $V_0$  wird die Schüttdichte der Flugasche mit  $1 \text{ g/cm}^3$  angenommen. Der Abbrand des Kohlenstoffs wird vereinfachend durch folgende Gleichung beschrieben:

$$\frac{d m_C}{dt} = - k_4 \cdot m_C \cdot A_C \cdot [\text{O}_2]^\alpha$$

Darin ist  $m_C$  die Kohlenstoffmenge im Festbett und  $A_C$  die spezifische Oberfläche des Kohlenstoffs, so daß das Produkt  $m_C \cdot A_C$  die im Festbett vorhandene Kohlenstoffoberfläche ist. Die Vereinfachung enthält folgende Annahmen:

- die gesamte vorhandene Kohlenstoffoberfläche steht für die Reaktion mit Sauerstoff zur Verfügung
- die Reaktionsordnung in Sauerstoff ist  $\alpha = 0.5$
- die spezifische Oberfläche des Kohlenstoffs ist zeitlich konstant
- der heterogene Reaktionsablauf ist völlig isotrop, d.h. Konzentrationsgradienten der festen und adsorbierten Stoffe sowie Temperaturgradienten entlang der Festbettachse werden vernachlässigt
- die PCDD/F - Bildung ist unabhängig von der Bildung anderer chlorierter Aromaten
- Reaktionen in kondensierter Phase werden nicht berücksichtigt.

Das Ziel ist dann, die Geschwindigkeitskonstanten für den Kohlenstoffabbrand ( $k_4$ ) und für die PCDD/F - Bildung numerisch so anzupassen, daß die Meßergebnisse möglichst gut wiedergegeben werden können. Die spezifische Oberfläche des bei den Experimenten verwendeten Kohlenstoffs ist häufig nicht bekannt. Birnbaum et al. (1997) haben jedoch die (BET-) Oberfläche mehrerer Flugaschen als Funktion des Kohlenstoffgehalts gemessen. Danach ist erst oberhalb ca. 5 Gew.-% Kohlenstoff eine Zunahme der Oberfläche mit steigendem Kohlenstoffgehalt nachweisbar. Das wird verständlich, wenn die spezifische

Oberfläche des Kohlenstoffs auf den Flugaschen  $450 \pm 150 \text{ m}^2/\text{g}$  beträgt. Im vorliegenden Modell wird durchgehend  $A_C = 500 \text{ m}^2/\text{g}$  angenommen.

Die Zeitabhängigkeit der adsorbierten Komponenten (PCDD/F) wird analog zum Kohlenstoff formuliert. Vereinfachend wird zunächst angenommen, daß die schwerflüchtigen PCDD/F nicht verdampfen. Diese Vereinfachung ist im Temperaturbereich 200 - 400 °C bei Kohlenstoffgehalten über 1 Gew.-% zulässig, weil die Verdampfungsraten der PCDD/F dann nur rund 2 % der Bildungsraten betragen (Schleihauf, 1996; Jiménez Leal, 1998). Diese Vereinfachung kann in späteren Versionen des Rechenmodells entfallen.

Für die Konzentration gasförmiger Komponenten, die das Festbett mit dem Volumen  $V_0$  durchströmen (z.B. Sauerstoff), gilt im Falle homogenen Reaktionsablaufs folgende Zeitabhängigkeit ( $\Phi$  = Gesamtvolumenstrom):

$$\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \frac{\Phi}{V_0} ([\text{O}_2]_0 - [\text{O}_2]) - \alpha k_4 m_C A_C [\text{O}_2]^\alpha \cdot \frac{N_L}{M_C \cdot V_0}$$

Darin bezeichnet der erste Term auf der rechten Seite die Differenz zwischen ein- und ausströmender Konzentration, der zweite Term bezeichnet den Abbau durch Reaktion. Der Faktor  $N_L/M_C \cdot V_0$  dient zur Umrechnung von  $\text{g}/\text{sec}$  auf  $\text{cm}^{-3} \cdot \text{sec}^{-1}$  ( $N_L$  = Loschmidt - Zahl,  $M_C$  = Molmasse von Kohlenstoff). Während der kurzen Aufenthaltszeit im Festbett beträgt der Sauerstoffverbrauch weniger als 1 %. Zur Lösung des Differentialgleichungssystems wird ein optimierter Gear - Algorithmus von Harwell (Harwell Subroutine Library, 1979) verwendet. Zur Konsistenzprüfung wird die numerische Kohlenstoffbilanz berechnet; sie ist typischerweise besser als  $10^{-11}$  %.

Die aus den Laborexperimenten erhaltenen PCDD/F - Bildungsgeschwindigkeiten werden sodann mit der Situation in realen MVA - Abgasen verglichen.

## 2.1 Gasphasenreaktionen

Aus den von Huang und Buekens (1999) zusammengefaßten Arbeiten geht hervor, daß die langsame Verbrennung von polychlorierten Phenolen (Trichlorphenol = TCP) im Temperaturbereich 873 - 973 K zu einer meßbaren Bildung von Dioxinen und Furanen führt. Man kann die Ergebnisse so interpretieren, als wäre eine trimolekulare Reaktion von polychlorierten Phenolen mit Sauerstoff der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Die Hauptreaktion ist natürlich die Verbrennung zu CO und CO<sub>2</sub>. Man erhält folgende Zahlen:



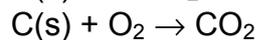
Sidhu et al. (1995) haben angemerkt, daß die PCDD/F - Bildung nicht zweiter Ordnung in TCP ist, sondern  $\sim [\text{TCP}]^{1.4}$ . Das deutet natürlich auf einen komplizierten Reaktionsmechanismus hin. Mit dem hier vorgeschlagenen reduzierten Mechanismus lassen sich die experimentellen Ergebnisse auf ca. 10 % genau nachrechnen.

Allerdings ist bisher nicht bekannt, ob diese Reaktionen tatsächlich 1. Ordnung bzgl.  $[O_2]$  sind. Da die Experimente bei 20 vol.-%  $O_2$  durchgeführt wurden, und in MVA  $[O_2] \approx 10\%$  beträgt, sollte für die vorliegende Abschätzung kein wesentlicher Fehler entstehen.

Für MVA - Bedingungen (max. ca.  $10 \mu\text{g TCP/Nm}^3$ ,  $T = 200 - 600 \text{ }^\circ\text{C}$ ) ergibt sich mit diesem Ansatz eine PCDD/F - Bildungsrate von der Größenordnung  $1 \text{ pg/Nm}^3 \cdot \text{sec}$ . Das erscheint vernachlässigbar. Die TCP - Konzentration müsste deutlich über  $300 \mu\text{g TCP/Nm}^3$  liegen, um auf diesem Wege einen nennenswerten Beitrag zur PCDD/F - Bildung zu liefern. Louw und Wiater (1999) haben jedoch kürzlich darauf hingewiesen, daß die PCDD/F - Bildungsraten wesentlich höher liegen könnten, wenn mehrere gasförmige Vorläufer zugegen sind.

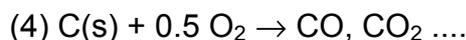
## 2.2 Heterogene Kohlenstoffoxidation mit PCDD/F als Nebenprodukt (de-novo Synthese)

An der heterogenen Oxidation von festem Kohlenstoff durch Sauerstoff sind mehrere Reaktionen beteiligt:



Deshalb kann man nicht erwarten, daß es einen einfachen und allgemeingültigen Geschwindigkeitsausdruck dafür gibt. Nach Walker et al. (1991) lassen sich die im Temperaturbereich  $500 - 1000 \text{ }^\circ\text{C}$  vorhandenen experimentellen Daten in einer Geschwindigkeitskonstante 1. Ordnung in Kohlenstoff zusammenfassen mit  $k = 1.5 \cdot 10^{32} e^{-31280/T} \text{ m}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$  für einen Sauerstoffpartialdruck von 13 mbar (9.75 torr). Außerdem ist die Gesamtreaktion 0.5. Ordnung in  $O_2$ . Für einen Sauerstoffpartialdruck von 100 mbar (MVA) müsste  $k$  ca. 2.8 mal größer sein, in Luft ca. 4 mal größer.

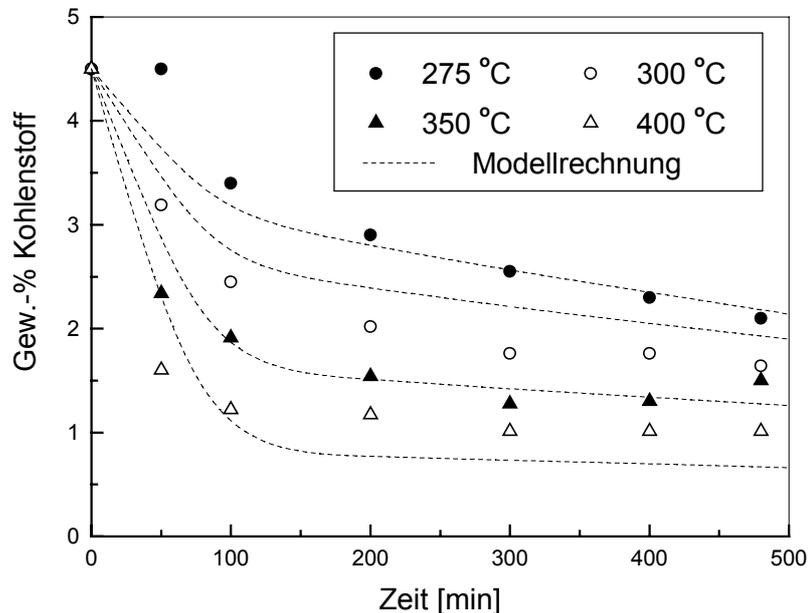
Die Kinetik der Oxidation von partikulärem Kohlenstoff und Aktivkohle auf Flugasche wurde von Stieglitz et al. (1993) sowie von Eichberger (1995), Schleihauf (1996) und Bechtler (1997) untersucht. Parameter waren die Temperatur ( $275 - 450 \text{ }^\circ\text{C}$ ), der Wasserdampfgehalt ( $0 - 18 \text{ vol.-%}$ ) und die spezifische Oberfläche der eingesetzten Aktivkohle ( $650 - 1400 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Die spezifische Oberfläche des originären Kohlenstoffs auf der Flugasche wird näherungsweise mit  $500 \text{ m}^2/\text{g}$  angenommen (s.o.). Die eingesetzte Menge Flugasche betrug typischerweise ca. 3.5 g mit einer Kohlenstoffmenge von zus. 160 mg, was einer C-Oberfläche von rund  $80 - 225 \text{ m}^2$  entspricht. Die Ergebnisse lassen sich durch ein Zeitgesetz erster Ordnung in Kohlenstoff beschreiben, jedoch ist die Geschwindigkeitskonstante zu Beginn der Reaktion ( $t < 100 \text{ min}$ ) größer als nach längeren Reaktionszeiten ( $t > 100 \text{ min}$ ). Wenn man eine Reaktionsordnung von 0.5 in Sauerstoff voraussetzt, erhält man:



$$k_{4a} = 8.5 \cdot 10^{-15} \cdot T^{0.5} e^{-5000/T} (1 + 2.68 w^{0.12}) \text{ cm}^{1.5} \cdot \text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1} \text{ für } t \text{ bis } 100 \text{ min}$$

$$k_{4b} = 2.66 \cdot 10^{-20} \cdot T^{0.5} e^{+1800/T} (1 + 0.03 w) \text{ cm}^{1.5} \cdot \text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1} \text{ für } t \text{ über } 100 \text{ min}$$

