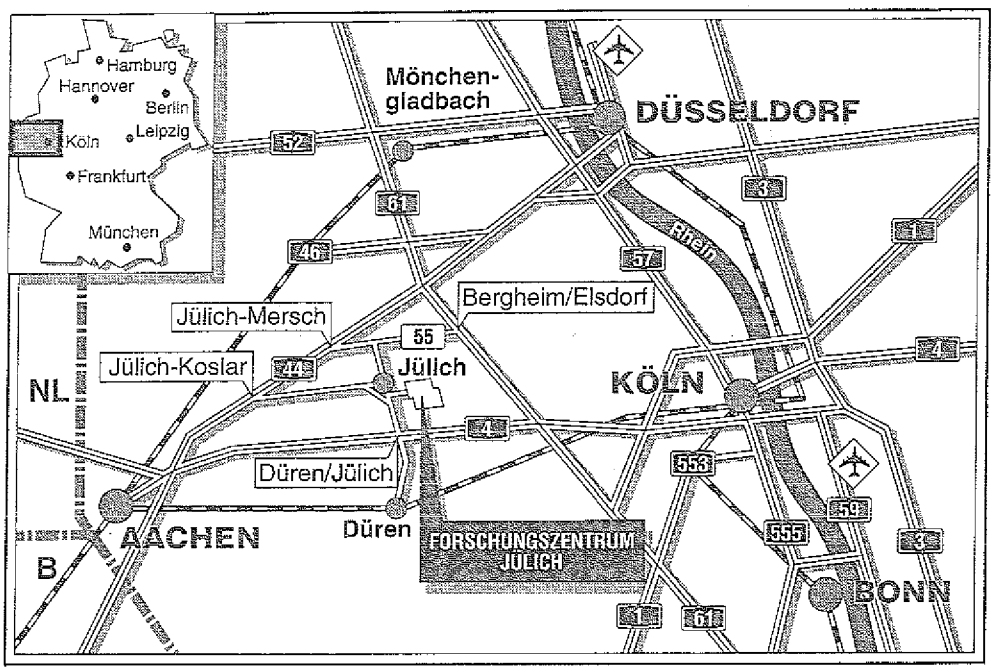
FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH

Institut für Chemische Technologie

Verhalten von Chlorkohlenwasserstoffen in Hinsicht auf die thermische Müllverwertung

Johannes Fachinger



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 2801
ISSN 0944-2952
Institut für Chemische Technologie Jül-2801
D 82 (Diss. RWTH Aachen)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland
Telefon: 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · Telex: 833556-70 kfa d

Verhalten von Chlorkohlenwasserstoffen in Hinsicht auf die thermische Müllverwertung

Johannes Fachinger

Inhalt:

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Die thermische Müllbehandlung ist ein wichtiges Verfahren zur Volumenreduktion bei der Müllentsorgung. Da der Deponieraum in der Bundesrepublik Deutschland begrenzt ist und andere Maßnahmen wie Müllvermeidung, Recycling, und biologische Verfahren zum Müllabbau das Müllproblem nicht vollständig lösen können, ist eine Volumenverminderung des Müllaufkommens durch Verbrennung oder gegebenenfalls durch Pyrolyse /1/ notwendig. Neben der Volumenreduktion hat die Sondermüllverbrennung noch ein weiteres Ziel: brennbare toxische Substanzen werden durch die Verbrennung in ungiftige oder weniger toxische Verbindungen überführt.

Die bei der Verbrennung entstehenden Schadstoffe lassen sich in folgende Gruppen einteilen:

Anorganische Schadstoffe

- gasförmige Verbindungen
  - Kohlenmonoxid,
  - Stickoxide,
  - Schwefeldioxid,
  - Chlorwasserstoff;
- schwermetallhaltige Stäube;
- dampfförmiges Quecksilber und Quecksilberverbindungen.

Organische Schadstoffe

- aromatische Verbindungen, insbesondere die polycyclischen Verbindungen;
- Chlorkohlenwasserstoffe, insbesondere PCBs, Dioxine und Furane.

In der TA Luft und in der Verordnung für Großfeuerungsanlagen sind die Grenzwerte für die zulässigen Schadstoffemissionen vorgegeben /2/.

Verschiedene Umweltorganisationen argumentieren, daß die Schadstoffemissionen von Müllverbrennungsanlagen eine statistisch höhere Krankheitsrate, insbesonders bei Krebserkrankungen, verursachen /3/. Daher ist die Müllverbrennung eine sehr umstrittene Technologie. Um die Akzeptanz dieser Technologie zu erhöhen, muß die Schadstoffbelastung der Umwelt infolge thermischer Abfallverwertung so gering wie möglich gehalten werden.

Die wichtigste Methode zur Verringerung von Schadstoffemissionen ist die Reinigung der Rauchgase mit aufwendigen Filter- und Waschverfahren. Eine zweite Möglichkeit bietet sich durch eine Optimierung der Verbrennungsparameter. Bei hohen Verbrennungstemperaturen können organische Schadstoffe vollständig zu Kohlendioxid und Wasser verbrannt werden. Bei der Verbrennung von Chlorkohlenwasserstoffen wird zusätzlich Chlorwasserstoff gebildet. Durch eine Erhöhung der Verbrennungstemperatur steigt aber die Stickoxidmenge im Rauchgas an. Die Verbrennung mit reinem Sauerstoff, die eine Stickoxidbildung ausschließen würde, hat sich bis jetzt wegen der höheren Kosten und der größeren technischen Anforderungen an die Verbrennungsöfen nicht durchsetzen können.

Um die Zerstörung organischer Schadstoffe zu optimieren, ist eine möglichst genaue Kenntnis der ablaufenden Reaktionen notwendig. Die zahlreichen Arbeiten, die zu diesem Thema veröffentlicht wurden, befaßten sich in erster Linie mit der Entstehung und der Verbrennung von polychlorierten Dibenzodioxinen und -furanen, die in Spurenmengen bei jeder Verbrennung auftreten, wenn Chlor vorhanden ist /4, 5, 6, 7/. Dabei hat sich gezeigt, daß es nicht von Bedeutung ist, in welcher Form das Chlor vorliegt /8/.

Untersuchungen, die sich mit den Hauptreaktionen der Chlorkohlenwasserstoffe bei einer Verbrennung oder Pyrolyse befassen, sind kaum vorhanden.

In der vorliegenden Arbeit soll die Pyrolyse und die Verbrennung von Chlorkohlenwasserstoffen untersucht werden. Aus der breiten Palette von möglichen Verbindungen wurden die Modellsubstanzen Hexachlorethan, Hexachlorcyclohexan, Hexachlorbenzol und Hexachlorophen ausgewählt, um den Arbeitsumfang bei der vorgegebenen Parameterkombination zu begrenzen. Hexachlorethan wurde als Vertreter der schwer brennbaren, vollständig chlorierten Aliphaten ausgewählt. Ebenfalls aufgrund der schlechten Brennbarkeit wurde Hexachlorbenzol als Modellsubstanz für chlorierte Aromaten verwendet. Das cyclische γ-Hexachlorcyclohexan vertritt die Klasse der nicht vollständig chlorierten, gesättigten Kohlenwasserstoffe. Von besonderer Bedeutung ist bei dieser Substanz ein schon vorhandenes Sechsringkohlenstoffgerüst, aus dem unter geeigneten Bedingungen ein aromatisches System gebildet werden kann. Ein zusätzlicher Grund für die Auswahl dieser Substanz, bekannter unter dem Namen Lindan®, ist ihre ubiquitäre Verteilung durch die Verwendung als Pflanzenschutzmittel. Das Desinfektionsmittel Hexachlorophen repräsentiert die Verbindungsklasse der chlorierten Phenole, die in Verbrennungsprozessen als Vorläufer von

Polychlordibenzodioxinen und -furanen bekannt sind. Diese bicyclische Verbindung wurde den monocyclischen Chlorphenolen vorgezogen, da aufgrund der Struktur zum einen die Bildung von 2,3,7,8-Tetrachlordibenzodioxin unwahrscheinlich ist und zum anderen durch die relative Nähe der Chlor- und Hydroxysubstituenten ein Ringschluß zum Oxinring zu erwarten wäre.

Die Modellsubstanzen wurden unter verschiedenen Bedingungen pyrolysiert bzw. verbrannt. Dabei sind im wesentlichen die entstehenden Hauptprodukte von Interesse. Die gebildeten Spurenkomponenten sind nur insoweit von Bedeutung, als sie zur Klärung der Reaktionsmechanismen beitragen können. Durch die Bau- und Betriebsweise des verwendeten Ofens liefen die Verbrennungs- und Pyrolysereaktionen unvollständig ab. Somit waren die Produkte aus allen unterschiedlichen Phasen der Verbrennungs- oder Pyrolysereaktion für die Analyse zugänglich. Anhand der entstandenen Produkte können mögliche Reaktionsabläufe postuliert werden.

Bei der Verbrennung von chlorierten Kohlenwasserstoffen können in geringen Spuren die hochtoxischen polychlorierten Dibenzodioxine und -furane gebildet werden. Auf eine Untersuchung dieser Verbindungen wurde allerdings verzichtet, weil die Bildungsmechanismen ausreichend untersucht sind.

Als Alternative zur thermischen Müllbehandlung wird der biologische Abbau von Chlorkohlenwasserstoffen untersucht. Anhand vorliegender Untersuchungen sollte die Wirksamkeit des Abbaus durch Mikroorganismen mit der Effizienz der thermischen Zerstörung von Chlorkohlenwasserstoffen verglichen werden.

2 Thermische Zersetzung von Kohlenwasserstoffen

Werden organische Substanzen hohen Temperaturen ausgesetzt, zerbrechen die Kohlenwasserstoffketten und eine Vielzahl verschieder Produkte wird gebildet. Neben der Temperatur ist die umgebende Atmosphäre von großer Bedeutung. Die Umsetzung in einer inerten Atmosphäre wird als Pyrolyse bezeichnet. Ist Sauerstoff als Reaktionspartner vorhanden, handelt es sich um eine Verbrennung.

2.1 Verbrennung von Kohlenwasserstoffen

Bei Temperaturen oberhalb des Zündpunktes, der für alle Kohlenwasserstoffe verschieden ist, läuft eine ideale Verbrennung gemäß der folgenden Reaktionsgleichung ab:

$$C_nH_m + (n + m/2)\, O_2 \rightarrow n\, CO_2 + m/2\, H_2O \qquad (1)$$

Ist nicht genug Sauerstoff vorhanden, die Verbrennungstemperatur zu niedrig oder die Reaktionszeit zu klein, findet zusätzlich die Bildung von Kohlenmonoxid und Ruß statt:

$$C_nH_m + O_2 \rightarrow (n\text{-}x\text{-}y)\, CO_2 + x\, CO + y\, C(\text{Ruß}) + (m/2)\, H_20 \qquad (2)$$

Das Verhältnis von Kohlendioxid zum Gesamtkohlenstoff ist als der Ausbrand definiert.

Werden mit anderen Elementen substituierte Kohlenwasserstoffe verbrannt, treten zusätzlich die Verbrennungsprodukte dieser Elemente auf. Im speziellen Fall der Chlorkohlenwasserstoffe ist dies gemäß der allgemeinen Reaktionsgleichung (3) Chlorwasserstoff :

$$C_nH_mCl_x + (n+(m\text{-}x))/2\, O_2 \rightarrow n\, CO_2 + x\, HCl + (m\text{-}x)/2\, H_2O \qquad (3)$$

Bei den Reaktionen (1) bis (3) handelt es sich um idealisierte Reaktionen. Neben diesen Hauptprodukten werden bei Verbrennungsprozessen geringe Mengen vieler weiterer Substanzen gebildet. Dabei handelt es sich um nicht vollständig verbranntes Ausgangsmaterial oder um Verbindungen, die durch Radikalreaktionen in einer de novo-Synthese beim Abkühlen der Rauchgase gebildet werden. Die

letztere Reaktion ist eine der Hauptquellen für die Bildung von polychlorierten Dibenzodioxinen und -furanen (siehe Kapitel 3.3).