Dabei ist  $w$  die Konzentration des Wasserdampfs in vol.-%. Die Abb. 1 zeigt, daß sich die von Stieglitz et al. (1993) beschriebenen Experimente mit diesem Ansatz im gesamten Zeitbereich bis ca. 8 h verhältnismäßig gut nachrechnen lassen. Allerdings werden diese



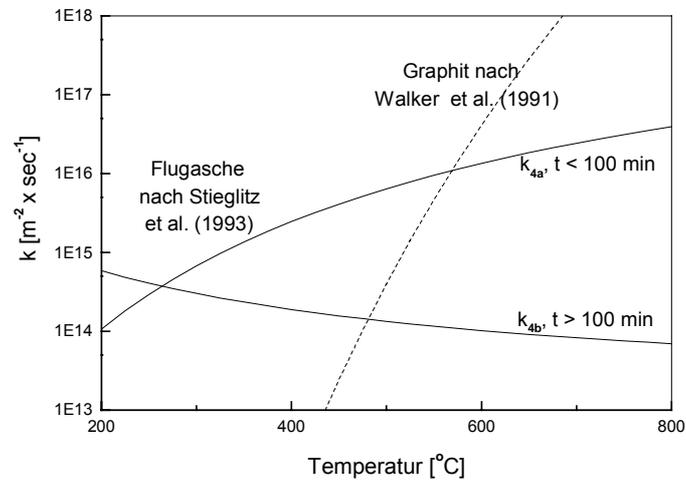
**Abb. 1:** Vergleich von Meßdaten und Modellrechnung zum Kohlenstoffabbrand auf MVA - Flugasche (MVA Göppingen, synth. Luft,  $\approx 4$  vol.-%  $H_2O$ )

Ergebnisse nicht von neueren Arbeiten bestätigt: Die Ergebnisse von Hell (1999) scheinen eine andere Abhängigkeit des Kohlenstoffabbrands vom Wasserdampfgehalt zu ergeben (vgl. Abb. 8). Eine mögliche Erklärung für die Diskrepanzen liegt in der unterschiedlichen Vorbehandlung der Flugaschen. Während Stieglitz et al. (1993) die Flugasche nicht vorbehandelt haben, hat Hell (1999) vor den Versuchen die Reste schwerflüchtigen organischen Materials extraktiv entfernt. Mul et al. (1998) führen die allmähliche Verlangsamung des Kohlenstoffabbrands schlicht auf den Verbrauch anhaftender Kohlenwasserstoffe zurück. Hier besteht noch Klärungsbedarf.- Mit der obigen Interpretation wird unterstellt, daß sich der heterogene Kohlenstoffabbrand durch eine einzige, zeitlich gemittelte spezifische Oberfläche beschreiben läßt (hier:  $500 \text{ m}^2/\text{g}$ ), bzw. daß die zeitliche Änderung der spezifischen Oberfläche in der Geschwindigkeitskonstante enthalten ist. Ggf. kann dies später noch verbessert werden.

Die Abb. 2 vergleicht die Geschwindigkeit der Kohlenstoffoxidation nach Walker et al. (1991) und nach Stieglitz et al. (1993). Die Werte nach Stieglitz ( $k_{4a}$ ) sind unterhalb  $500 \text{ °C}$  deutlich höher, was einerseits wegen der "Verunreinigung" des Kohlenstoffs mit dem Inertmaterial der Flugasche verwundert. Andererseits kann dies ein Hinweis auf die katalytischen Wirkungen einiger Flugaschebestandteile sein. Hierzu sind weitere experimentelle Untersuchungen wünschenswert (s. auch S. 10).

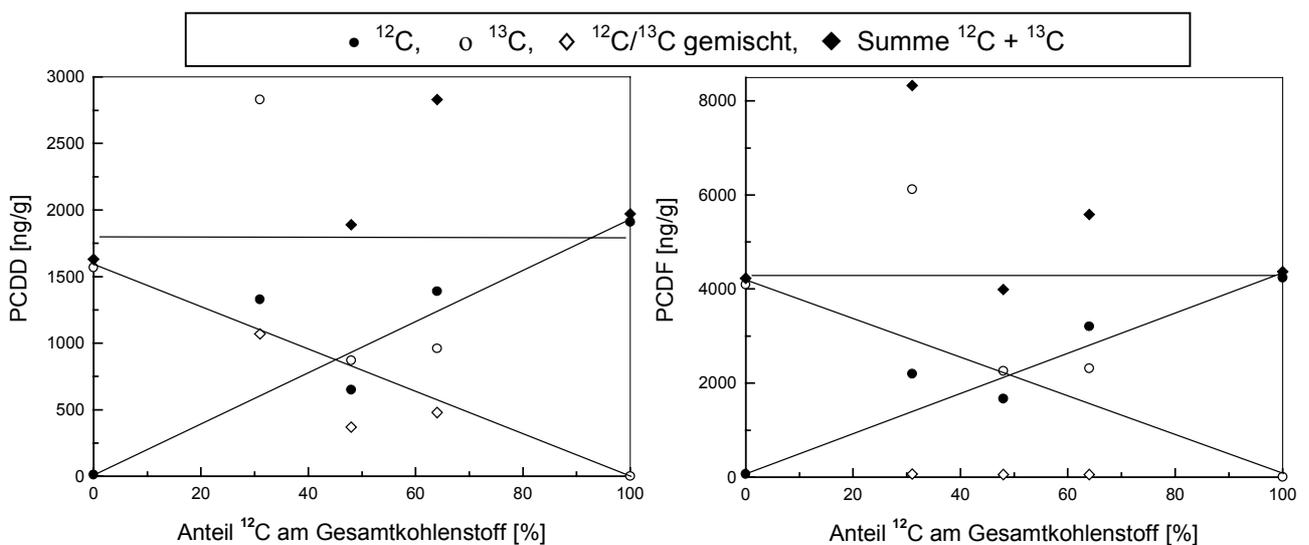
Es ist bekannt, daß die Kohlenstoffoxidation auf Flugaschen durch HCl und  $SO_2$  beschleunigt wird. Bei  $300 \text{ °C}$  fand Schleihauß (1996), daß die Geschwindigkeitskonstante ( $k_4$ ) durch Zugabe von 1600 ppm HCl um den Faktor 1.7 wächst und durch Zugabe von 440 ppm  $SO_2$

um den Faktor 3. Dies wird im Rechenmodell vorläufig ebensowenig berücksichtigt wie die Wechselwirkung des Kohlenstoffs mit  $\text{CO}_2$  (Meza-Renken, 1998).



**Abb. 2:** Geschwindigkeit der Oxidation von partikulärem Kohlenstoff auf Flugasche (—) und von reinem Kohlenstoff (----), normiert auf  $P_{\text{O}_2} = 13$  mbar

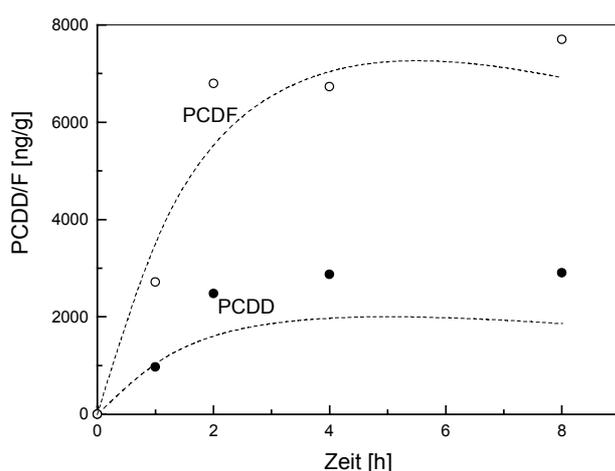
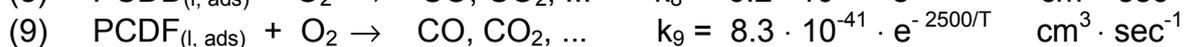
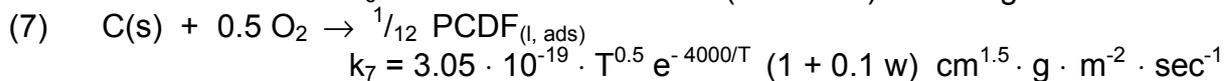
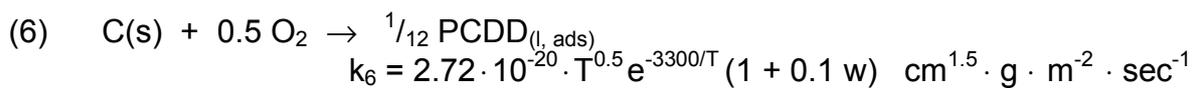
Die nachfolgend beschriebenen Experimente und Modellrechnungen beschränken sich auf solche Flugaschen, die zu Versuchsbeginn keine löslichen organischen Verbindungen enthielten. Es wird versucht, die gemessene PCDD/F - Bildung als Nebenreaktion zur Kohlenstoffoxidation zu modellieren, d.h. als eine Reaktion des Typs  $\text{C}(\text{s}) + 0.5 \text{O}_2 \rightarrow \text{PCDD}/\text{F}$ . Nach diesem Ansatz ist die PCDD/F - Bildung 1. Ordnung in Kohlenstoff. Wenn das richtig ist, muß die nach definierten Reaktionszeiten gemessene PCDD/F - Menge linear mit dem Anfangskohlenstoffgehalt zunehmen (solange weitere Reaktionen unbedeutend sind). Be-



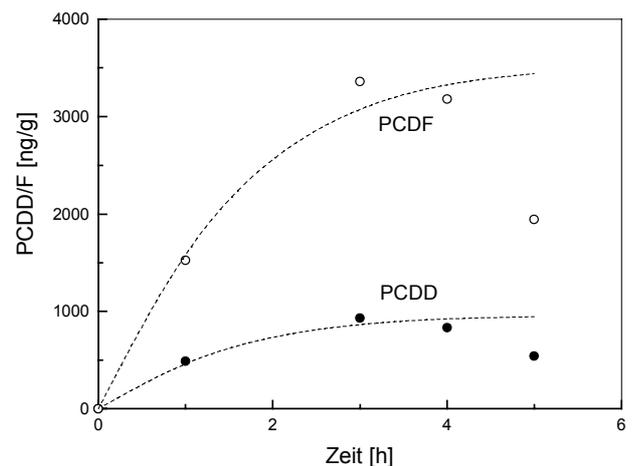
**Abb. 3:** Isotopenverteilung der PCDD/F aus  $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$  markiertem Kohlenstoff auf Modell-Flugasche A (300 °C, 2 h Reaktionszeit,  $\text{Cu} = 6.3 \cdot 10^{-5}$  mol/g, Luft,  $\approx 18$  vol.-%  $\text{H}_2\text{O}$ ; nach Hell, 1999)

reits Stieglitz et al. (1989) hatten Hinweise darauf. Ein weiterer schöner Beleg findet sich bei Hell (1999): In einer Versuchsreihe wurde dort nur das Verhältnis der Kohlenstoffisotope  $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$  im Bereich 0 - 100 % variiert und die Bildung von  $^{12}\text{C}$ -haltigen,  $^{13}\text{C}$ -haltigen und  $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ -gemischten PCDD/F gemessen. Die Abb. 3 zeigt die Ergebnisse. Im Rahmen der Meßgenauigkeit ist die Menge von  $^{12}\text{C}$ -haltigen und  $^{13}\text{C}$ -haltigen PCDD/F proportional zum  $^{12}\text{C}$ - bzw.  $^{13}\text{C}$ - Anteil. Die Annahme, daß die PCDD/F-Bildung 1. Ordnung in C(s) ist, wird damit eindeutig belegt.