In modernen Müllverbrennungsanlagen folgt auf die Hauptbrennkammer eine Nachverbrennungskammer. Dort werden die unvollständig verbrannten Kohlenwasserstoffe fast vollständig zu Kohlendioxid und Wasser oxydiert. Durch eine aufwendige Rauchgasreinigung entfernt man im Anschluß an die Nachverbrennungskammer die im Abgas verbliebenen Schadstoffe. Eine typische Sondermüllverbrennungsanlage für Industrieabfälle aus der chemischen Produktion betreibt die BASF in Ludwigshafen /9/. Es handelt sich um eine Drehrohrofenanlage, die sich wegen ihrer universalen Belastbarkeit mit den unterschiedlichsten Rückständen bei der Sondermüllverbrennung durchgesetzt hat. Es werden jedoch auch andere Ofentypen entwickelt und getestet, weil sie in speziellen Einsatzfällen bessere Verbrennungsresultate liefern. An der Universität Columbia in New York entwickelten Eberle et al. einen gekoppelten Verbrennungs- und Pyrolyseprozeß, in dem das äußerst beständige Hexachlorbenzol mit einer Zerstörungsrate von über 99,99% verbrennt /10/. Die Abfälle werden in diesem Verfahren mit Bitumen vermischt und unter Sauerstoffabschluß zu Pellets pyrolysiert. Die Verbrennung der freigesetzten niederen Kohlenwasserstoffe und der Pellets erfolgt in einem Gemisch aus Sauerstoff und Dampf. Dabei werden Temperaturen bis zu 1650°C erreicht, wodurch die Rückstände direkt als glasartige Schlacke anfallen. Von Horing wurde ein sogenannter "Fluid Wall Reactor" für Temperaturen bis zu 3000°C entwickelt /11/. Bei diesem Ofen schirmt ein kühlerer Gasstrom die Reaktorwand von der Reaktionszone ab. Die Beheizung der Reaktionszone erfolgt indirekt durch Wärmestrahlung. Damit wurden die extremen Belastungen des Ofenwerkstoffs durch die hohen Temperaturen ausgeschaltet. Verschiedene Arbeitsgruppen erprobten Wirbelschichtöfen hinsichtlich ihrer Tauglichkeit für die Sondermüllverbrennung. Diese Reaktoren haben gegenüber den Drehrohröfen eine wesentlich niedrigere Reaktionstemperatur, erreichen aber dennoch Zerstörungsraten bis zu 99,99% /12/. Bei diesen niedrigeren Reaktionstemperaturen ist die NO_x-Bildung geringer.

Durch Zumischung bestimmter Metalle bzw. Metallverbindungen zum Brennstoff läßt sich die Emission von chlororganischen Verbindungen ebenfalls verringern. Zum Beispiel wird durch den Zusatz von Kalziumoxid entstehendes Chlor als Kalziumchlorid gebunden und aus dem Reaktionsgemisch entfernt /13/.

Computerunterstützte Gleichgewichtsberechnungen zur Voraussage von Verbrennungsprodukten sind für viele chlororganische Verbindungen möglich /14,15/.

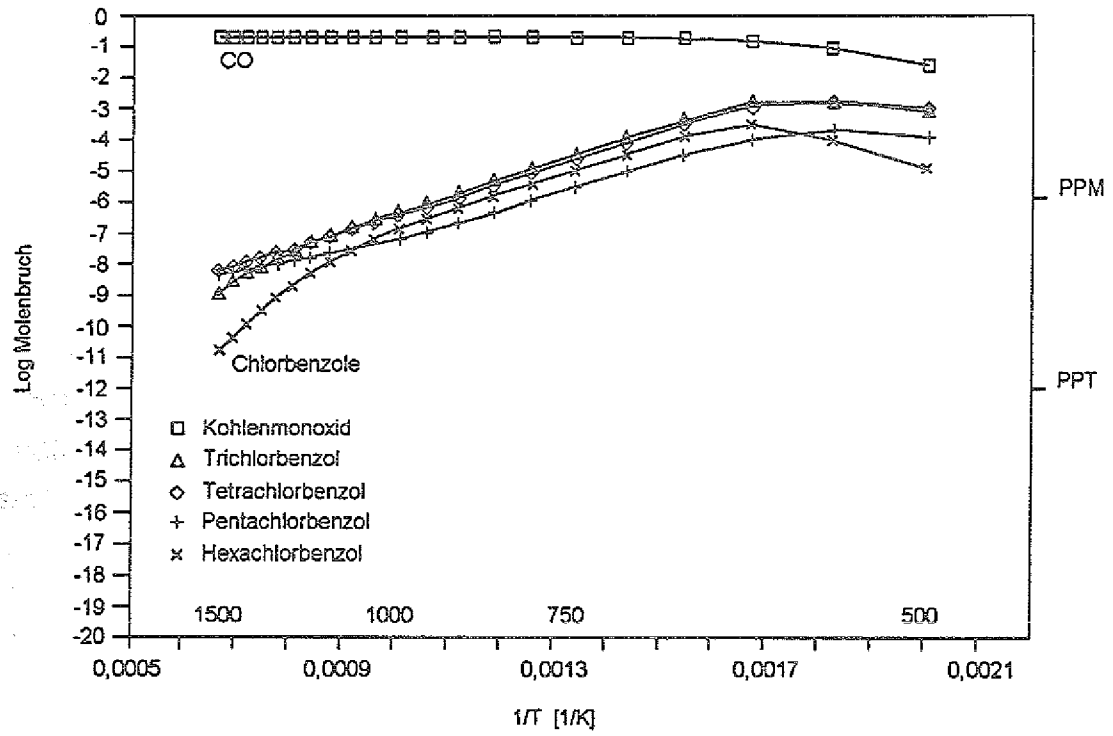


Abb. 1: Theoretische Bildungsrate für Chlorbenzole in Abhängigkeit von der Temperatur in einem idealisierten C/H/O/Cl-System.

Qualitativ wird für Verbindungen, deren thermodynamische Daten vollständig bekannt sind, eine hohe Übereinstimmung mit realen Verbrennungsprozessen gefunden. Diese Berechnungen liefern semiquantitative Aussagen über die Bildungsmaxima für verschiedene Verbindungen. Jedoch sind die thermodynamischen Daten von vielen Spurenkomponenten, die bei der Verbrennung entstehen, nicht vollständig bekannt. Deshalb können diese Berechnungen nur einen Hinweis auf die real ablaufenden Prozesse geben und die experimentellen Untersuchungen nicht ersetzen.

Untersuchungen bezüglich der Verbrennungsmechanismen der ausgewählten Modellsubstanzen sind bisher nicht bekannt geworden. Die meisten Veröffentlichungen beschäftigen sich mit der Optimierung des Ausbrands, der Reduktion der Emission von Organochlorverbindungen durch Variation der Verbrennungsparameter oder der Entstehung und dem Nachweis von polychlorierten Dibenzodioxinen und -furanen. Eine gute Übersicht über mögliche Spurenkomponenten, die bei der Verbrennung von Hausmüll entstehen können, veröffentlichte Oehme et al. /7/. Ein Erklärungsansatz für die Bildung dieser Produkte wurde nicht beschrieben.

Ansätze für Reaktionsmechanismen bei der Verbrennung von Polymeren in Gegenwart von Chlor wurden von E.S. Lahanistis et al. /16/ und P.G. Edgerley et al. /17/ veröffentlicht. Für die Bildung von Organochlorverbindungen spielte es dabei keine Rolle, ob das Chlor am Kunststoff gebunden vorliegt oder mechanisch vermischt in Form von anorganischen Chlorverbindungen wie z. B. Natriumchlorid /16/. Bei der Verbrennung von PVC wird in einem ersten Schritt durch Dehydrohalogenierung ein mesomeriestabilisiertes Polyen gebildet. Anschließend zerfällt das Polyen in kleine Fragmente, die oxydiert werden. Aus Teilen des Polyens werden durch Cyclisierung verschiedene aromatische Verbindungen gebildet, die sich wegen ihrer höheren thermischen Stabilität anreichern. Mit dem im Rauchgas vorhandenen Chlor werden diese Verbindungen durch radikalische Substitution in Chloraromaten überführt. Die oben beschriebene Zersetzung des Makromoleküls in kleine Bruchstücke erfolgt durch Prozesse, die ebenfalls bei der Pyrolyse von PVC ablaufen /17/.

Für die Bildung von Chlorkohlenwasserstoffen bei der Verbrennung von Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff wird von Taylor et al. /18/ folgender Mechanismus ((4) bis (12)) vorgeschlagen:

Start:	$CHCl_3$		$\rightarrow$	$:CCl_2$	+	HCl	(4)
Verzweigung:	$CHCl_3$	+ $:CCl_2$	$\rightarrow$	$\cdot CCl_3$	+	$\cdot CHCl_2$	(5)
Übertragung:	$CHCl_3$	+ $\cdot CCl_3$	$\leftrightarrow$	CCl_4	+	$\cdot CHCl_2$	(6)
Start:	CCl_4		$\rightarrow$	$\cdot CCl_3$	+	$\cdot Cl$	(7)
Übertragung:	$CHCl_3$	+ $\cdot CCl_3$	$\rightarrow$	$\cdot CCl_3$	+	HCl	(8)
Abbruch:	$2:CCl_2$		$\rightarrow$	C_2Cl_4			(9)
Abbruch:	$2 \cdot CCl_3$		$\rightarrow$	C_2Cl_6			(10)
Abbruch:	$\cdot CCl_3$	+ $\cdot Cl$	$\rightarrow$	CCl_4			(11)
Abbruch:	$2 \cdot Cl$	+ M	$\rightarrow$	Cl_2	+	M	(12)

Im Temperaturbereich von 600 bis 900°C findet man sowohl für die Verbrennung von Chloroform als auch für Tetrachlorkohlenstoff ein Bildungsmaximum für C_2- ,C_4- und C_6-Chlorkohlenwasserstoffe (Abb. 2 und 3). Durch Reaktion (6) wird Hexachlorethan gebildet. Die thermische Spaltung Hexachlorethans in Trichlormethanradikale wurde bei der Pyrolyse von Hexachlorethan nachgewiesen /19/. Folglich ist für Verbrennung von Hexachlorethan ein ähnlicher Reaktionsverlauf zu erwarten.

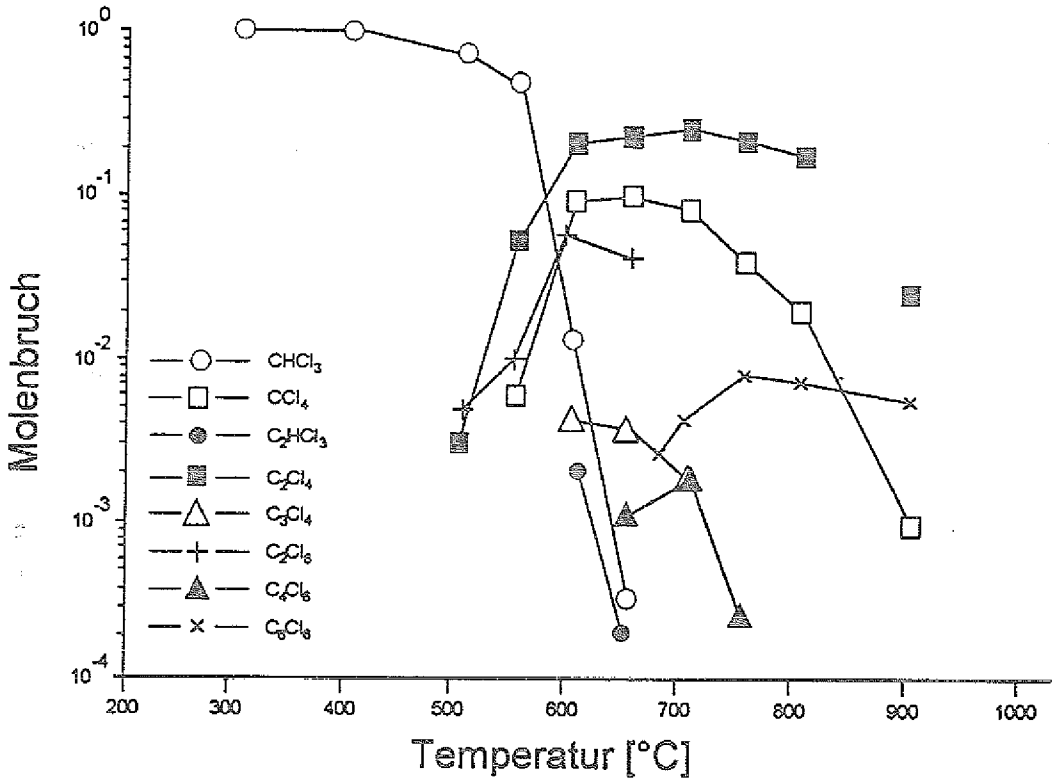


Abb. 2: Entstehung von Chlorkohlenwasserstoffen bei der Verbrennung von Chloroform in Abhängigkeit von der Verbrennungstemperatur

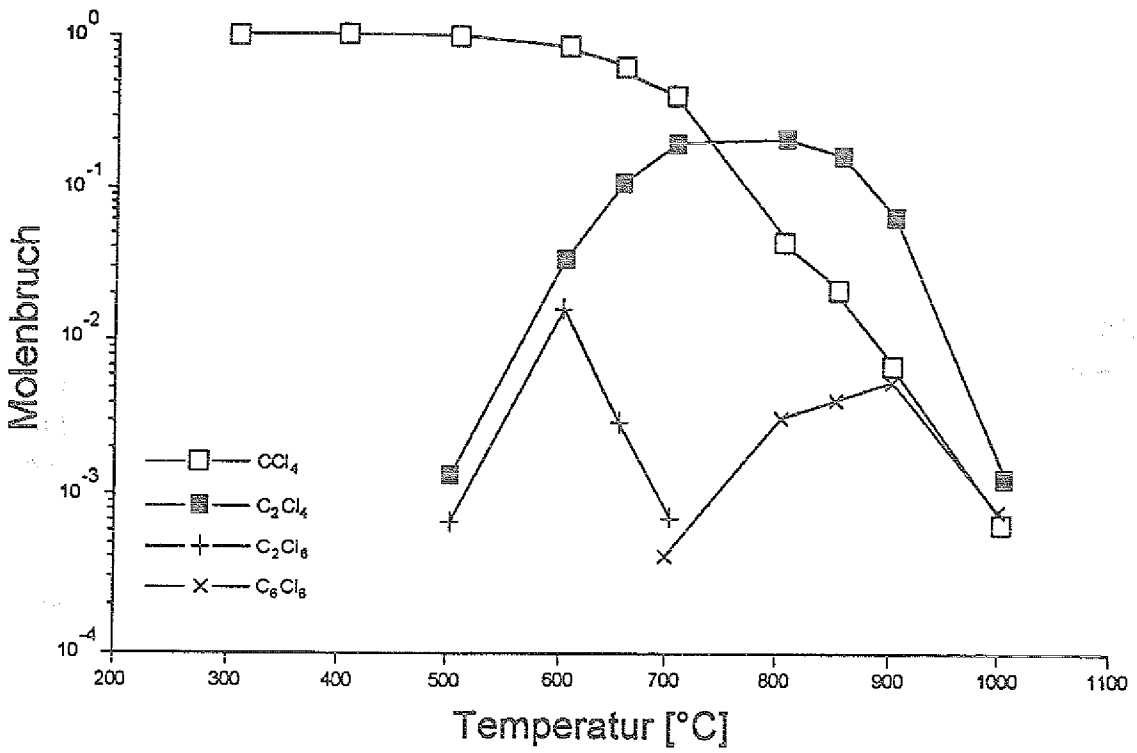


Abb. 3: Entstehung von Chlorkohlenwasserstoffen bei der Verbrennung von Tetrachlorkohlenstoff in Abhängigkeit von der Verbrennungstemperatur

2.2 Pyrolyse von Kohlenwasserstoffen

Bei der Pyrolyse werden organische Moleküle thermisch zu so starken Schwingungen angeregt, daß die Bindungen im Molekül aufbrechen. Die dabei entstehenden radikalischen Fragmente reagieren schnell durch Radikalkombination oder Substitutionsreaktionen zu neuen Verbindungen. Inter- und intramolekulare Eliminierungsreaktionen finden bei hohen Temperaturen ebenfalls statt. Als Beispiel für diese Reaktionen ist in den Reaktionsgleichungen (13) bis (29) ein vereinfachter Mechanismus für die Methanpyrolyse bei 1000 K angegeben /20/. Dieser Reaktionsmechanismus zeigt die drei wichtigsten Tendenzen für die Pyrolyse von Kohlenwasserstoffen:

- Dehydrierung bis zum Kohlenstoff,
- Bildung größerer Moleküle durch radikalische Substitution,
- Zerfall von Molekülen in Radikale.

1. Phase: Primäre Bildung von Ethan und Wasserstoff

Start:		CH_4	$\rightarrow$	$\cdot CH_3$	$+ \cdot H$		(13)
Fortpflanzung:	$\cdot H$	$+ CH_4$	$\rightarrow$	$\cdot CH_3$	$+ H_2$		(14)
Abbruch:		$2 \cdot CH_3$	$\rightarrow$	C_2H_6			(15)
Netto:		$2\ CH_4$	$\rightarrow$	C_2H_6	$+ H_2$		(16)

2. Phase: Folgereaktionen des gebildeten Ethans

a) Dehydrierung

Fortpflanzung:	CH_3	$+ C_2H_6$	$\rightarrow$	CH_4	$+ \cdot C_2H_5$	(17)
Fortpflanzung:		$\cdot C_2H_5$	$\rightarrow$	C_2H_4	$+ \cdot H$	(18)
Fortpflanzung:	$\cdot H$	$+ CH_4$	$\rightarrow$	$\cdot CH_3$	$+ H_2$	(19)

b) Unimolekularer Zerfall

Start	C_2H_6	$\rightarrow$	$2 \cdot CH_3$	(20)

3. Phase: Bildung von Acetylen, Kohlenstoff und Propen aus Ethan

a) Dehydrierung

Fortpflanzung	$\cdot CH_3$	$+ C_2H_4$	$\rightarrow$	CH_4	$+ \cdot C_2H_3$		(21)
Fortpflanzung:		C_2H_3	$\rightarrow$	C_2H_2	$+ \cdot H$		(22)
Fortpflanzung:	$\cdot H$	$+ CH_4$	$\rightarrow$	$\cdot CH_3$	$+ H_2$		(23)
Fortpflanzung:	$\cdot CH_3$	$+ C_2H_2$	$\rightarrow$	CH_4	$+ \cdot C_2H$		(24)
Fortpflanzung:		$\cdot C_2H$	$\rightarrow$	C_2	$+ \cdot H$		(25)
Fortpflanzung:	$\cdot H$	$+ CH_4$	$\rightarrow$	$\cdot CH_3$	$+ H_2$		(26)

b) Methylierung

Fortpflanzung:	$\cdot CH_3$	$+ C_2H_4$	$\rightarrow$	$\cdot C_3H_7$			(27)
Fortpflanzung:		$\cdot C_3H_7$	$\rightarrow$	C_3H_6	$+ \cdot H$		(28)
Fortpflanzung:	$\cdot H$	$+ CH_4$	$\rightarrow$	$\cdot CH_3$	$+ H_2$		(29)

Bei Chlorkohlenwasserstoffen sind die unterschiedlichen Bindungsenergien der Substituenten von wesentlicher Bedeutung. Die mittlere Bindungsenergie für eine Cl-C-Einfachbindung von 328 kJ/mol ist um 85 kJ/mol geringer als die Bindungsenergie einer C-H-Einfachbindung. Die Bindungsenergie einer C-C-Einfachbindung hat mit 348 kJ/mol in etwa die gleiche Bindungstärke wie eine C-Cl-Bindung. Bei einer C-C-Doppelbindung verdoppelt sich die Bindungsenergie nahezu gegenüber der Einfachbindung. Noch höhere Bindungsenergien treten bei Dreifachbindungen und in konjugierten PI-Systemen auf. Aufgrund der geringsten Bindungsenergie wird bei der Pyrolyse von Chlorkohlenwasserstoffen mit der größten Wahrscheinlichkeit ein Chlorradikal abgespalten. Als das thermodynamisch stabilste Molekül mit einer Bindungsenergie von 432 kJ/mol bildet sich durch Abspaltung von Wasserstoff Chlorwasserstoff. Der Abbruch der Radikalkettenreaktion erfolgt durch Rekombination von Kohlenstoffradikalen, weil das bei einer Kombination von Chlorradikalen entstehende Chlor mit der geringen Bindungsenergie von 243 kJ/mol wieder zu einem Großteil in Radikale dissoziiert.

Untersuchungen zur Pyrolyse der Modellsubstanzen sind nur bezüglich Hexachlorethan publiziert worden. Da diese Substanz keinen Wasserstoff enthält, kann kein Chlorwasserstoff abgespalten werden. Als Reaktionsprodukte erhält man gemäß Gleichung (30) Tetrachlorkohlenstoff und Tetrachlorethan /21/:

$$C_2Cl_6 \rightarrow 2\ CCl_4 + C_2Cl_4 \qquad (30)$$

Als Nebenprodukte wurden geringe Spuren von Hexachlorbutadien und Hexachlorbenzol nachgewiesen /22/. Die neueste Untersuchung zum Pyrolysemechanismus und zur Reaktionsgeschwindigkeit ist aus dem Jahr 1980 /19/. Der vorgeschlagene Reaktionsmechanismus ist in den folgenden Reaktionsgleichungen dargestellt:

Start:		C_2Cl_6		$\leftrightarrow$	$2 \cdot CCl_3$			(31)
Radikalübertragung: (Reaktionsbeginn)	$\cdot CCl_3$	+	C_2Cl_6	$\leftrightarrow$	CCl_4	+	$\cdot C_2Cl_5$	(32)
Radikalübertragung: (nach ca. 0,1% Umsatz)	$\cdot CCl_3$	+	Cl_2	$\leftrightarrow$	CCl_4	+	$\cdot Cl$	(33)
Fortpflanzung:		$\cdot C_2Cl_5$		$\leftrightarrow$	C_2Cl_4	+	$\cdot Cl$	(34)
Fortpflanzung:	$\cdot Cl$	+	C_2Cl_6	$\leftrightarrow$	Cl_2	+	$\cdot C_2Cl_5$	(35)
Abbruch:	$\cdot Cl$	+	$\cdot C_2Cl_5$	$\leftrightarrow$	C_2Cl_6			(36)

Aus dem entstehenden Tetrachlorethen können bei Temperaturen oberhalb 500°C außer Hexachlorbenzol weitere chlorierte Aromaten wie Octachloracenaphthalin, Octachlorstyrol und Octachlornaphthalin entstehen /23/. Die Konzentration dieser Verbindungen liegt im Ultraspurenbereich.

2.3 Bildung von polychlorierten Dibenzodioxinen (PCDD) und -furanen (PCDF)

Bei der Verbrennung von organischen Verbindungen in Gegenwart von Chlor werden fast immer PCDDs bzw. PCDFs freigesetzt /24/. Bei der Müllverbrennung sind die folgenden drei Quellen von Bedeutung:

- Spuren schon vorhandener PCDD/PCDFs werden bei der Verbrennung nicht zerstört,
- aus im Müll vorhandenen Vorläufern werden PCDD/PCDFs gebildet,
- de novo-Synthese aus organischen Verbindungen.

Bereits ab 600°C können PCDD/PCDFs bei ausreichender Verweilzeit quantitativ verbrannt werden /25/. Bei der Sondermüllverbrennung in Drehrohofenanlagen,

in den Verbrennungstemperaturen von 1100 bis 1200°C erreicht werden, beträgt die gesamte PCDD/PCDF-Emission nur wenige ppt /24/.