Die PCDD/F - Bildung auf extraktiv gereinigter MVA - Flugasche wurde von Schleihauf (1996), Bechtler (1997), Jiménez Leal (1998) und Hell (1999) untersucht. Dabei wurden jeweils ca. 1 - 5 g Flugasche (C-Gehalt ca. 4.2 Gew.-%) im Festbett von trockener und befeuchteter (4 und 18 vol.-%  $\text{H}_2\text{O}$ ) synthetischer Luft durchströmt (Durchsatz ca. 2.7  $\text{Nl/h}$ ). Die Reaktionszeit betrug bis zu 8 h. Das Maximum der PCDD/F - Bildung wird typischerweise nach ca. 2 - 3 h erreicht, danach nehmen die Konzentrationen auf der Flugasche wieder ab. Dies ist jedoch nicht auf Verdampfung zurückzuführen; solange der Kohlenstoffgehalt noch über ca. 1 Gew.-% liegt, betragen die Verdampfungsraten nur etwa 2 % der Bildungsraten. Es handelt sich also um einen chemischen Abbau. Hier wird vereinfachend angenommen, daß die PCDD/F nach ihrer Bildung durch molekularen Sauerstoff oxidiert werden. Durch Kurvenanpassung erhält man folgende Geschwindigkeitskonstanten (Mindestwerte):



**Abb. 4a:** Vergleich der PCDD/F - Bildung auf Flugasche in feuchter Luft bei  $T = 300 \text{ °C}$  (Schleihauf, 1996) mit der Modellrechnung (-----)

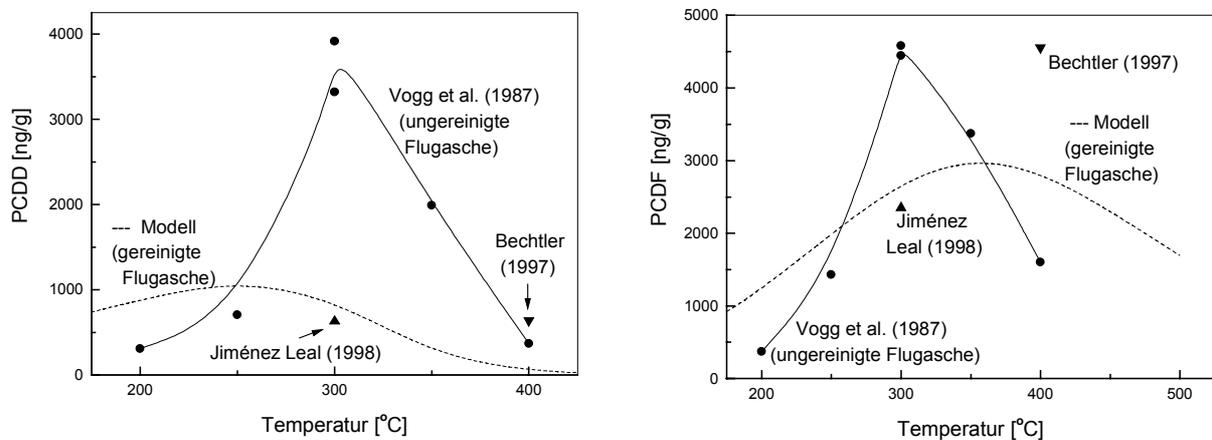


**Abb. 4b:** Vergleich der PCDD/F - Bildung auf Flugasche in trockener Luft bei  $T = 300 \text{ °C}$  (Jiménez Leal, 1998) mit der Modellrechnung (---)

Der Stöchiometriefaktor  $1/12$  ist willkürlich gewählt und für die weiteren Ergebnisse nicht entscheidend. Der Index (l, ads) soll eine adsorbierte flüssige Phase kennzeichnen, denn im hier relevanten Temperaturbereich von ca. 250 - 600 °C sind die PCDD/F flüssig (Rordorf, 1989). Die Reaktionen (6 - 9) sind demnach auch nur in diesem Temperaturbereich sinnvoll anwendbar. Die Annahme, daß die PCDD/F - Bildung die Reaktionsordnung 0.5 in Sauerstoff hat, erscheint einigermaßen gut gerechtfertigt (z.B. Addink et al., 1998a). Die Abhängigkeit der PCDD/F - Bildung vom Wasserdampfgehalt beruht nur auf wenigen Meßwerten und ist deshalb verhältnismäßig unsicher.

Die Abb. 4a-b zeigen, daß sich die Meßergebnisse mit diesem Ansatz einigermaßen gut nachrechnen lassen. Die hohen PCDD - Werte von Schleihauf (1996) werden von den neueren Messungen nicht bestätigt. Im Rechenmodell sind die neueren Daten etwas stärker gewichtet als die älteren, daher rührt die Diskrepanz zwischen Messung und Rechnung. Der starke Abfall der PCDD/F - Konzentrationen für  $t > 3$  h bei Jiménez Leal (1998) läßt sich mit der obigen Annahme eines PCDD/F - Abbaus durch Sauerstoff nicht erklären. Auch ein thermischer Zersetzungsmechanismus (1. Ordnung in PCDD/F) reicht dafür nicht aus. Möglicherweise sind bisher unbekannte Zwischenprodukte daran beteiligt.

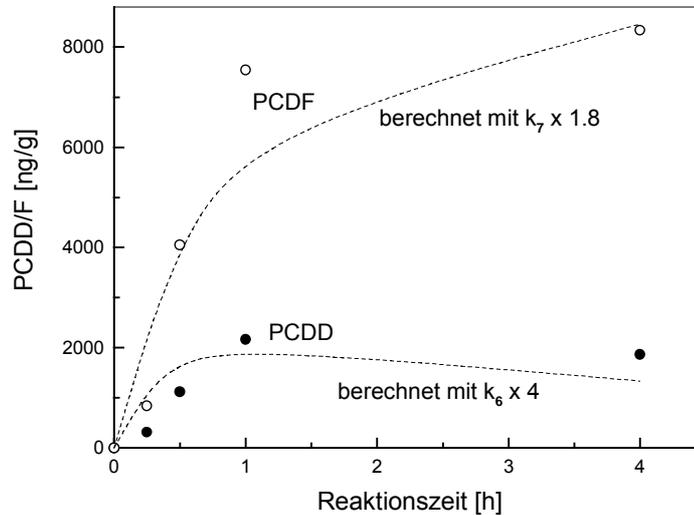
Vogg et al. (1987) haben die Temperaturabhängigkeit der PCDD/F - Bildung auf der gleichen Flugasche wie oben mit Luft (2.5 vol.-%  $H_2O$ ) gemessen. Allerdings wurde die Flugasche vor den Versuchen nicht gereinigt. Daher ist ein Vergleich mit dem obigen Modell nur bedingt möglich. Die Abb. 5 zeigt einen Vergleich der älteren und neueren experimentellen Daten für kleine Konzentrationen von Wasserdampf (0 - 2.5 vol.-%) mit der Modell-



**Abb. 5:** Vergleich der PCDD/F - Bildung auf extraktiv gereinigter und ungereinigter Flugasche der MVA - Göppingen mit der Modellrechnung (Luft, 0 - 2.5 vol.-%  $H_2O$ . Reaktionszeit 2 h).

rechnung. Nach der Modellrechnung ist für die de novo Synthese der Dioxine ein Maximum bei ca. 250 °C zu erwarten. Das von Vogg et al. (1987) gemessene Maximum liegt bei ca. 300 °C. Die am Maximum gemessenen Konzentrationen sind ca. um einen Faktor 4 größer als die berechneten. Offensichtlich tragen irgendwelche anderen auf den Partikeln adsorbierten organischen Substanzen wesentlich zur Dioxinbildung bei.

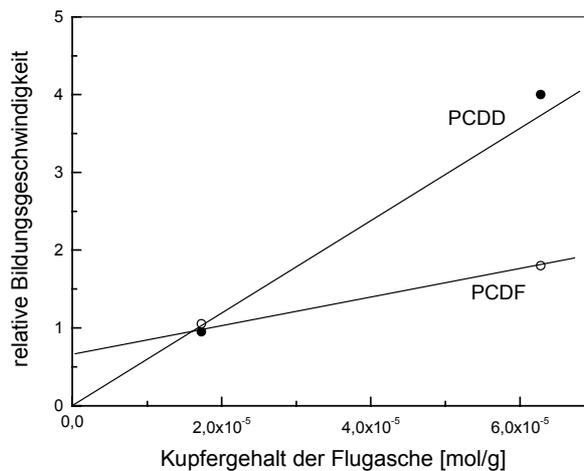
Im Fall der Furane fällt der Vergleich besser aus. Hier prognostiziert die Modellrechnung ein Bildungsmaximum bei ca. 350 °C. Das von Vogg et al. (1987) gemessene Maximum liegt bei ca. 300 °C. Anders als beim Dioxin unterscheiden sich die gemessenen und be-



**Abb. 6:** PCDD/F - Bildung bei erhöhtem Kupfergehalt (Modellflugasche A, Cu = 6.28  $\mu\text{mol/g}$ , synth. Luft, 18 vol.-%  $\text{H}_2\text{O}$ , 350 °C, nach Hell, 1999)

rechneten Konzentrationen um weniger als 50 %. Der Beitrag weiterer adsorbierter Substanzen zur Furanbildung ist wahrscheinlich geringer als zur Dioxinbildung. Diese Schlußfolgerung wird von neueren Meßergebnissen bestätigt (s. Abb. 19).

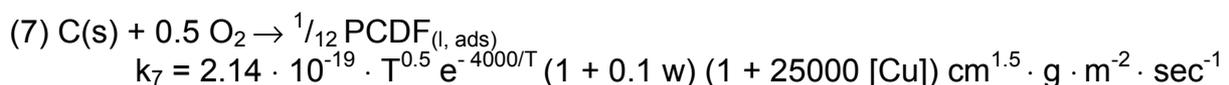
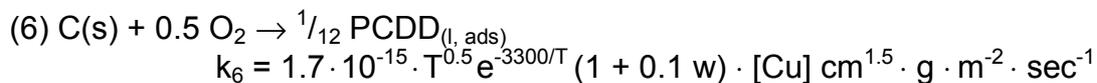
Fast alle obigen Ausführungen beziehen sich auf eine einzige Flugasche (MVA - Göppingen) mit einem Kupfergehalt von  $1.73 \cdot 10^{-5} \text{ mol/g}$ . Die Abhängigkeit der PCDD/F - Bildung vom Kupfergehalt der Flugasche hat Hell (1999) untersucht. Dabei wurde die Modellflugasche A (Mod A, s. Anhang) benutzt, die 4 Gew.-%  $^{12}\text{C}$ - und  $^{13}\text{C}$ - Kohlenstoff enthält. Die spezifische (Stickstoff-) BET - Oberfläche der Kohlenstoffproben betrug rund  $300 \text{ m}^2/\text{g}$ .