Die problematischste Quelle ist die de novo-Synthese. Während die schon vorhandenen PCDD/PCDFs und deren Vorläufer durch geeignete Verbrennungsparameter vollständig verbrannt werden können, findet die de novo-Synthese vorwiegend nach der Nachverbrennung bei der Abkühlung der Rauchgase statt /24/. Die zu diesem Zeitpunkt gebildeten PCDD/PCDFs können nur in der Rauchgasreinigung aus dem Abgasstrom entfernt werden. Das Bildungsmaxium für diese Verbindungen liegt bei 300°C /26/.

Der genaue Reaktionsmechanismus der de novo-Synthese ist noch nicht bekannt. Für die Bildung von PCDD/PCDFs aus C_2/C_4-Alkenen und -Alkinen postulierten Ballschmitter et al. einen Reaktionsmechanismus, der in Abbildung 4 dargestellt ist. Eine zentrale Rolle in diesem Reaktionsmechanismus nehmen die Chlorbenzole und Chlorphenole ein. Sie werden neben chlorierten aromatischen Carbonsäuren und Diphenylethern als sogenannte Dioxinvorläuferverbindungen bezeichnet. Über für die Bildung von PCDD/PCDF aus diesen Dioxinvorläuferverbindungen liegen verschiedene Untersuchungen vor /27, 28, 29/.

Man darf aber folgende Tatsache nicht aus den Augen verlieren: die Gesamtemision von PCDDs aus Müllverbrennungsanlagen liegt mit ca. 10 ng/Nm^3 im Spurenbereich und die Emission anderer Chlorkohlenwasserstoffe kann um den Faktor 1000 größer sein /27/.

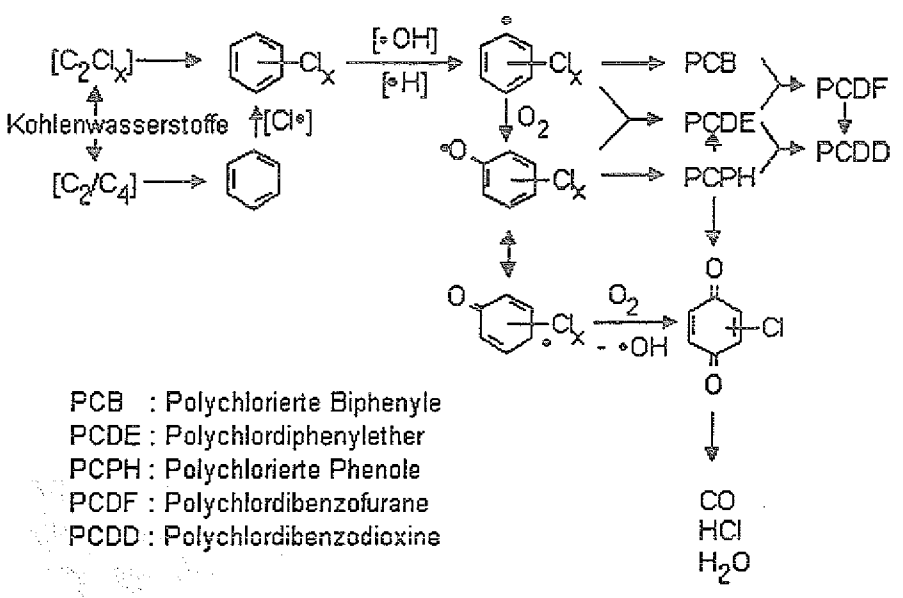


Abb. 4: Bildung von PCDD/PCDFs aus C_2/C_4-Alkenen und -Alkinen

3 Biologischer Abbau von Chlorkohlenwasserstoffen

Die Verwendung von Chlorkohlenwasserstoffen in vielen Bereichen des täglichen Lebens hat dazu geführt, daß diese Verbindungen in die Umwelt gelangen. Die meisten chlorierten Kohlenwasserstoffe zeigen eine hohe Persistenz /30/. Dies wird darauf zurückgeführt, daß derartige Substanzen in den natürlichen biologischen Kreisläufen nicht auftreten. Durch Mutation müssen zuerst Enzyme gebildet werden, die diese Verbindungen abbauen können /31,32/. Außerdem spielt die Löslichkeit und Benetzbarkeit eine große Rolle. Aus diesem Grund sind reine, langkettige Kohlenwasserstoffe biologisch nur schwer abbaubar, obwohl Enzyme existieren, die C-C-Bindungen spalten /31/.

Bakterien sind in der Natur die wichtigste Schadstoffsenke /32/. In den meisten Untersuchungen bezüglich des biologischen Abbau von Chlorkohlenwasserstoffen wird das Wachstum verschiedener Bakterien getestet, wenn ihnen eine Organochlorverbindungen als Nahrungsmittel zur Verfügung gestellt wird. Ist ein Bakterienstamm in der Lage, dieses Nahrungsmittelangebot wahrzunehmen, reagiert er darauf mit einem verstärktem Wachstum. Die übrigen Bakterien sterben ab. So entsteht aus den anfänglichen Mischkulturen eine Reinkultur eines Bakterienstamms. Aus diesen Reinkulturen können die Enzyme, welche die eigentliche Abbaureaktion katalysieren, isoliert werden. Dazu werden die Zellwände der Bakterien zerstört und mittels Ultrazentrifugation abgetrennt. Mit den isolierten Enzymen lassen sich unter geeigneten Bedingungen die gleichen Abbaureaktionen wie mit den Ursprungsbakterien durchführen.

Das wesentliche aller biologischen Abbaumechanismen für Chlorkohlenwasserstoffverbindungen ist die Fähigkeit der Enzyme, C-Cl-Bindungen zu lösen. Dabei können vier Abbauwege unterschieden werden /33/:

- Reduktion durch Hydrierung,
- Dehydrohalogenierung unter Ausbildung einer Doppelbindung,
- Hydrolyse zum Alkohol,
- Oxidation durch Luftsauerstoff zur Hydroxylgruppe.

Die reduktive Hydrierung erfolgt meist bei anaeroben Bedingungen mit methanogenen oder denitrifizierenden Bakterien /34/. Auf diese Weise können Chlorphenole /35/, aliphatische Chlorkohlenwasserstoffe oder Insektizide, wie z.B. DDT, dehalogeniert werden /36, 37, 38, 39/. Über den Mechanismus ist wenig bekannt,

weil die beteiligten Enzyme bisher nicht vollständig isoliert wurden. Die Herkunft des Wasserstoffs ist ebenfalls ungeklärt /34/.

Die Dehydrohalogenierung kann bei gesättigten Chlorkohlenwasserstoffen erfolgen. Beispiele dafür sind die Umwandlung von Lindan in Pentachlorcyclohexen oder die Umwandlung von DDT in DDE /40/. Aus Bakterien konnten bisher keine Enzyme isoliert werden, die diese Reaktion katalysieren. Allerdings war dies bei Hausfliegen möglich, die Lindan ausgesetzt waren /41,42/.

Die Hydrolyse von Chlorsubstituenten zu Hydroxygruppen ist von den vier bekannten Wegen des Chlorabbaus die am besten untersuchte Reaktion. Verschiedene Halogenalkandehalogenasen und Chloraromatendehalogenasen wurden isoliert. In kontrollierten Reaktionen der Enzyme mit verschiedenen Chlorkohlenwasserstoffen ließ sich der Abbaumechanismen bestimmen /43, 44, 45, 46, 47, 48, 49/. Ausgewählte Beispiele für solche Reaktionen sind in den Kapiteln 3.1 bis 3.6 aufgeführt.

Auch die oxidative Chlorabspaltung führt zu einer Substitution des Halogens durch eine Hydroxygruppe. Gleichzeitig wird in das Molekül oxidativ eine zweite Hydroxygruppe eingeführt. Dieser Abbaumechanismus ist für aliphatische und aromatische Chlorkohlenwasserstoffe bekannt /50, 51, 52, 53/.

3.1 Nichtaromatische Verbindungen

Bei den chlorierten C_2-Kohlenwasserstoffen ist der mikrobiologische Abbau von 1,2-Dichlorethan /54, 55/, Tetrachlorethylen, Trichlorethylen, Dichlorethylenen und Vinylchlorid bekannt. Unter anaeroben Bedingungen werden zuerst alle Chlorsubstituenten reduktiv gegen Wasserstoff ausgetauscht. Das gebildete Ethen wird zu CO_2 und H_2O oxydiert /39/. Der aerobe Abbau von 1,2-Dichlorethan durch das Bakterium "Xanthobacter autotrophicus GJ 10" verläuft im Gegensatz zum anaeroben Abbau über die Zwischenstufe 2-Chloressigsäure. Der erste Schritt ist die Substitution einer Chlorgruppe durch eine Hydroxygruppe, die weiter zum Aldehyd und dann zur Carbonsäure oxydiert wird. Die 2-Chloressigsäure reagiert zu Glyoxylsäure, die im Krebs-Kronenberg-Cyclus zu CO_2 abgebaut wird /63/. Der Abbau von mono- oder dichlorierten, längerkettigen Alkanen verläuft über ähnliche Reaktionswege /56/. Ein bakterieller Abbau von vollständig chlorsubstituierten Alkanen ist nur für Tetrachlorkohlenstoff bekannt. Durch das Enzym Cytochrom

P450 cam, eine Kampferhydroxylase, wird ein Chlorsubstituent mittels reduktiver Hydrierung gegen Wasserstoff ausgetauscht /57/. Für das entstehende Chloroform ist ebenfalls ein bakterieller Abbau bekannt /58/.

Bei den cyclischen Chlorkohlenwasserstoffen ist der biologische Abbau von γ-Hexachlorcyclohexan, bekannter unter der Bezeichnung Lindan, von besonderem Interesse. Durch die Verwendung als Pflanzenschutzmittel reicherte sich diese Substanz in der Natur an. Beim aerobischen Abbau durch Bodenmikroorganismen wurden verschiedene Pseudomonaden und ein nicht weiter spezifizierter "Bacillus" isoliert /59/. Als Abbauprodukte wurden Pentachlorbenzol, 1,2,3,5- und 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol, γ-Pentachlorcyclohexen und α-, β- und γ-Tetrachlorcyclohexen nachgewiesen /59/. Einen möglichen Abbauweg (Abb. 5) postulierten Engst et al. /60/. Für die möglichen Isomeren wurde stellvertretend immer nur eine Verbindung gezeichnet. Die Tetrachlorcyclohexadiene konnten nicht nachgewiesen werden, sondern wurden als instabile Zwischenstufen postuliert. Sie reagieren sofort durch Abspaltung von Chlorwasserstoff zum Chlorbenzol weiter. Ein anderer Abbauweg für γ-Hexachlorcyclohexan verläuft über die Isomerisierung zu β-Hexachlorcyclohexan, aus dem wiederum Tetrachlorcyclohexen gebildet wird /61/.

Die benötigten Abbauzeiten für γ-Hexachlorcyclohexan variieren sehr stark und ein Restanteil war nach Jahren immer noch nachweisbar /62/. Mit dieser Abbauzeit gehört γ-Hexachlorcyclohexan im Vergleich zu den anderen Hexachlorcyclohexanisomeren oder Insektiziden wie DDT zu den weniger persistenten Verbindungen /40/.

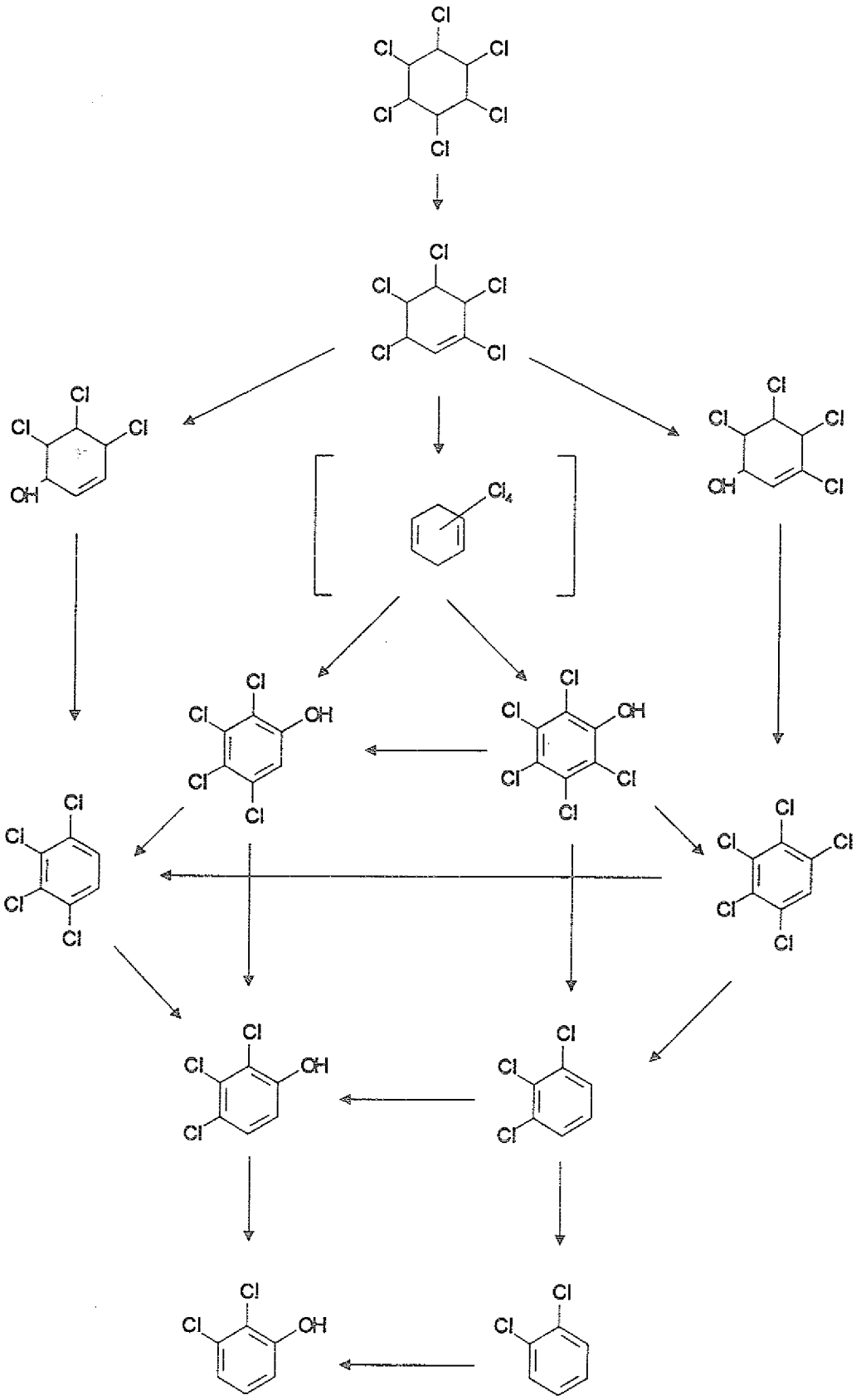


Abb. 5: Mikrobieller Abbau von γ-Hexachlorcyclohexan

3.2 Aromatische Verbindungen

Eine zentrale Bedeutung beim biologischen, aeroben Abbau von aromatischen Ringen hat das Brenzkatechin bzw. Protokatechuat /63/. Die meisten aromatischen Substanzen werden zuerst zu diesen Verbindungen abgebaut (Abb. 6), bevor sie zu Kohlendioxid oxydiert werden /63/. Der Reaktionsmechanismus des Brenzkatechinabbaus ist in Abbildung 7 dargestellt.

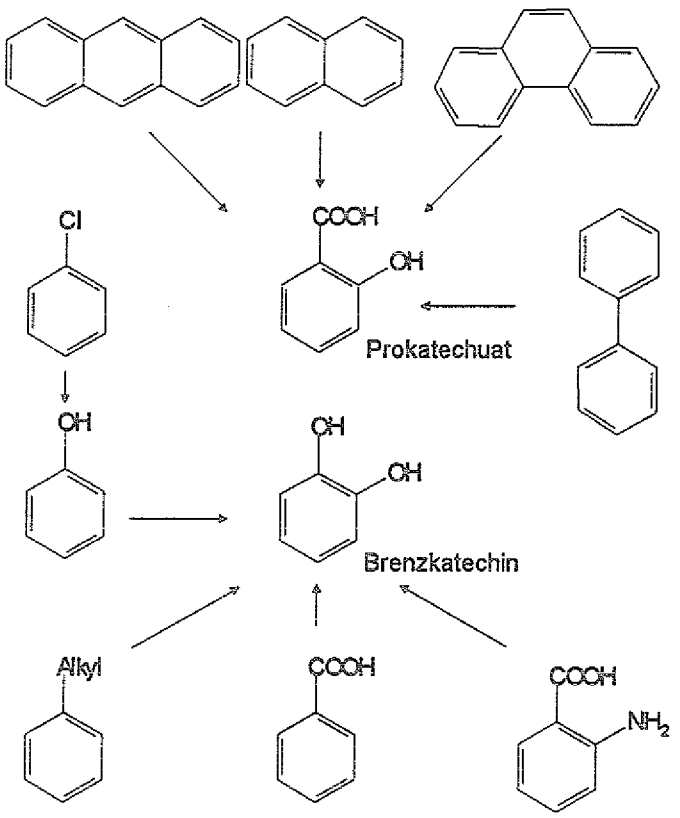


Abb. 6: Zu Brenzkatechin führende Abbauwege aromatischer Verbindungen

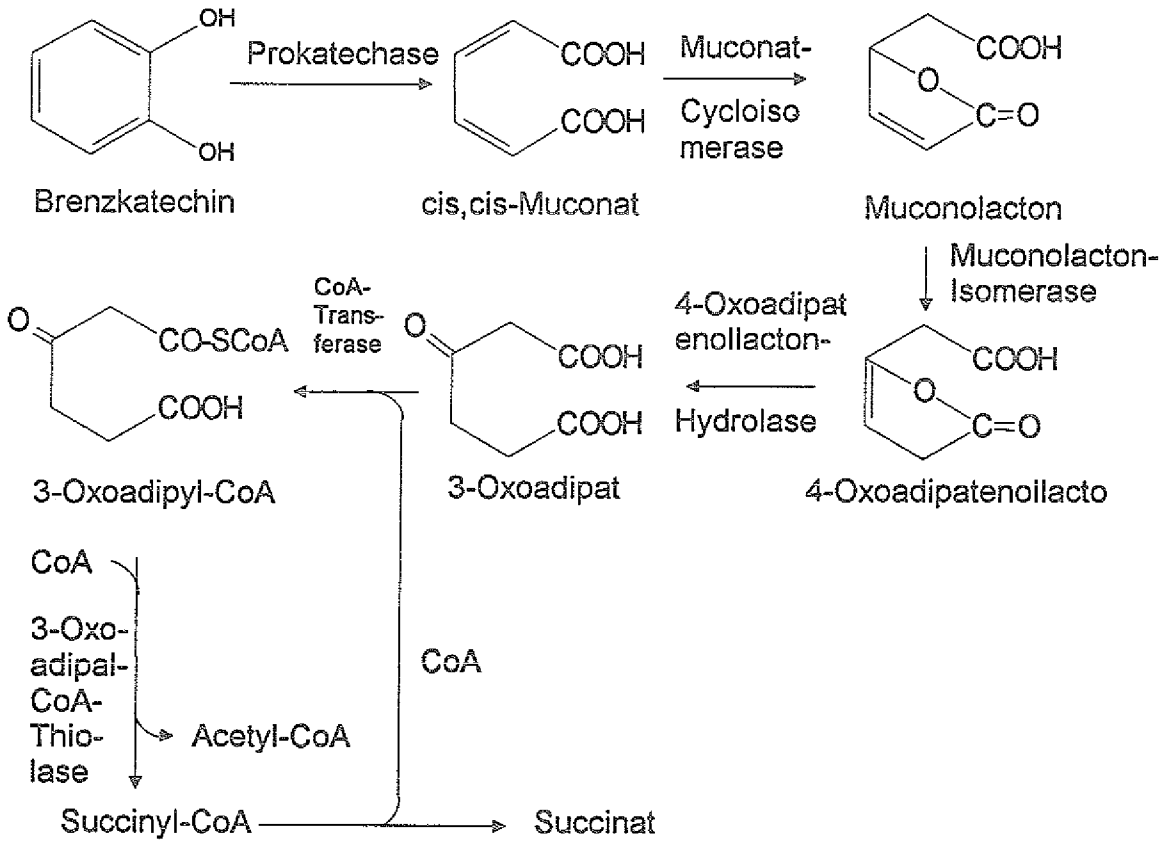


Abb. 7: Biologischer Abbau von Brenzkatechin durch Orthospaltung

3.2.1 Chlorbenzole

Den Abbau von Monochlorbenzol durch den Bakterienstamm WR1306 beschreibt Reineke et al. /64/. Monochlorbenzol wird mittels Hydroxylasen zu 3-Chlorkatechol hydroxyliert, das in einer Orthospaltung zu 2-Chlor-cis,cis-muconat abreagiert. Durch Abspaltung von Chlorwasserstoff bildet sich Mucolacton. Dieses Zwischenprodukt tritt gleichfalls beim Abbau von Benzol auf. Größere Mengen Chlorbenzol vergiften den Bakterienstamm WR1306. Auch für höher chlorierte Benzole mit bis zu vier Chlorsubstituenten konnte in verschiedenen Systemen ein partieller biologischer Abbau nachgewiesen werden /65,66,67,68/. Von Ballschmitter wurde nachgewiesen, daß die Orthohydroxylierung der erste Abbauschritt bei Chloraromaten ist /68/.

In einem Freilandversuch untersuchte Beall den Abbau von Hexachlorbenzol mit Bodenorganismen auf Rasenflächen der Gattung Zoysia. Nach 19 Monaten war noch 3,4% unverändertes Ausgangsmaterial nachweisbar. Abbauprodukte konnten

jedoch nicht nachgewiesen werden. Aus diesem Grund wurde der Substanzverlust durch Verdampfung erklärt /69/.

Neben den biologischen Abbaureaktionen für Chlorbenzole ist auch die Zersetzung von chlorsubstituierten aromatischen Carbonsäuren, Nitrilen, Amiden, Aminen und Thioethern bekannt /70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77/.

3.2.2 Chlorphenole

Polychlorierte Phenole und besonders Pentachlorphenol werden als Fungizide, Herbizide und Holzschutzmittel verwendet und gelangen somit in die Umwelt. Die Jahresproduktion dieser Verbindungen beträgt weltweit mehrere hunderttausend Tonnen, wovon etwa 80% als Holzschutzmittel verwendet werden /78/. Verschiedene Untersuchungen haben gezeigt, daß Chlorphenole in der Nahrungsmittelkette angereichert werden und somit eine gesundheitliche Beeinträchtigung von Menschen und Tieren ergeben /79,80/. Toxizitätsuntersuchungen ergaben keine eindeutige Klärung, ob die Schädigungen durch Pentachlorphenol oder Polychlordibenzodioxinverunreinigungen hervorgerufen wurden /81/.

Der biologische Abbau von Chlorphenolen durch Bakterienmischkulturen erfolgt sowohl anaerob als auch aerob /82, 83, 84, 85/. Der genaue Abbaumechanismus bei aeroben Bedingungen ist nicht vollständig geklärt. In Abhängigkeit von den verwendeten Bakterienkulturen wurden verschiedene Abbauwege gefunden. Im Falle des Arthobakter spp. wurden die Chlorphenole zuerst durch Methylierung in Anisole überführt /86/. Bei monochlorierten Phenolen konnte auch die Bildung von Chlorkatechol durch Pseudomonas ap. B13, Alcalogenes Eutrophus oder Nocoardia sp nachgewiesen werden /87, 88/. Die Abspaltung von Chlor erfolgt nach der Ringöffnung zum Mucconat und Isomerisierung zum Muccolacton. Ide et al. beschreiben den anaeroben Abbau durch Mikroorganismen aus Reisfeldern /89/. Durch reduktive Dehalogenierung werden die Chlorphenole in Phenol überführt. Ausgehend von Pentachlorphenol verläuft diese Abbaureaktion über die Zwischenstufen 2,3,4,6-Tetra-, 2,4,5-Tri-, 3,4-Di-, 3,5-Di- und 3-Chlorphenole.