**Abb. 7:** PCDD/F - Bildungsgeschwindigkeiten als Funktion der Kupferkonzentration der Flugasche (MVA Göppingen mit  $1.73 \cdot 10^{-5} \text{ mol Cu/g}$  entspricht 1)

Einige der Meßergebnisse sind bereits in Abb. 3 dargestellt. In weiteren Experimenten wurde der Kupfergehalt der Modellflugasche A im Bereich  $7.87 - 63 \cdot 10^{-6}$  mol/g variiert und die jeweilige PCDD/F - Bildung gemessen. Das Ergebnis ist in Abb. 6 dargestellt. Darin sind die gemessenen PCDD/F - Konzentrationen gegen die Reaktionszeit aufgetragen. Die Abb. 6 zeigt außerdem, daß sich die Meßergebnisse einigermaßen gut nachrechnen lassen, wenn man lediglich die Geschwindigkeitskonstanten  $k_6$  und  $k_7$  für die PCDD - bzw. PCDF - Bildung modifiziert. Angesichts der verhältnismäßig wenigen verfügbaren Daten erscheint dies als vorläufig als beste Methode, den Einfluß von Kupfer auf die PCDD/F - Bildung quantitativ zu beschreiben. Die Abb. 7 zeigt die so erhaltene Änderung von  $k_6$  und  $k_7$  mit der Kupferkonzentration der (Modell-) Flugasche.

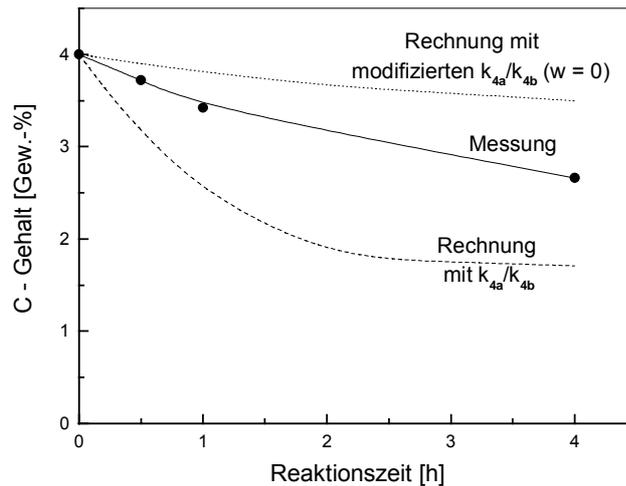
Danach scheinen  $k_6$  und  $k_7$  linear mit der Kupferkonzentration zuzunehmen. Die Gerade für  $k_6$  geht sogar durch den Ursprung. D.h. PCDD - Bildung wäre ausschließlich in Gegenwart von Kupfer zu erwarten. Die modifizierten Zahlenwerte für  $k_6$  und  $k_7$  lauten nun:



mit  $[\text{Cu}]$  in mol/g. Damit scheint die PCDD/F - Bildung 1. Ordnung in Kupfer (bzw. in  $\text{Cu}^{2+}$ ) zu sein.

Der Einfluß von Kupfer auf die PCDD/F - Bildung ist deshalb schwer herauszuarbeiten, weil Kupfer auch den Kohlenstoffabbau beeinflusst. Beispielsweise ist bekannt, daß Cu(II)oxid,  $\text{CuO}$ , direkt mit Kohlenstoff reagiert (Neeft et al., 1998). Cu(II)chlorid,  $\text{CuCl}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ , reagiert mit Kohlenstoff und/oder daran adsorbiertem organischen Material, wahrscheinlich in einer Mischung aus Oxidation und Chlorierung (Weber et al., 1999a). Nach Addink und Altwicker (1998b) kann Kupfer die PCDD/F - Bildung erhöhen, wenn es als Chlorid zugegeben wird. Cu(II)chlorid ist dabei effektiver als Cu(I)chlorid. Die PCDD/F - Bildung steigt linear mit dem Kupfergehalt bis zu etwa  $200 \mu\text{mol/g}$  (1.3 Gew.-%), darüberhinaus steigt die PCDD/F - Bildung überproportional mit dem Kupfergehalt. In Hausmüllverbrennungsanlagen ist mit Kupferkonzentrationen unter 0.5 Gew.-% ( $80 \mu\text{mol/g}$ ) zu rechnen (Birnbäum et al., 1997). Bei der Speziation des Kupfers in MVA-Schlacken wurden Cu(II)-Oxide, Carbonate und Hydroxide nachgewiesen, ebenso Cu(I) und Cu(0) haltige Phasen (Köster und Vehlow, 1998). Neben Chlorid und Hydroxid wurden auch organische Komplexbildner gefunden. Die Speziation des Kupfers in der Flugasche und seine Rolle bei der Kohlenstoffoxidation sowie bei der Bildung chlorierter Aromaten sollte zum besseren Verständnis der de novo Synthese weiter untersucht werden, darüberhinaus jedoch auch die Rolle anderer Übergangsmetalle (Fe, Cr, Ti).

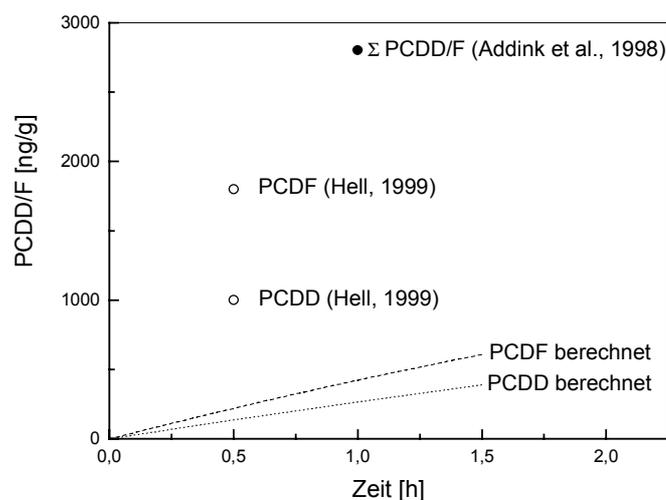
Der von Hell (1999) bei hoher Kupferkonzentration aus der  $\text{CO}$ - und  $\text{CO}_2$ -Bildung berechnete Kohlenstoffabbau ist niedriger als oben hergeleitet. Wie bereits diskutiert, könnte dies auf den Einfluß adsorbierter Kohlenwasserstoffe zurückzuführen sein. Es könnte aber auch teilweise auf einer Überschätzung des Einflusses von Wasserdampf beruhen, wie die Abb. 8 zeigt. Darin wird der gemessene Kohlenstoffabbau verglichen mit den o.a. Ausdrücken für  $k_{4a}$  und  $k_{4b}$  und mit modifizierten  $k_{4a}$  und  $k_{4b}$ , in denen der Einfluß der Wasserdampfkonzentration vernachlässigt ist ( $w = 0$ ).



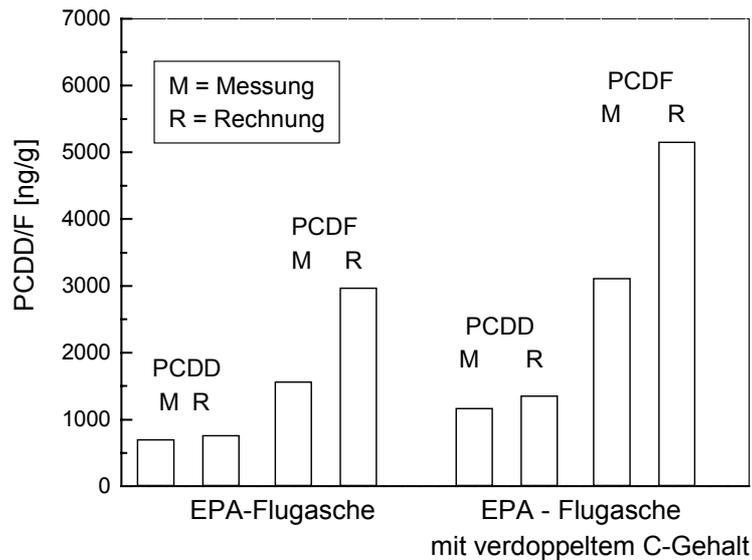
**Abb. 8:** Kohlenstoffabbrand bei hoher Kupferkonzentration (wie in Abb. 6) im Vergleich zur Modellrechnung nach Abb. 1.

Es bleibt jedoch festzuhalten, daß die o.a. Abhängigkeit von  $k_6$  und  $k_7$  vom Kupfergehalt unter der Annahme eines zu hohen Kohlenstoffabbrands ermittelt wurde. Sie ist daher tendenziell überschätzt.

Nun sollte es auch möglich sein, die mit EPA - Flugasche erhaltenen Meßergebnisse nachzurechnen. Bei diesen Messungen wurden ca. 0.05 - 0.5 g der Flugasche mit soviel Glasperlen ( $d < 250 \mu\text{m}$ ) vermischt, daß sich ein Gesamtgewicht von ca. 1 g ergab (Addink et al., 1998a; Hell, 1999). Es wurden Versuche mit trockener Gasatmosphäre (10 %  $\text{O}_2$  in Stickstoff) und mit befeuchteter Luft (wie in Abb. 4.a, jedoch mit Helium als Trägergas) durchgeführt. Die Abb. 9 und 10 zeigen die Ergebnisse und den Vergleich mit der Modellrechnung. Die Ergebnisse mit trockener Gasatmosphäre liegen überraschend hoch und können mit der Modellrechnung nicht nachvollzogen werden. Hier besteht Klärungsbedarf. Dagegen liegen die Ergebnisse mit feuchtem Gas im Rahmen der Erwartungen; die PCDF - Bildung wird hier vom Modell sogar deutlich überschätzt.



**Abb. 9:** PCDD/F - Bildung auf EPA - Flugasche (10 %  $\text{O}_2$  in Stickstoff, trocken, Flugasche 2 - 20 fach verdünnt mit Glasperlen)



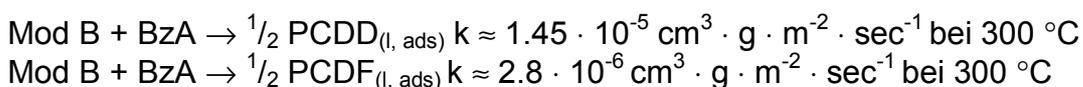
**Abb. 10:** PCDD/F - Bildung auf EPA - Flugasche (Reaktionsbedingungen ähnlich Abb. 4.a, feucht,  $T = 350\text{ °C}$ , Reaktionszeit 1 h, nach Hell, 1999)

### 2.3 Heterogene Gas - Feststoffreaktionen unter Beteiligung gasförmiger Vorläufer

In der Arbeit von Jiménez Leal (1998) wurde gezeigt, daß Benzaldehyd und Toluol bei der heterogenen Reaktion mit kohlenstofffreien und kohlenstoffhaltigen Modellflugaschen (A und B im Anhang) PCDD und PCDF bilden können. Die Messungen wurden im Temperaturbereich  $275 - 350\text{ °C}$  bei Versuchszeiten von 1 - 4 h durchgeführt. Die Nachrechnung und Interpretation der Ergebnisse erfordert die Kenntnis der spezifischen Oberfläche des Inertmaterials und der zugemischten Kohlenstoffproben. Für das Inertmaterial wird hier eine spezifische Oberfläche von  $5\text{ m}^2/\text{g}$  angenommen, was ungefähr der spezifischen Oberfläche gut ausgebrannter Flugasche entspricht (Birnbauer et al., 1997). Die (Stickstoff-) BET - Oberfläche der zugemischten Kohlenstoffproben betrug rund  $300\text{ m}^2/\text{g}$  (Hell, 1999).