3.2.3 Polychlorierte Biphenyle

Auch die chemisch sehr stabilen polychlorierten Biphenyle lassen sich mikrobiell abbauen /90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101/ wobei die Abbaureaktion bei steigendem Chlorierungsgrad immer stärker gehemmt wird. Dies steht auch in Einklang mit PCB-Analysen von Umweltproben, in denen vorwiegend PCBs mit mehr als fünf Chloratomen nachgewiesen wurden /102/. Die Position der Chlorsubstituenten beeinflußt ebenso die Abbaubarkeit /99/. Befinden sich alle Chloratome an einem Ring, ist diese Verbindung leichter abbaubar als eine entsprechende Verbindung, deren Chlorsubstituenten auf zwei Ringe verteilt sind. Auch eine 2,2´- und 2,6-Dichlorsubstitution erschwert den Abbau. Ein möglicher Abbauweg für polychlorierte Biphenyle wurde von Müller und Lingens /32/ aus dem Abbau von 4-Chlorbiphenyl abgeleitet /101/. Über die am Abbau beteiligten Enzyme ist noch nichts bekannt.

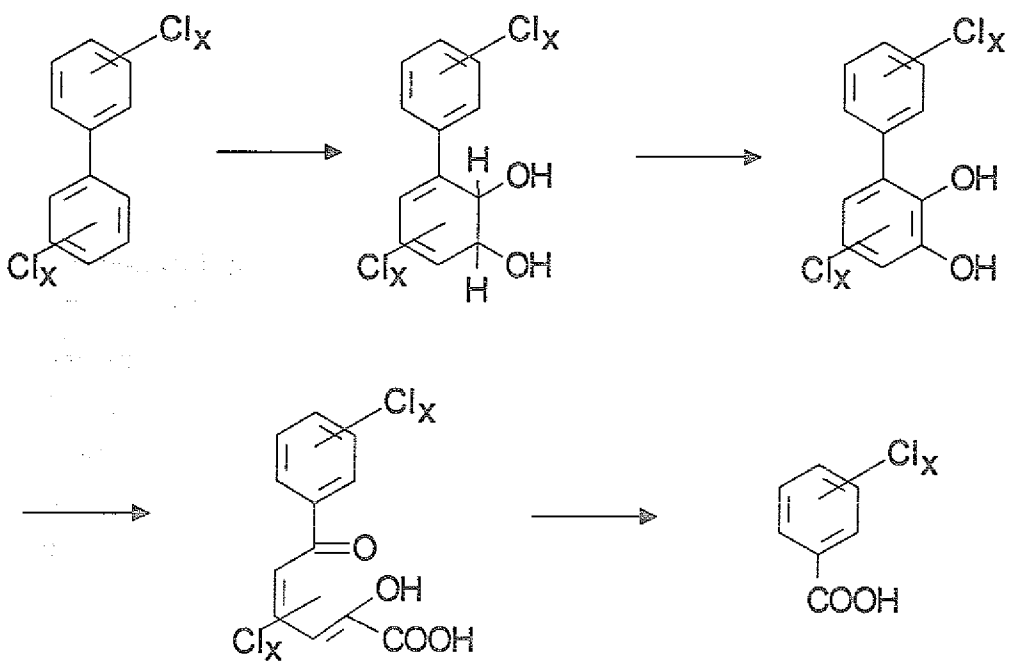


Abb. 8: Postulierter Mechanismus von polychlorierten Biphenylen (n= 1-6) durch Alcaligenes sp. Y42 und Acinetobacter sp. P6 /32/.

3.2.4 Polychlorierte Dibenzodioxine und -furane

Die polychlorierten Dibenzodioxine und -furane stehen spätestens seit dem Unfall von Seveso als sogenannte "Ultragifte" im Blickpunkt der Öffentlichkeit. Sie entstehen in geringen Spuren bei der Herstellung von chlorierten organischen Verbindungen und bei natürlichen und industriellen Verbrennungsprozessen. Trotz

eines weit gefächerten Screenings sind bisher keine Mikroorganismen bekannt, die chlorierte sowie unchlorierte Dibenzodioxine als alleinige Nahrungsquelle nutzen können /103, 104, 105, 106/. Über die Cometabolisierung von Dibenzodioxinen mit anderen Kohlenwasserstoffen als Nahrungsmittelquelle berichteten verschiedene Arbeitsgruppen /105, 106, 107/. Aufgrund der geringen Löslichkeit und der starken Adsorption an Oberflächen ist es unwahrscheinlich, daß die Bildung von geeigneten Enzymen in natürlichen Systemen induziert wird. Dies steht in Einklang mit Untersuchungen mit bisher noch nicht identifizierten Bakterien, die aus den mit 2,3,7,8-TCDD kontaminierten Böden isoliert wurden. Diese sind in der Lage, das TCDD in 1-Stellung zu hydroxylieren /108, 109/.

Über den mikrobiellen Abbau von Dibenzofuranen liegen noch weniger Untersuchungsergebnisse vor. Das öffentliche Interesse am biologischen Abbau dieser Verbindungen ist jedoch so groß, daß schon die kleinsten Teilerfolge auf diesem Gebiet in der Tagespresse veröffentlicht werden /110/.

3.3 Simulation des biologischen Abbaus durch Oxidation mit Peroxiden

Bei einem enzymatischen Abbau hat das Enzym die Funktion eines Katalysators, der die Aktivierungsenergie einer chemischen Reaktion absenkt. Bei den natürlich vorkommenden Stoffwechselprozessen sind Substrat und Enzym genau aufeinander abgestimmt. Bei den in der Natur nicht vorkommenden Chlorkohlenwasserstoffen existieren solche Enzyme nicht und müssen erst durch Mutation gebildet werden. Meistens handelt es sich dabei um weitgehend unspezifische Enzyme, die eine Vielzahl von Verbindungen abbauen können /111/. Dabei ist der Reaktionsablauf primär vom Molekül gesteuert. Dies legt die Schlußfolgerung nahe, daß der biologische Abbau durch Oxygenasen mit einer chemischen Oxidation z.B. durch Peroxide vergleichbar ist /112/.

Bei Untersuchungen der Reaktion von Hexachlorcyclohexan mit verschiedenen Peroxiden wurden bei der Verwendung von Nickelperoxid, Wasserstoffperoxid und Bariumperoxid nahezu die gleichen Abbauprodukte wie beim biologischen Abbau gefunden. Somit ist es möglich, durch die Oxidation mit Peroxiden eine Vorhersage über die Produkte eines oxidativen, biologischen Abbaus zu machen. Die Oxidation mit Peroxiden der Substanzen Hexachlorethan, Hexachlorcyclohexan, Hexachlorbenzol und Hexachlorophen im Vergleich zur strahlenchemischen Zersetzung wurde von Brodda et al. veröffentlicht /113/. Bei der Oxidation von Hexachlorcyclo-

hexan wurden nahezu die gleichen Produkte nachgewiesen, wie sie schon von Zinburg beschrieben wurden. Die Reaktion von Hexachlorethan mit Nickelperoxid führte zu Pentachlorethan und Hexachlorbutadien. Aus Hexachlorbenzol wurden geringe Mengen Pentachlorbenzol gebildet. Hexachlorophen zerfiel in verschiedene Chlorphenolderivate. Der Abbau durch γ-Strahlung lieferte ähnliche Produktverteilungen.

4 Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung

Verwendete Chemikalien: Hexachlorethan p.a., Fa. Fluka; γ-Hexachlorcyclohexan reinst, Fa. Fluka; Hexachlorbenzol p.a.; Fa. Fluka; Hexachlorophen p.a., Fa. Fluka; Nickelperoxid p.a., Fa. Merk; Wasserstoffperoxid p.a. Fa. Merk; Flugasche BCR-Standard; Aktivkohle f. Gaschromatographie, 50 bis 80 mesh, Fa. Merk.

4.1 Pyrolyse- und Verbrennungsofen im Labormaßstab

Für die Pyrolysen und Verbrennungen im Labormaßstab wurde ein 60 cm langer Quarzrohrofen mit einem Durchmesser von 2,5 cm verwendet. Abbildung 10 zeigt eine Prinzipskizze des Laborofens. Die gesamte Versuchsanlage ist in Abbildung 11 abgebildet. Die Beheizung erfolgte durch einen Röhrenofen der Firma Heraeus mit einer maximalen Temperatur von 1100 °C. Die in einem Muffelofen vorgeheizte Reaktionsatmosphäre, Stickstoff, Sauerstoff oder ein beliebiges Gemisch aus diesen Gasen, wurde von unten über eine Fritte in den Ofen eingeblasen. Die Flußgeschwindigkeit der einzelnen Gase konnte über Rotameter von 10 bis 1000 l/h reguliert werden. Der Gasmischer hatte die Aufgabe, durch Verwirbelung das Gasgemisch zu homogenisieren. Die Modellsubstanzen wurden zu Pellets mit einem Durchmesser von 5 mm gepreßt und an den Zugabestellen 1 oder 2 in den Ofen eingeschleust. Dazu wurde zwischen den Ventilen V6, V4 und V3 ein Überdruck von ca. 500 mbar gegenüber dem Ofensystem aufgebaut. Das Pellet schoß in den Ofen, wenn sich durch einen Schaltimpuls das Magnetventil V3 kurz öffnete. Die Abbildung 9 zeigt die Verbrennung eines γ-Hexachlorcyclohexanpellets. In der heißen Reaktionszone wird das Pellet sofort verdampft und die Pyrolyse- bzw. Verbrennungsreaktion setzt ein.

Die Abluft des Ofens wurde über eine beheizte Transferstrecke durch einen aktivkohlegefüllten Abgasfilter geleitet. Die Füllmenge des oberen Filters betrug 100 g, die des unteren Filters 50 g. Eine Abdeckung der Aktivkohle mit Filterpapier verhinderte die Verwirbelung der Aktivkohle. Am Filterausgang befindet sich die Transferleitung zu einem Massenspektrometer, das die Zusammensetzung der Reaktionsatmosphäre registriert. Das Abgas wurde, wenn das Massenspektrometer CO_2 detektierte, durch Umschalten der Magnetventile V1 und V2 in einen Gassack mit einem Volumen von 10 l geleitet. CO konnte mit diesem Massenspektrometer nicht gemessen werden, da das Auflösungsvermögen des Quadropols nicht ausreicht, um Stickstoff mit der Masse 28,016 und CO mit der Masse 28,011 zu

separieren. Trennungen dieser kleinen Massendifferenzen sind nur mit hochauflösenden Sektorfeldmassenspektrometern möglich.

Die Temperaturmessung (siehe Abb. 10, TR) erfolgte mit NiCrNi-Thermoelementen. Die Temperaturregelung erfolgte durch Thyristorsteller. Bei den gestrichelten Linien in der Abb. 10 handelt es sich um Hochtemperaturheizbänder. Sie waren notwendig, um Wärmeverluste in der Vorheizung auszugleichen bzw. um die Transferstrecke auf einer Temperatur von 300°C zu halten, damit die Reaktionsprodukte nicht vor dem Filter kondensierten.

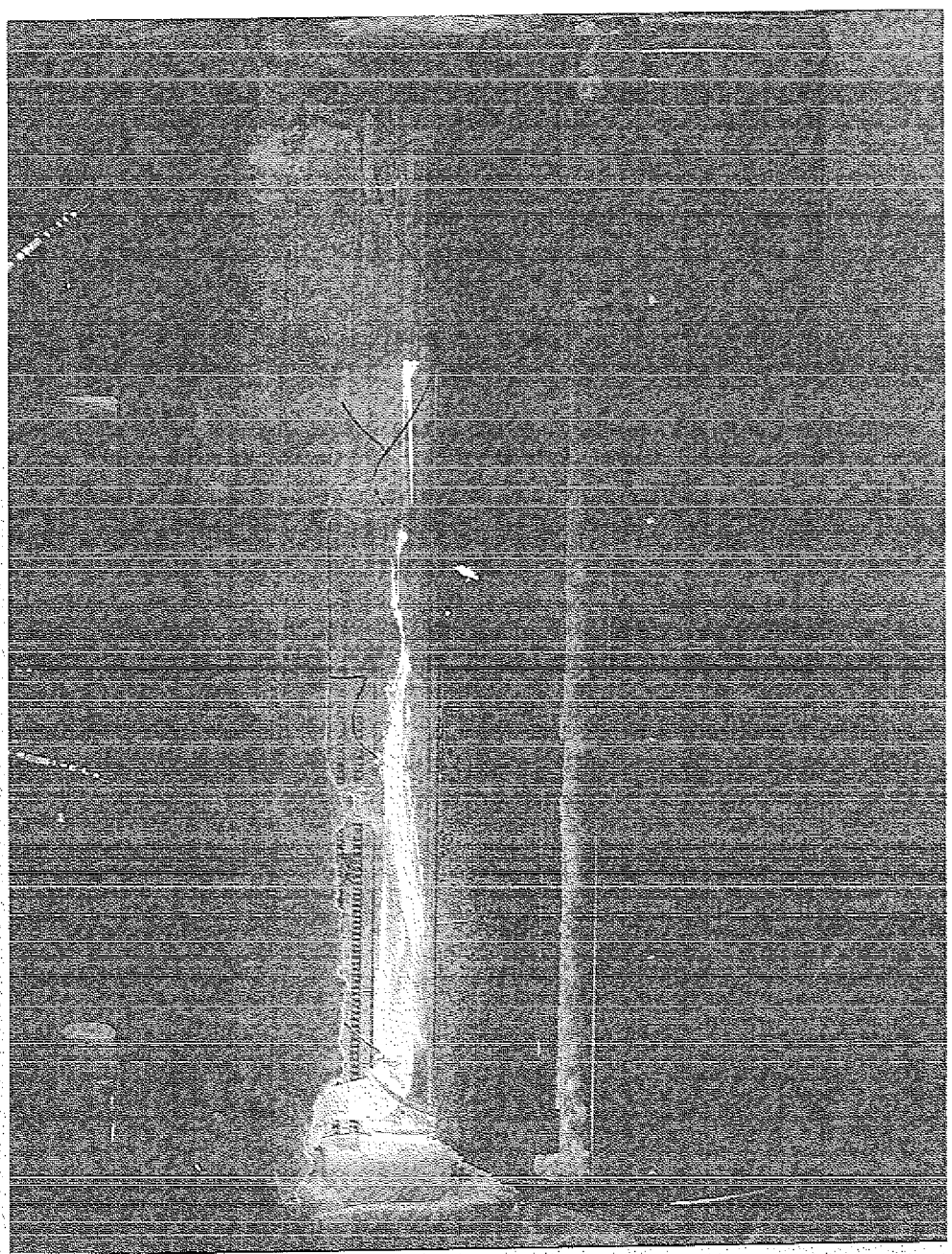


Abb. 9: Einschleusung eines Probenpellets bei 700°C.

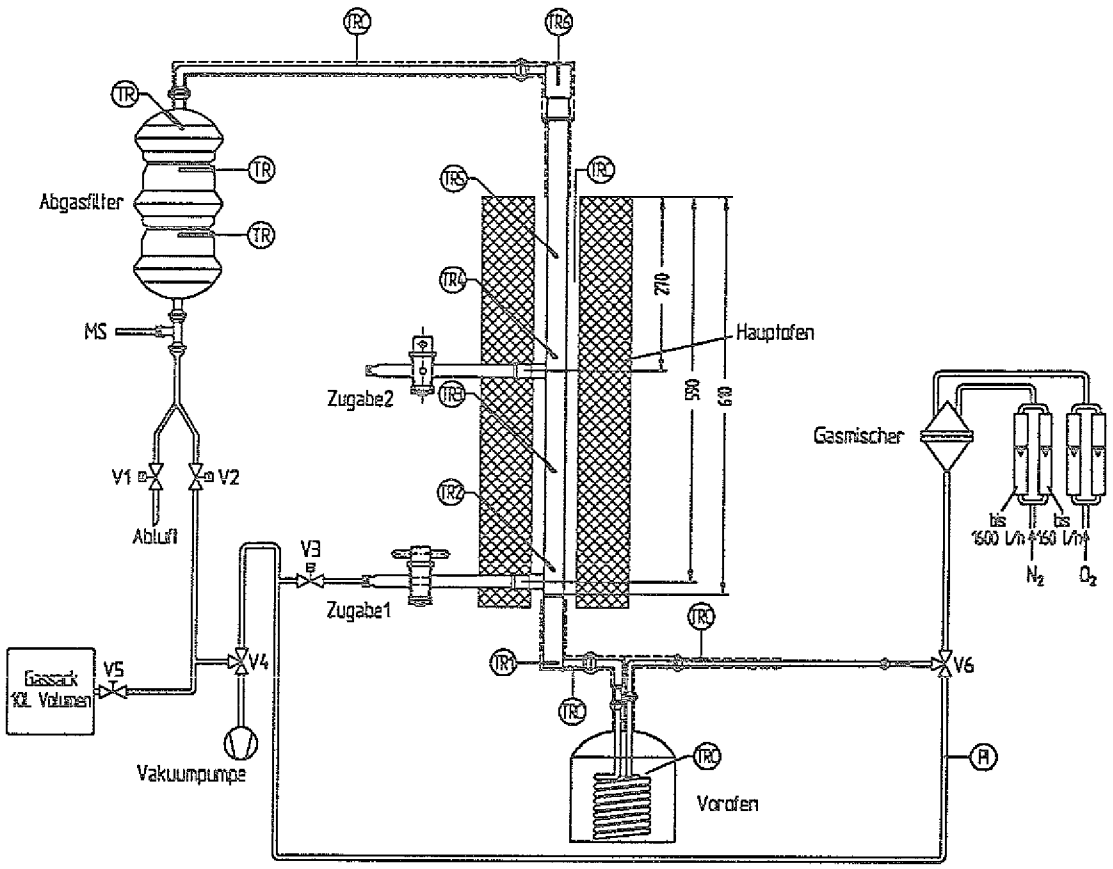


Abb. 10: Prinzipskizze des Laborofen

Die Temperaturdifferenz im Reaktionsraum von der ersten bis zur letzten Zugabestelle beträgt bei einer Versuchstemperatur von 500°C und einem Gasfluß von 400 l/h maximal 20°C. Die Temperaturdifferenz erhöht sich auf 40°C, wenn die Versuchstemperatur auf 900°C erhöht wird. Die maximale Temperatur wird in der Ofenmitte erreicht (Temperaturfühler TR 3).

Versuchsparameter:

Substanzmenge:	0,1 bis 0,5 g
Temperatur:	500, 700, 900 °C
Atmosphäre:	reiner Stickstoff,
	80 % Stickstoff, 20 % Sauerstoff
	reiner Sauerstoff
	(Versuche mit reinem Sauerstoff wurden nur mit der Modellsubstanz Hexachlorbenzol durchgeführt)
Gasfluß:	50, 400, 800 l/h

Die genauen Versuchsparameter der einzelnen Versuche sind im Anhang A Tabelle 5 aufgeführt.

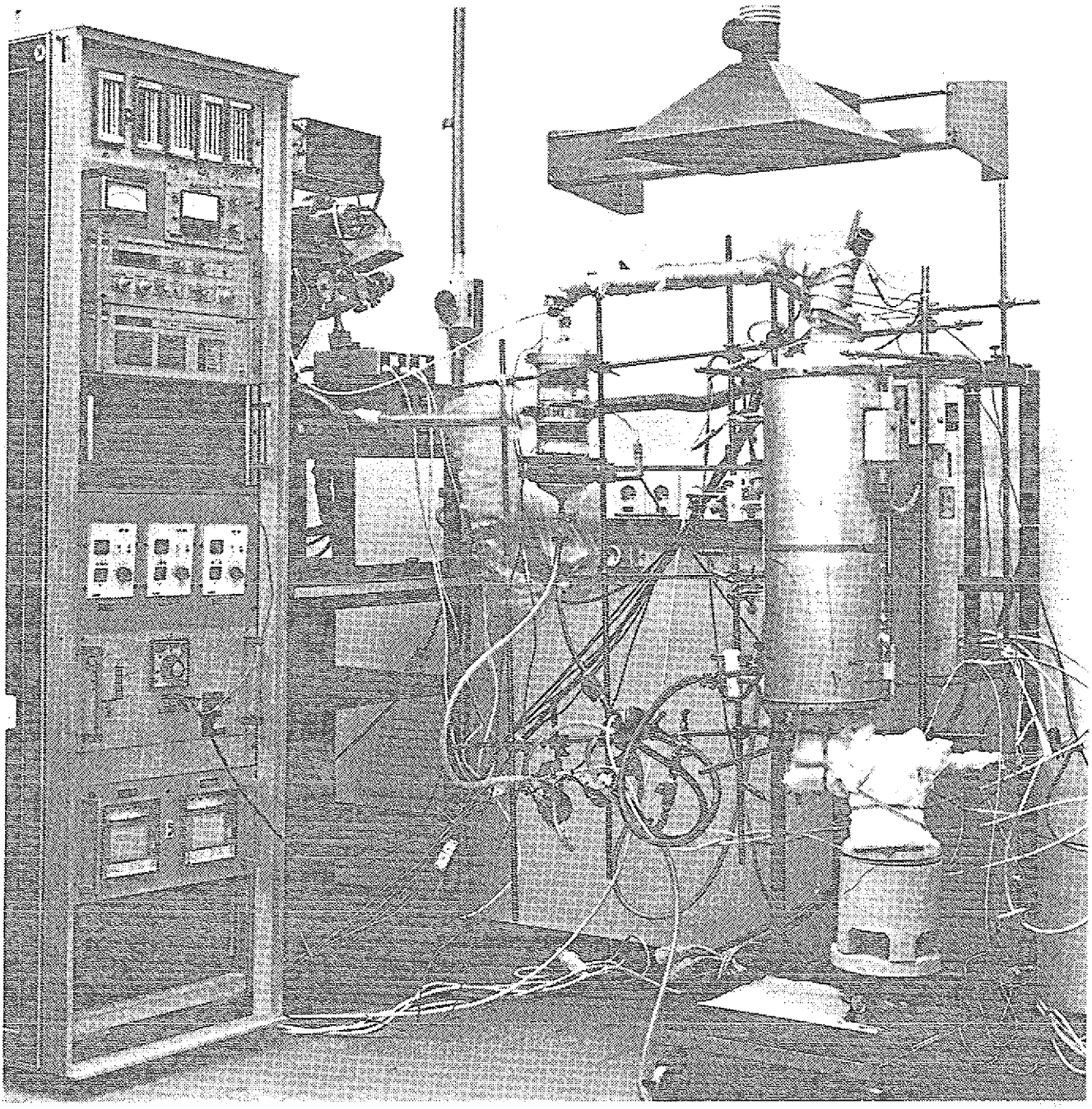


Abb. 11: Versuchsanlage zur Pyrolyse und Verbrennung von Chlorkohlenwasserstoffen

Aus dem Gasfluß ergibt sich die theoretische Verweilzeit gemäß der folgenden Gleichung:

$$\tau = \frac{l \times \pi \times r^2}{V} \qquad \{1\}$$

τ: Verweilzeit [s]
l: Länge des Reaktionsraums [m]
r: Radius des Reaktionsraums [m]
V: Volumenstrom [m^3/s]

Tabelle 1: Berechnete Verweilzeit im Laborofen in Abhängigkeit vom Gasfluß

Volumenstrom [l/h]	Verweilzeit [s]
50	19,8
400	2,5
800	0,6

Die Probenaufarbeitung ist in Kapitel 5.1 beschrieben.