#### *Reaktion von Benzaldehyd (BzA) mit kohlenstofffreier Modellflugasche (Mod B)*

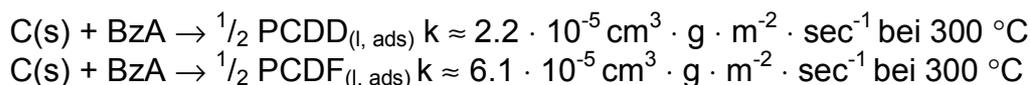
Das Experiment wurde mit ca. 1 g Modellflugasche bei einer BzA - Konzentration von  $3.039\text{ g}/\text{Nm}^3$  durchgeführt. Die Temperatur betrug  $300\text{ °C}$ , die Reaktionszeit 1 h. Die PCDD - Bildung betrug  $620\text{ ng}/\text{g}$ , die PCDF - Bildung  $120\text{ ng}/\text{g}$ . Mit der Annahme einer Reaktion 1. Ordnung von Benzaldehyd auf Modellflugasche B (Mod B) ergibt sich:



Dabei wurden die PCDD/F - Abbaureaktionen (8) und (9) nicht berücksichtigt.

*Reaktion von Benzaldehyd (BzA) mit kohlenstoffhaltiger Modellflugasche (Mod A)*

Bei der Umsetzung von Benzaldehyd ( $1.5 \text{ g/Nm}^3$ ) mit kohlenstoffhaltiger Modellflugasche A (Mod A) ergaben sich unter den gleichen Bedingungen PCDD- und PCDF-Konzentrationen von  $2885 \text{ ng/g}$  bzw.  $5450 \text{ ng/g}$ . Der Beitrag des Kohlenstoffs dazu sollte nach der Modellrechnung  $1440 \text{ ng/g}$  (PCDD) bzw.  $2250 \text{ ng/g}$  (PCDF) betragen. Der Beitrag der Flugaschenmatrix zur Reaktion mit BzA ist  $310 \text{ ng/g}$  (PCDD) bzw.  $60 \text{ ng/g}$  (PCDF). Aus der Reaktion von BzA auf der Kohlenstoffoberfläche müssten demnach  $1135 \text{ ng/g}$  PCDD und  $3140 \text{ ng/g}$  PCDF entstanden sein; dafür ergibt sich somit (unter Vernachlässigung der PCDD/F - Abbaureaktionen (8) und (9)):



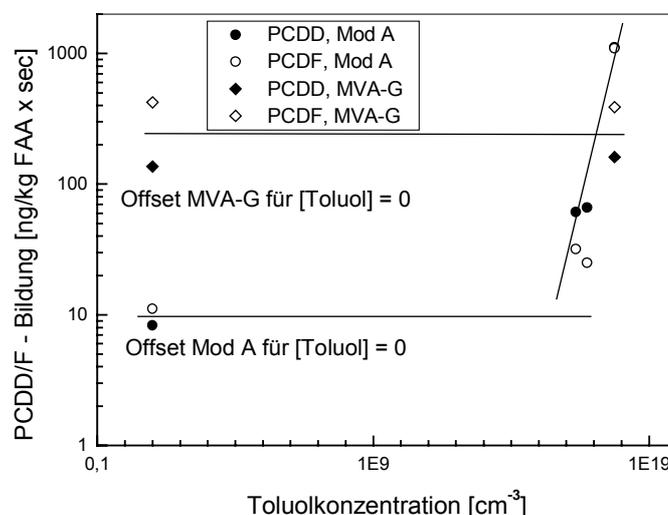
In MVA - Rauchgas ist jedoch nur mit BzA - Konzentrationen der Größenordnung  $1 \text{ } \mu\text{g/Nm}^3$  zu rechnen. Dann wären diese Reaktionen vernachlässigbar.

*Reaktion von Toluol (Tol) mit kohlenstoffhaltiger Modellflugasche und MVA-Flugasche*

Diese Untersuchungen wurden mit Toluolkonzentrationen von  $100 \text{ g/Nm}^3$  bei  $275$ ,  $300$  und  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  unter Verwendung der Modellflugasche A (Mod A) durchgeführt. Die höchste PCDD/F - Bildung wurde bei  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  gemessen: Nach  $2 \text{ h}$  Reaktionszeit betragen die PCDD - Menge  $5252 \text{ ng/g}$  und die PCDF - Menge  $7120 \text{ ng/g}$ . Die Erwartungswerte ohne Toluol betragen  $2806 \text{ ng/g}$  (PCDD) bzw.  $4379 \text{ ng/g}$  (PCDF). Somit verbleiben für die Reaktion von Toluol auf der Kohlenstoffoberfläche  $2446 \text{ ng/g}$  PCDD und  $2741 \text{ ng/g}$  PCDF:



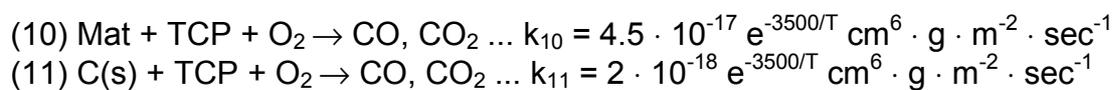
Im gleichen System wurde bei  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  auch die PCDD/F - Bildung als Funktion der Toluolkonzentration gemessen. Nach Abb. 11 ist die PCDD/F - Bildung näherungsweise erster Ordnung in Toluol. In MVA - Abgasen ist mit Toluolkonzentrationen um  $50 \text{ } \mu\text{g/Nm}^3$  (ca.  $10^{10} \text{ cm}^{-3}$ ) zu rechnen. Dann wäre auch diese Reaktion vernachlässigbar.



**Abb. 11:** PCDD/F - Bildung als Funktion der Toluolkonzentration (Jiménez Leal, 1998).

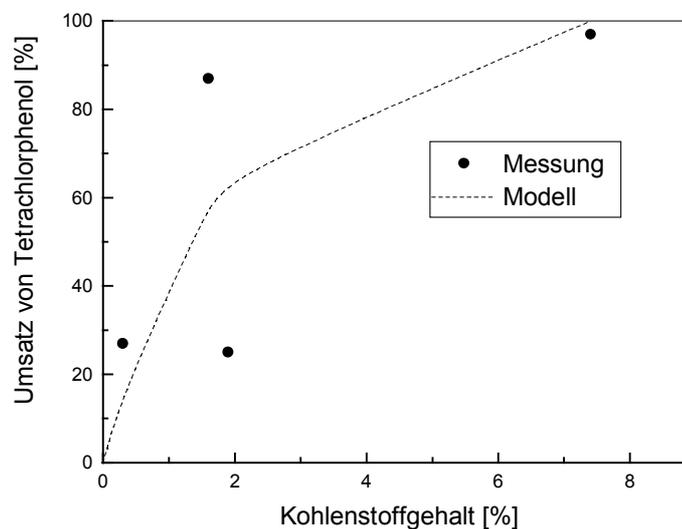
*Reaktion von gasförmigem Tri- und Tetrachlorphenol (TCP) mit kohlenstofffreier Modellflugasche*

Die heterogene Oxidation von gasförmigem Tetrachlorphenol auf Flugasche wurde von Milligan und Altwicker (1996) als Funktion des Kohlenstoffgehalts gemessen. Die Konzentration des Tetrachlorphenols betrug  $734 \text{ mg/Nm}^3$ , die Reaktionstemperatur  $250 - 400 \text{ }^\circ\text{C}$  und die Reaktionszeit  $15 \text{ min}$ . Es wurde eine trockene, synthetische Luft mit  $10 \%$  Sauerstoff verwendet (Durchsatz  $4.4 \text{ Nl/h}$ ). Das Festbett bestand aus  $0.1 \text{ g}$  Flugasche und  $0.9 \text{ g}$  Glasperlen (Dichte  $\approx 2 \text{ g/cm}^3$ ). Es wurden fünf verschiedene Flugaschen mit C - Gehalten zwischen  $0.3$  und  $7.4 \text{ Gew.-%}$  benutzt. Die gemessenen Umsätze von Tetrachlorphenol sind nicht eindeutig mit dem Kohlenstoffgehalt korreliert. Wenn man annimmt, daß sowohl die keramische Matrix der Flugasche ("Mat") als auch der darin enthaltene Kohlenstoff einen Beitrag zur heterogenen TCP - Oxidation leisten, dann kommt man mit folgendem Ansatz zu einem halbwegs zufriedenstellendem Ergebnis:



Die Abb. 12 zeigt den Vergleich von Messung und Rechnung.

Als typisches experimentelles Ergebnis wurde außerdem gefunden, daß PCDD - Bildung eintritt, jedoch praktisch keine PCDF - Bildung ( $\text{PCDF} / \text{PCDD} \approx 0.01$ ). Die gebildeten PCDD waren überwiegend flüchtig (gasförmig ?). Dies scheint daraufhin zu deuten, daß sich die PCDD gar nicht auf dem partikulären Kohlenstoff gebildet haben, sondern (i) in der anorganischen Flugaschenmatrix mit nach folgender Ausdampfung oder (ii) nach dem Kontakt des Tetrachlorphenols mit der Flugasche, z.B. aus irgendwelchen Primärprodukten.



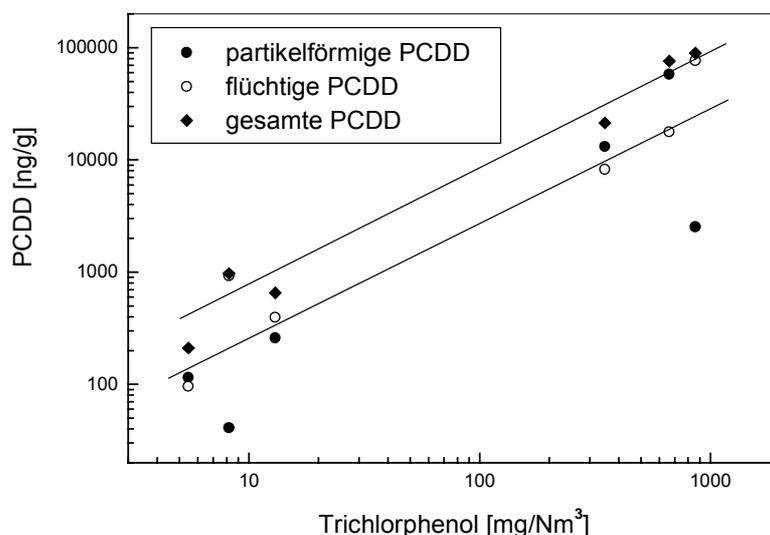
**Abb. 12:** Heterogener Abbau von Tetrachlorphenol auf Flugasche ( $300 \text{ }^\circ\text{C}$ , Milligan und Altwicker, 1996)

Weitere Untersuchungen hierzu wurden von Hell (1999) mit Tri(!)chlorphenol und mit der kohlenstofffreien Modellflugasche B ( $10 \%$  Mod B +  $90 \%$  inerte Glasperlen) und synthetischer Luft ( $10 \%$   $\text{O}_2$ , Rest  $\text{N}_2$ ) bei  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt (Hell, 1999). Die TCP - Konzen-

tration wurde im Bereich 5.45 - 859.4 mg/Nm<sup>3</sup> variiert. Unter diesen Bedingungen sind die Gasphasenreaktionen (1) - (3) (Abschn. 2.1) vernachlässigbar, so daß mit folgenden Reaktionen zu rechnen ist:

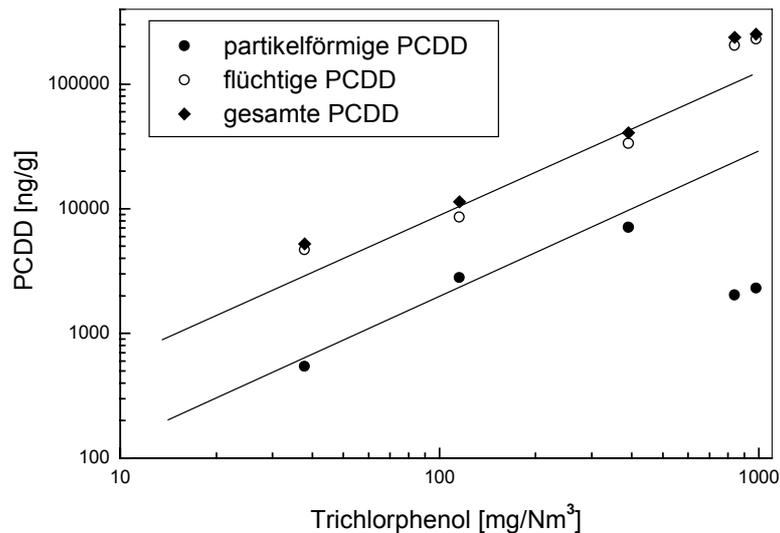
- (i) heterogene Oxidation des gasförmigen TCP zu gasförmigen und/oder kondensierten Produkten
- (ii) Adsorption des TCP und nachfolgende Reaktion mit gasförmigen und/oder kondensierten Reaktionspartnern.

Die log-log Auftragung in Abb. 13 zeigt, daß die flüchtigen und die partikelförmigen PCDD innerhalb der Fehlergrenzen proportional zur TCP - Konzentration sind. Die PCDD - Bil-

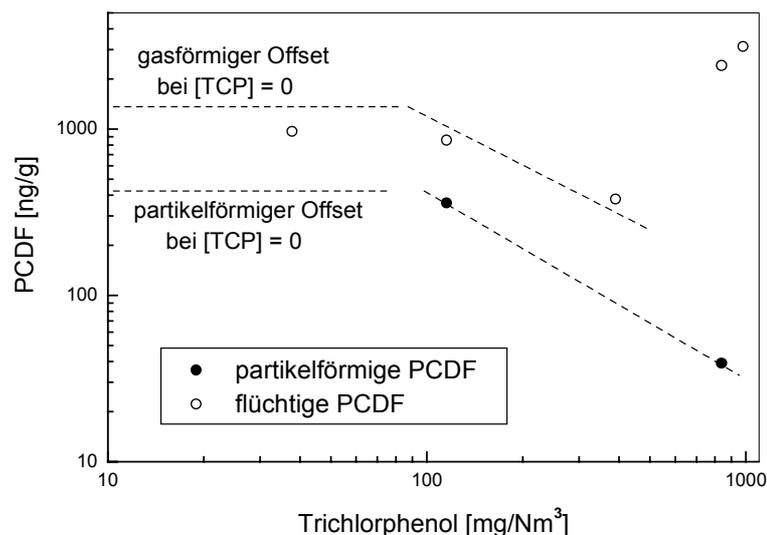


**Abb. 13:** PCDD - Bildung aus gasförmigem Trichlorphenol und kohlenstofffreier Modellflugasche (10 % O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>, 300 °C, 30 min Reaktionszeit, nach Hell, 1999).

dung scheint damit 1. Ordnung in TCP(g) zu sein. Leider ist jedoch über den TCP - Abbau unter diesen Versuchsbedingungen nichts bekannt. Ein ähnliches Ergebnis wurde auch mit der kohlenstoffhaltigen EPA - Flugasche erhalten (Abb. 14). Die Menge der partikelförmigen PCDD ist gleich der in Abb. 13, die Menge der flüchtigen PCDD ist jedoch um rund einen Faktor 10 höher. *Der Kohlenstoff hat hier also nicht die Funktion eines effizienten Adsorbens.* In Gegenwart der kohlenstoffhaltigen EPA - Flugasche bilden sich auch PCDF, jedoch streuen die Meßdaten so sehr, daß keine Korrelation mit der TCP - Konzentration hergeleitet werden kann. Nach Abb. 15 ist eine Abnahme 1. Ordnung in TCP nicht auszuschließen.



**Abb. 14:** PCDD - Bildung als Funktion der Konzentration an gasförmigem Trichlorphenol in Gegenwart von EPA - Flugasche (exp. Bedingungen wie Abb. 13).



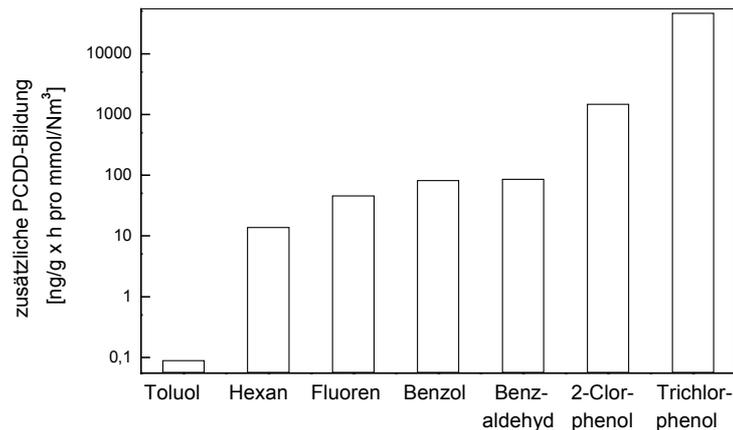
**Abb. 15:** PCDF - Bildung als Funktion der Konzentration an gasförmigem Trichlorphenol in Gegenwart von EPA - Flugasche (exp. Bedingungen wie Abb. 13).

Unter MVA - Bedingungen (max. ca. 10  $\mu\text{g}$  TCP/Nm<sup>3</sup>) ist die Bildung von Dioxinen, insbesondere von flüchtigen Dioxinen, aus gasförmigen Chlorphenolen nach diesen Ergebnissen möglicherweise nicht vernachlässigbar. Als reaktive Oberfläche kommt dabei sowohl gasgetragener wie auch abgelagerter Flugstaub in Frage. Zur Herleitung eines reaktionskinetischen Modells reichen die vorliegenden Untersuchungen jedoch nicht aus.

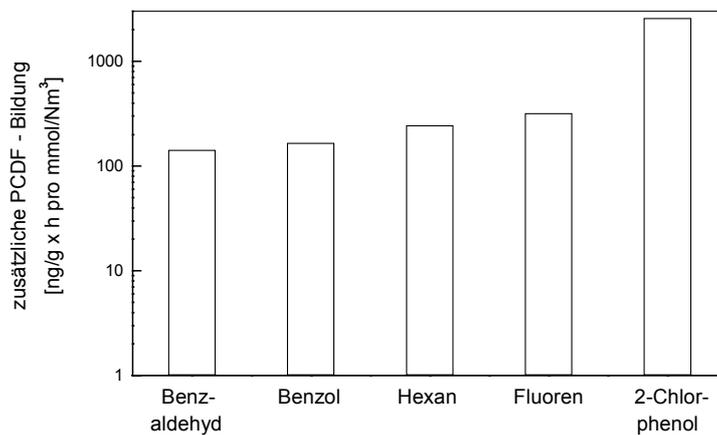
Allerdings scheint der Chlorierungsgrad der Chlorphenole erheblichen Einfluß auf die Dioxinbildung zu haben. Beispielsweise fand Jiménez Leal (1998) für 2-Chlorphenol in

Gegenwart kohlenstoffhaltiger Modellflugasche eine rund 10 mal höhere Dioxinbildung wie für Benzaldehyd. Die Flüchtigkeit der Dioxine war nahezu null (300 °C). Verglichen mit Trichlorphenol ist die Dioxinbildung aus 2-Chlorphenol rund 10 mal niedriger.

Einen Eindruck von der Bedeutung der PCDD/F - Bildung aus gasförmigen Vorläufern erhält man, wenn man die über die de novo Synthese hinaus stattfindende zusätzliche PCDD/F - Bildung für die bisher bekannten Vorläufersubstanzen darstellt. Die Abb. 16 und 17 zeigen dies.



**Abb. 16:** Zusätzlich zur de novo Synthese eintretende PCDD - Bildung in Gegenwart von jeweils 1 mmol/Nm<sup>3</sup> gasförmigen Vorläufern (300 °C, trocken; Jiménez Leal, 1998; Hell, 1999).



**Abb. 17:** Zusätzlich zur de novo Synthese eintretende PCDF - Bildung in Gegenwart von jeweils 1 mmol/Nm<sup>3</sup> gasförmigen Vorläufern (300 °C, trocken; Jiménez Leal, 1998; Hell, 1999).

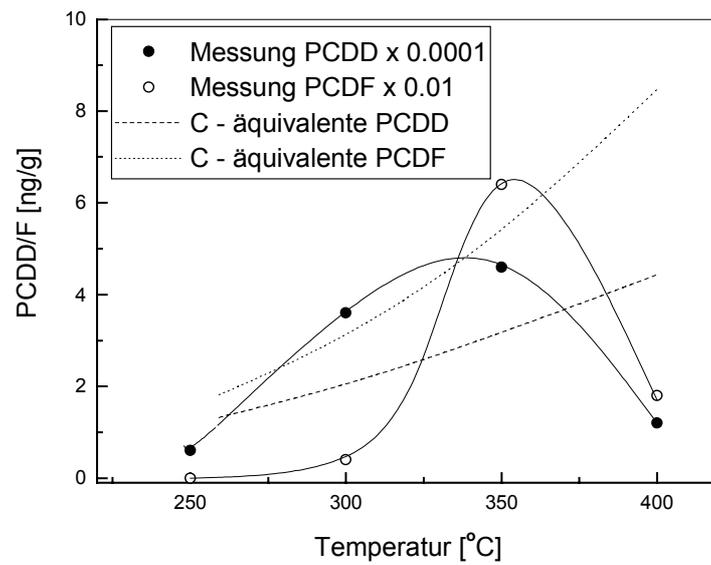
## 2.4 Heterogene Gas - Feststoffreaktionen unter Beteiligung kondensierter Vorläufer

Dotiert man in Festbettuntersuchungen Flugascheproben mit Vorläufersubstanzen wie z.B. Trichlorphenol, um ihren Einfluß auf die PCDD/F - Bildung zu untersuchen, so erhält man ein recht unübersichtliches Reaktionssystem. Im interessierenden Temperaturbereich wird ein Teil der Vorläufersubstanz unzersetzt verdampfen und ein weiterer Teil unter Zersetzung. Sowohl der gasförmige Vorläufer wie auch die Zersetzungsprodukte können in der Gasphase wie auch an der Flugascheoberfläche reagieren, teilweise unter Bildung schwerer flüchtiger Komponenten, die sich wiederum auf der Oberfläche niederschlagen, falls die Verweilzeit groß genug ist. Dort können sie ähnlich weiterreagieren wie der verbliebene Vorläufer und dessen schon vorhandene Reaktionsprodukte aus dem adsorbierten Zustand.

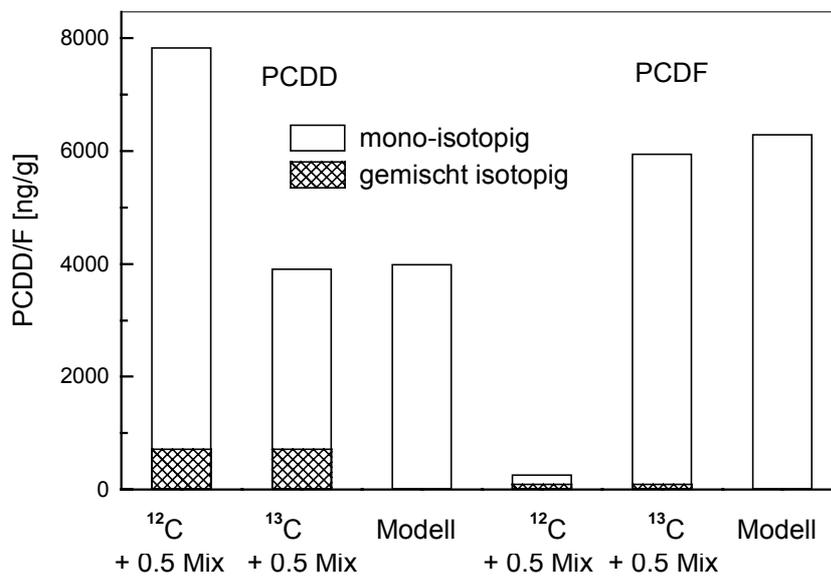
Entsprechend schwierig ist die Interpretation der Meßergebnisse. Beispielsweise hat Hell (1999) die heterogene Oxidation von Trichlorphenol (TCP) auf der kohlenstofffreien Modellflugasche B untersucht. Die Konzentration des Trichlorphenols betrug 5 mg/g, die Gasphase bestand aus 20 % Sauerstoff in Helium. Die Umsätze zu CO, CO<sub>2</sub>, PCDD und PCDF wurden als Funktion der Temperatur (250 - 400 °C) und der Reaktionszeit (t = 1 - 60 min) gemessen. Die Temperaturen sind höher als der Siedepunkt des 2,4,6 - Trichlorphenols, der im Bereich 245 - 275 °C liegt (die Daten im Handbook of Chemistry and Physics, 1997-1998, sind nicht konsistent). Nach der gewünschten Reaktionszeit wurde bei der jeweiligen Temperatur mit Helium gespült. Das freigesetzte CO und CO<sub>2</sub> wurde online gemessen.

Hell (1999) berichtet, daß bereits nach 1 min Reaktionszeit über 90 % des TCP umgesetzt waren. Je nach Temperatur finden sich 10 - 50 % des TCP in niedriger und höher chlorierten Phenolen wieder. Wenn man dies im Sinne einer unimolekularen Reaktion interpretiert, erhält man eine Geschwindigkeitskonstante der Größenordnung  $1 - 10 \cdot 10^{16} \text{ sec}^{-1}$  ( $T > 250 \text{ °C}$ ). Die später entstehenden PCDD/F sind mit Sicherheit nicht mehr mit dem ursprünglich eingesetzten TCP korrelierbar, ebensowenig das erst nach 5 - 10 min nachweisbare CO und CO<sub>2</sub>. Sinnvoll erscheint aber der Vergleich der gebildeten PCDD/F nach 1 min mit der Menge, die man bei Zugabe von 1.8 mg/g Kohlenstoff (gleiche C - Menge) erwarten würde. Die letzteren Daten wurden berechnet. Die Abb. 18 zeigt, daß die Dotierung mit TCP zu 10000 mal höheren PCDD - Werten und zu 100 mal höheren PCDF - Werten führt, als man im Fall einer Dotierung mit elementarem Kohlenstoff erwarten würde.

In einem anderen Versuch wurde die Flugasche A mit <sup>13</sup>C markiertem Kohlenstoff verwendet und mit 1.1 mg/g TCP dotiert. Die Reaktionsbedingungen entsprachen denen in Abb. 3 bzw. in Abb. 4.a, die Reaktionszeit betrug 2 h. Die mit Hilfe der de novo Synthese berechnete Furanbildung (6300 ng/g) stimmt gut mit der gemessenen PCDF - Gesamtmenge (6220 ng/g) überein. Das TCP hat also nicht merklich zur Furanbildung beigetragen. Die gemessene PCDD - Bildung ist jedoch fast dreimal so hoch wie die berechnete (11750 bzw. 4000 ng/g). Die Summe aus <sup>12</sup>C-PCDD +  $\frac{1}{2} \times$  <sup>12</sup>C/<sup>13</sup>C-PCDD ist rund doppelt so hoch wie die Summe aus <sup>13</sup>C-PCDD +  $\frac{1}{2} \times$  <sup>12</sup>C/<sup>13</sup>C-PCDD. Durch die Gegenwart von überschüssigem Kohlenstoff scheint die PCDD - Bildung im Vergleich zu Abb. 16 unverändert (allerdings unterscheiden sich die Reaktionszeiten um einen Faktor 120). Die PCDF - Bildung scheint dagegen deutlich abzunehmen. Die Abb. 19 veranschaulicht die genannten Zahlenwerte.



**Abb. 18:** Vergleich der PCDD/F - Bildung aus 5 mg/g Trichlorphenol (Messung) und aus 1.8 mg/g Kohlenstoff (Rechnung) nach 1 min Reaktionszeit



**Abb. 19:** PCDD/F - Isotopenverteilung auf Modellflugasche A dotiert mit 40 mg/g <sup>13</sup>C und 1.1 mg/g <sup>12</sup>C - TCP (300 °C, 2 h Reaktionszeit, Cu = 6.3 · 10<sup>-5</sup> mol/g, Luft, ≈ 18 vol.-% H<sub>2</sub>O; nach Hell, 1999)

## 2.5 Vergleich mit technischen Anlagen

In technischen Anlagen wie z.B. Hausmüllverbrennungsanlagen und bei metallurgischen Prozessen läßt sich die Bildungsgeschwindigkeit der PCDD/F aus den gemessenen (Rohgas-) Konzentrationen und typischen Aufenthaltszeiten abschätzen, wenn keine "Memory - Effekte" vorliegen (s.u.). Die typischen Aufenthaltszeiten zwischen Kessel und Filter liegen bei 10 sec. Mit den von Buekens et al. (1998) zusammengefaßten Meßwerten ergeben sich daraus PCDD/F - Bildungsgeschwindigkeiten im Bereich  $0.2 - 50 \text{ ng/Nm}^3 \cdot \text{sec}$ , wenn man Aufenthaltszeiten von ca. 10 sec zugrunde legt. Die Fehlerbreite umfaßt sowohl anlagenspezifische Gegebenheiten (Verbrennungsführung, erreichter Ausbrand) wie auch betriebsbedingte Einflüsse (Lastwechsel, Änderung der Müllzusammensetzung).

Die PCDD/F - Bildung aus homogenen Gasreaktionen dürfte im Vergleich dazu vernachlässigbar sein, wie in Abschn. 2.1 bereits festgestellt wurde. Anders sieht es im Fall der de novo Synthese aus. Hier liegen die typischen Bildungsgeschwindigkeiten im Bereich  $4000 - 8000 \text{ ng/g} \cdot \text{h}$ , also bei rund  $1 - 2 \text{ ng/g} \cdot \text{sec}$  (bei ca. 4 Gew.-% C). Mit Berücksichtigung der Konzentration an gasgetragenen Partikeln ( $200 - 2000 \text{ mg/Nm}^3$ ) ergibt sich eine Bildungsgeschwindigkeit von  $0.5 - 10 \text{ ng/Nm}^3 \cdot \text{sec}$ , wenn die Partikel ca. 4 Gew.-% Kohlenstoff enthalten. Der Beitrag der de novo Synthese auf *gasgetragenen* Stäuben an der gesamten PCDD/F - Bildung dürfte demnach in vielen Fällen unter 20 % liegen. Die Differenz kann möglicherweise auf experimentellem Wege erklärt werden, z.B. durch den Nachweis

- der de novo Synthese auf abgelagerten Stäuben und
- des Beitrags von heterogenen Vorläuferreaktionen.

Wie oben schon angedeutet, ist diese Interpretation nur zulässig, wenn die gemessene PCDD/F - Bildung eindeutig mit dem Verbrennungsprozeß korreliert ist. Eine solche eindeutige Korrelation ist jedoch nicht immer gegeben. Ähnlich wie in Laboruntersuchungen muß in technischen Anlagen nämlich auch mit Effekten gerechnet werden, die eine eindeutige Zuordnung von bestimmten Parametern zur PCDD/F - Bildung erschweren. Hierzu gehört insbesondere die reversible Speicherung von PCDD/F (und Vorläufersubstanzen), die in kalten Anlagenteilen bereits nachgewiesen wurde (Hunsinger et al., 1998a). Ähnliches ist auch im Kesselbereich vorstellbar. Abgelagerte Stäube, die Kohlenstoff und sonstiges organisches Material enthalten, könnten PCDD/F - Quellen darstellen, die nicht mit den Vorgängen im Feuerraum korreliert sind. Aus Laborexperimenten sind solche Effekte unter dem Namen "Memory - Effekt" bekannt. In technischen Anlagen könnten sie eine Erklärung dafür bieten, daß die Zerstörung der PCDD/F durch Nachverbrennung keine effiziente Minderungsmaßnahme darstellt (Buekens et al., 1998), und daß die PCDD/F - Bildung oft unabhängig von den Anfangsbedingungen zu sein scheint (Hunsinger et al., 1998b; Shin und Chang, 1999).

### 3. Schlußfolgerungen

Verglichen wurden experimentelle Daten zur PCDD/F - Bildung durch homogene Gasphasenreaktion von Trichlorphenol, durch de novo Synthese (d.h. aus elementarem Kohlenstoff) sowie durch heterogene Reaktionen verschiedener Vorläufersubstanzen. Die Bildungsgeschwindigkeit der PCDD/F kann bei 300 °C in folgender Reihenfolge zunehmen:

homogene Gasphasenreaktionen  
de novo Synthese  
heterogene Reaktionen gasförmiger Vorläufer  
Reaktionen kondensierter Vorläufer.

Die Reihenfolge hängt natürlich von der betrachteten Vorläufersubstanz ab. Über die Temperaturabhängigkeit dieser Reihenfolge ist bisher nichts bekannt.

Durch de novo Synthese scheinen sich vorzugsweise partikelförmige PCDD/F zu bilden, während die Beteiligung von Vorläufersubstanzen eher zu flüchtigen (gasförmigen ?) PCDD/F zu führen scheint.

Die experimentellen Daten zur de novo Synthese sind ausreichend, um ein vereinfachtes kinetisches Modell abzuleiten, das die Abhängigkeit der PCDD/F - Bildung von der Temperatur, dem Sauerstoff- und Wassergehalt der Gasphase, dem Kohlenstoff- und Kupfergehalt der Partikelphase und von der Reaktionszeit in Übereinstimmung mit den Meßwerten wiedergibt. Eine klare Unterscheidung zwischen dem Abbrand des partikulären Kohlenstoffs und der daran adsorbierten Kohlenwasserstoffe ist wünschenswert, ebenso eine bessere Kenntnis der Abhängigkeit des Kohlenstoffabbrands und der PCDD/F - Bildung von weiteren Flugaschebestandteilen (Silikat, Ca, K, Na, Fe, Cr, Ti; s. auch Weber et al., 1999b). Weitgehend unbekannt sind die Parameter, die zu einem PCDD/F - Abbau führen.

Trotz dieser Unbekannten läßt sich festhalten, daß die de novo Synthese auf den *gasgetragenen* Flugaschepartikeln höchstens etwa 20 % der PCDD/F - Bildung unter MVA - Bedingungen erklären kann. Außerdem erscheint fraglich, ob sich mit Hilfe der de novo Synthese der hohe Anteil gasförmiger PCDD/F in Müllverbrennungsanlagen erklären läßt (Hunsinger et al., 1997). Möglicherweise führen Memory - Effekte im heißen Teil technischer Anlagen zu einer PCDD/F - Bildung, die nur mit wenigen Anlagen- und Betriebsparametern korreliert ist. Dies könnte eine wichtige Ursache für widersprüchliche und schlecht reproduzierbare Meßergebnisse sein.

#### 4. Danksagung

Für hilfreiche Diskussionen danke ich Frau Dr. K. Hell, Herrn Dr. H.-R. Paur und Prof. Dr. H. Seifert.

#### 5. Literatur

- Addink, R., Espourteille, F. and E.R. Altwicker (1998a), Role of inorganic chlorine in the formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans from residual carbon on incinerator fly ash. - *Environ. Sci. Technol.* **32**, 3356 - 3359.
- Addink, R. and E.R. Altwicker (1998b), Role of copper compounds in the de novo synthesis of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans.- *Environ. Eng. Sci.* **15**, 19-28.
- Bechtler, R. (1997), Einfluß von Schwefel auf die De-Novo-Synthese organischer Verbindungen aus Restkohlenstoff von Flugasche bei der Müllverbrennung.- Dissertation, Universität Heidelberg, Wissenschaftliche Berichte, Forschungszentrum Karlsruhe, FZKA 5880.
- Birnbaum, L., Richers, U., Köppel, W., H. Vogg (1997), *Charakterisierung von Filterstäuben aus Abfallverbrennungsanlagen*. - *Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft* **57**, 1 - 5.
- Buekens, A., Stieglitz, L., Huang, H. und E. Cornelis (1998), *Formation of dioxin in industrial combustors and pyrometallurgical plants*.- *Environ. Eng. Sci.* **15**, 29 - 36.
- Eichberger, M. (1995), *Zusammenhang zwischen Kohlenstoffstruktur und der Bildung organischer Spurenstoffe auf Flugaschen*, Dissertation, Universität Heidelberg, Forschungszentrum Karlsruhe, FZKA 6159.
- Hell, K. (1999), Untersuchung von Vorläuferreaktionen bei der De-Novo-Synthese von polychlorierten Dibenzodioxinen und Dibenzofuranen auf Modellflugaschen und Flugaschen von Müllverbrennungsanlagen. Dissertation, Universität Heidelberg, Wissenschaftliche Berichte, Forschungszentrum Karlsruhe, FZKA 6219.
- Huang, H. and A. Buekens (1999), Comparison of dioxin formation levels in laboratory gas-phase flow reactors with those calculated using the Shaub-Tsang mechanism.- *Chemosphere* **38**, 1595 - 1602.
- Hunsinger, H., Kreis, S., H. Vogg (1997), Formation of chlorinated aromatic compounds in the raw gas of waste incineration plants. – *Chemosphere* **34**, 1033 - 1043.
- Hunsinger, H., Kreis, S. und H. Seifert (1998a), *PCDD/F behavior in wet scrubbing systems of waste incineration plants*.- *Chemosphere* **37**, 2293 - 2297.
- Hunsinger, H., Kreis, S., Vehlow, J. und H. Seifert (1998b), Influences of various fuel fractions on the concentration of chlorinated aromatic compounds in waste incineration raw gas.- *DIOXIN 98*, August 17 - 21, Stockholm.
- Jiménez-Leal, P. (1998), Umsetzung von Kohlenwasserstoffen an Flugaschen unter besonderer Berücksichtigung der Bildung von aromatischen Chlorverbindungen, Dissertation, Universität Heidelberg, Forschungszentrum Karlsruhe, FZKA 6159.

- Köster, R. und J. Vehlow (1998), *Organische und anorganische Kontaminanten in Müllverbrennungsschlacken*.- NACHRICHTEN, Forschungszentrum Karlsruhe 30, 139 - 152.
- Louw, R. und I. Wiater (1999), *Pathways to dibenzofurans and dioxins in thermal, gas-phase conversions of (halo)phenols*. - Vortrag beim Sixth International Congress on Toxic Combustion Byproducts, Karlsruhe, Germany, June 27 - 30.
- Mätzing, H. (1997), Ein Aerosolcode zur Beschreibung des Aerosolverhaltens in technischen Anlagen, Wissenschaftliche Berichte, FZKA 6004.
- Meza-Renken, Z.I. (1998), Katalytische Effekte bei heterogenen Verbrennungs- und Vergasungsreaktionen von Kohlenstoffen im Hinblick auf die thermische Abfallbehandlung.- Dissertation, Universität Heidelberg, Forschungszentrum Karlsruhe, FZKA 6077.
- Mul, G., Zhu, W., Kapteijn, F. und J.A. Moulijn (1998), The effect of NO<sub>x</sub> and CO on the rate of transition metal oxide catalyzed carbon black oxidation: An exploratory study.- Applied Catalysis B: Environmental 17, 205 - 220.
- Neeft, J.P.A., Makkee, M. und J.A. Moulijn (1998), Catalytic oxidation of carbon black.- I. Activity of catalysts and classification of oxidation profiles.- Fuel 77, 111 - 119.
- Milligan, M.S. and E.R. Altwicker (1995), Mechanistic aspects of the de novo synthesis of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and furans in fly ash from experiments using isotopically labeled reagents. - Environ. Sci. Technol. 29, 1353 - 1358.
- Milligan, M.S. and E.R. Altwicker (1996), Chlorophenol reactions on fly ash. 1. Adsorption/desorption equilibria and conversion to polychlorinated dibenzo-p-dioxins. - Environ. Sci. Technol. 30, 225 - 229.
- Rordorf, B.F. (1989), Prediction of vapour pressures, boiling points and enthalpies of fusion for twenty-nine halogenated dibenzo-p-dioxins and fifty-five dibenzofurans by a vapour pressure correlation method. - Chemosphere 18, 783 - 788.
- Schleihauf, J. (1996), *Der Einfluß von HCl und SO<sub>2</sub> auf die Bildung von Organochlorverbindungen auf Flugasche*.- Dissertation, Universität Heidelberg, Forschungszentrum Karlsruhe, FZKA 5760.
- Shaub, W.M. und W. Tsang (1983), *Dioxin formation in incinerators*. - Environ. Sci. Technol. 17, 721 - 730.
- Shin, K.-J. und Y.-S. Chang (1999), Characterization of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans, biphenyls and heavy metals in fly ash produced from Korean municipal solid waste incinerators.- Chemosphere 38, 2655 - 2666.
- Sidhu, S.S., Maqsood, L., Dellinger, B. and G. Mascolo (1995), The homogeneous gas-phase formation of chlorinated and brominated dibenzo-p-dioxin from 2,4,6-trichloro- and 2,4,6-tribromophenols. - Combustion and Flame 100, 11-20.
- Stieglitz, L., Zwick, G., Beck, J., Roth, W. und H. Vogg (1989), *On the de-novo synthesis of PCDD/PCDF on fly ash of municipal waste incinerators*. - Chemosphere 18, 1219 - 1226.
- Stieglitz, L., Eichberger, M., Schleihauf, J., Beck, J., Zwick, G. und R. Will (1993), *The oxidative degradation of carbon and its role in the de-novo-synthesis of organohalogen compounds in fly ash*. - Chemosphere 27, 343 - 350.
- Vogg, H., Metzger, M. und L. Stieglitz (1987), Recent findings on the formation and decomposition of PCDD/PCDF in municipal solid waste incineration. - Waste Management & Research 5, 285 - 294.

- Walker, P.L. jr., Taylor, R.L. and J.M. Ranish (1991), *An update on the carbon-oxygen reaction*. - Carbon 29, 411 - 421.
- Weber, P., Dinjus, E. und L. Stieglitz (1999a), *The role of copper(II)chloride in the formation of organic chlorine in fly ash*.- Paper presented at the Sixth Int. Congress on Toxic Combustion Byproducts, June 27 - 30, Karlsruhe, Germany.
- Weber, R., Sakurai, T. und H. Hagenmeier (1999b), *Formation and destruction of PCDD/PCDF during heat treatment of fly ash samples from fluidized bed incinerators*.- Chemosphere 38, 2633 - 2642.

## 6. Anhang

Zusammensetzung der Flugaschen (Gew.-%)

	MVA Göppingen	MVA (US, EPA)	Modell A	Modell B
C	4.2	1.75	4.0	-
Cu	0.11	0.24	0.4	0.42
Cl	6.26	8.18	7.46	7.76
Na	2.0	2.86	1.3	1.35
K	3.87	6.19	7.7	8.0
Mg	1.3	0.57	7.5	7.8
Ca	7.21	12.5	-	-
Al	8.2	5.83	-	-
Si	16.7	7.76	31.4	32.66
F	0.27	n.d.	-	-
Br	n.d.	0.38	-	-
S	n.d.	5.88	0.09	0.094
P	n.d.	0.48	-	-
Fe	1.98	1.99	-	-
Zn	2.35	6.6	-	-
Pb	1.25	3.51	-	-
Ni	0.04	n.d.	-	-
Mn	0.16	n.d.	-	-
Ti	n.d.	2.26	-	-
Sb	n.d.	0.29	-	-

n.d. = nicht gemessen