4.2 Mikropyrolyse-GC-MS-Kopplung

Die Mikropyrolysator-Gaschromatograph-Massenspektrometer-Kopplung (MP-GC-MS) diente zur Pyrolyse von Substanzmengen im Bereich von wenigen µg. Dabei handelte es sich um einen elektrisch beheizten Platinfolienpyrolysator, dessen schematischer Aufbau in Abbildung 12 dargestellt ist. Die Temperatursteuerung erfolgt nicht über eine Widerstandsmessung, sondern durch die wesentlich schnellere Messung der Glühemission mit einer Photodiode. Dadurch ist es möglich, die Platinfolie innerhalb von 8 ms kontrolliert auf eine Temperatur von ca. 1000°C aufzuheizen. Das Platinband befindet sich in einer beheizten Quarzglaszelle, die von Trägergas durchströmt wird. Die entstehenden Pyrolyseprodukte werden in diesem Gasstrom sofort verdünnt und von der heißen Folie weg zum Injektor des Gaschromatographen transportiert.

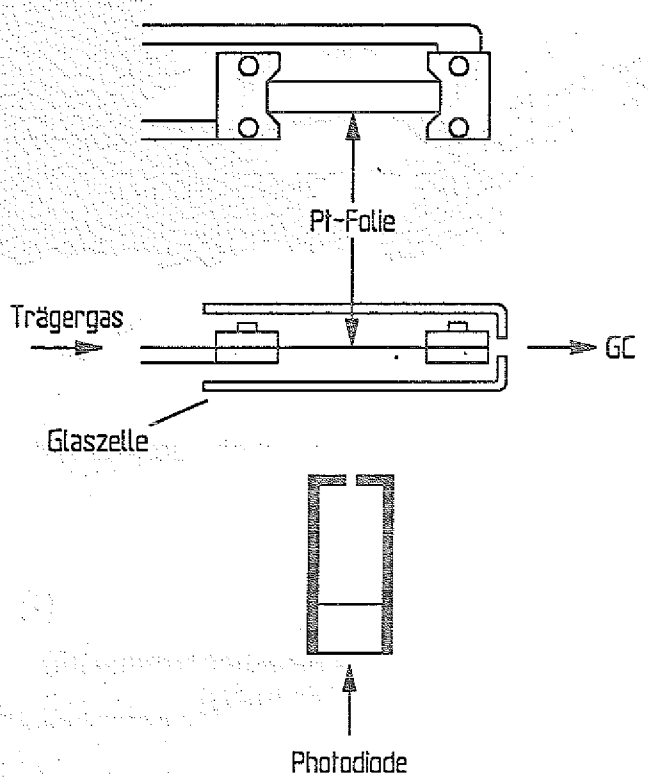


Abb. 12: Schematischer Aufbau des Mikropyrolysators

4.3 Abbau der Modellsubstanzen durch Peroxide oder ionisierende Strahlung

Für den Peroxidabbau wurde je 10 mg Modellsubstanz, vermischt mit 10 mg Nickelperoxid oder Wasserstoffperoxid, in Glasampullen mit einer Länge von 5 cm und einem Innendurchmesser von 0,1 cm gefüllt. Anschließend wurden die Glasampullen verschmolzen und 2 bzw. 24 h im Trockenschrank auf 200°C erhitzt.

Die Abbauuntersuchungen durch ionisierende Strahlung wurde in den gleichen Glasampullen durchgeführt. Die Glasampullen wurden in einen Stahlbehälter gestellt und mit einer Dosis von $5 \cdot 10^{-4}$ bzw. $5 \cdot 10^{-5}$ Gy bestrahlt. Außer Untersuchungen mit den reinen Chlorkohlenwasserstoffen wurde Versuche mit einem Gemisch aus Modellsubstanz und Wasser durchgeführt.

Die detaillierten Versuchsparameter sind im Anhang A Tabellen 6 bis 9 aufgeführt. Die Probenaufarbeitung ist in Kapitel 5.1 beschrieben.

5 Analytik

Verwendete Chemikalien: n-Hexan LiChrosolv.; Merk; Cyclohexan LiChrosolv, Merk; Dichlormethan LiChrosolv; Merk; Toluol destilled in Bottel; Burdick & Jackson; Aceton p.A., Merk, Schwefelsäure p.A.; Kaliumdichromat p.A., Merk; Essigsäureanhydrid p.A., Merk; N-Methyl-N-nitroso-p-toluolsulfonsäure z. Synth., Fa. Merk; Kaliumhydroxid tech., Fa. Merk; Diethylether p.A., Fa. Merk; Diethylenglycolmonomethylether reinst, Fa. Merk; Pentafluorbenzoylchlorid p.A., Fa. Merk; Brombenzol p.A., Merk; Natriumsulfat p.A., Fa. Merk;

Standards: Chlorbenzol, 1,2-Dichlorbenzol, 1,3-Dichlorbenzol, 1,4-Dichlorbenzol, 1,2,3-Trichlorbenzol, 1,2,4-Trichlorbenzol, 1,3,5-Trichlorbenzol, 1,2,3,4-Tetrachlorbenzol, 1,2,3,5-Tetrachlorbenzol, 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol, Pentachlorbenzol, Hexachlorbenzol, 2-Chlorphenol, 3-Chlorphenol, 4-Chlorphenol, 2,3-Dichlorphenol, 2,4-Dichlorphenol, 2,5-Dichlorphenol, 2,6-Dichlorphenol, 3,4-Dichlorphenol, 3,5-Dichlorphenol, 2,3,4-Trichlorphenol, 2,3,5-Trichlorphenol, 2,3,6-Trichlorphenol, 2,4,6-Trichlorphenol, 3,4,5-Trichlorphenol, 2,3,4,5-Tetrachlorphenol, 2,3,4,6-Tetrachlorphenol, 2,3,5,6-Tetrachlorphenol, Pentachlorphenol, Hexachlorbutadien Fabri-Kit, Fa. Chrompack;

5.1 Probenaufarbeitung

Alle verwendeten Glasgeräte wurden vor Gebrauch in Chromschwefelsäure gereinigt. Anschließend wurden sie mit bidestilliertem Wasser und Aceton gespült und bei 250°C getrocknet.

5.1.1 Analyse von aliphatischen und aromatischen Chlorkohlenwasserstoffen bei Abwesenheit von Chlorphenolen, absorbiert an Aktivkohle oder Filterpapier

Im Soxhlet werden 10 g Aktivkohle 48 h mit 80 ml Cyclohexan/Dichlormethan 4:1 extrahiert. Anschließend wird der Extrakt auf 100 ml aufgefüllt. Zur Bestimmung der Hauptkomponenten versetzt man 10 ml des Extrakts mit 18,5 µg Brombenzol als internem Standard und füllt sie mit Cyclohexan auf 20 ml auf. Zur Bestimmung von Spurenkomponenten wird 20 ml des Extrakts mit 1,85 µg Brombenzol als interner Standard versetzt und im Stickstoffstrom auf 2 ml eingeengt. Ein zusätzlicher

Reinigungsschritt war für die folgenden GC- bzw. GC/MS-Untersuchungen nicht erforderlich. Die Aufarbeitung des Filterpapiers erfolgte analog.

5.1.2 Analyse von Chlorphenolen, absorbiert an Aktivkohle oder Filterpapier

10 g Aktivkohle werden 48 h mit Toluol im Soxhlet extrahiert. Anschließend füllt man den Extrakt auf 100 ml auf. Die Aufarbeitung des Filterpapiers wurde analog durchgeführt.

Umsetzung zu Essigsäureestern

In einem verschließbaren Reagenzglas wird 1 ml des phenolhaltigen Extrakts mit 5 µg Pentachlorphenol als internem Standard und 50 µl Essigsäureanhydrid versetzt. Nach 5 min gibt man 4 ml 0,1 N Kaliumcarbonatlösung zu und schüttelt die Probe 1 min. Anschließend wird die organische Phase abpipettiert, über Natriumsulfat filtriert und auf 10 ml aufgefüllt. Zur Bestimmung von Spurenkomponenten wird nur 500 pg Pentachlorphenol zum Extrakt zugegeben und im Anschluß an die Trocknung über Na_2SO_4 mit 500 µl Undekan als Keeper ("Fänger") versetzt, um die Probe im Stickstoffstrom wieder auf 1 ml einzuengen. Die Bestimmung der Chlorphenole erfolgt dann durch GC/ECD bzw. GC/MS.

Umsetzung zu Methylethern

Zu einer 10 ml Probe wird 50 µg Pentachlorphenol als interner Standard zugegeben und anschließend solange etherische Diazomethanlösung zugetropft, bis die Gelbfärbung mindestenstens 10 min bestehen bleibt. Nach weiteren 10 min engt man die Lösung im Stickstoffstrom wieder auf 10 ml ein. Die so erhaltene Lösung wird mittels GC/MS analysiert.

Darstellung von Diazomethan

Eine Lösung von 6 g KOH in 10 ml Wasser wird zusammen mit 10 ml Diethylether und 35 ml Diethylengylkolmomomethylether in einer Destillationsapparatur im Wasserbad erhitzt. Sobald die Lösung zu sieden beginnt wird unter starkem Rühren eine Lösung von 5,4 g N-Methyl-N-nitroso-p-toluolsulfonamid in 32 ml Diethylether innerhalb von 10 min zugetropft. Anschließend werden nochmals 20 ml Diethylether zugetropft. Wenn das Destillat farblos wird, ist die Reaktion beendet.

Umsetzung zu Pentafluorbenzosäureestern

2 ml Probe werden mit 5 µg Pentachlorphenol als internem Standard versetzt und mit 1ml 1 N Natronlauge 5 min geschüttelt. Anschließend dekantiert man die wässrige Phase ab. Diese Extraktion wird noch zweimal wiederholt. Die organische Phase wird verworfen und die vereinigten wässerigen Phasen werden mit 3 ml einer 1 N Natriumhydrogencarbonatlösung, 2 ml n-Hexan und 100 µl einer 10%igen Pentafluorbenzoylchloridlösung 5 min geschüttelt. Die organische Phase wird abpipettiert und mit 5 ml 1 N Natronlauge gewaschen. Die gewaschene organische Lösung wird über Na_2SO_4 getrocket und mittels GC/MS analysiert.

5.1.3 Analyse von Feststoffen, abgeschieden auf den Glaswänden des Filters oder dem oberen Filterpapier

Der Feststoff wird mit einem Gummiwischer abgeschabt und mit Cyclohexan\Dichlormethan 4:1 oder Toluol (Bei Anwesenheit von Chlorphenolen) abgespült. Falls sich der Feststoff vollständig löst, wird die Lösung auf 100 ml aufgefüllt. Die weitere Aufarbeitung erfolgt dann wie bei den Extrakten. Bei nicht vollständig löslichen Rückständen muß man die überstehende Lösung vor der weiteren Verarbeitung durch Zentrifugation vom Rückstand abtrennen. Der Rückstand wurde noch zweimal mit Lösungsmittel gewaschen und anschließend getrocknet. Die Zusammensetzung des Rückstands ließ sich durch Elementaranalyse bestimmen.

5.1.4 Extraktion von Chlorid, absorbiert an Aktivkohle

Im Soxhlet werden 10 g Aktivkohle 12 h mit Wasser extrahiert. Anschließend wird der Extrakt mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt und mittels Spektralphotometrie untersucht.

5.1.5 Gasproben, aufgefangen in Gassäcken

Die bei den Versuchen entstehenden Abgase wurden in Gassäcken aufgefangen. Eine Probenaufarbeitung war nicht notwendig. Die quantitative Bestimmung der Gasproben erfolgte mittels GC-WLD.

5.1.6 Aufarbeitung der Glasampullen

Die Glasampullen werden in ein dickwandiges Reagenzglas gegeben und mit n-Hexan überschichtet. Mit einem Glasstab wird die Glasampulle zerstört, ohne daß dabei Teile der Ampulle aus dem Lösungsmittel auftauchen. Das Reagenzglas wird mit einem Stopfen verschlossen und ca. 10 min geschüttelt. Anschließend wird das Lösungsmittel abdekantiert und über Glaswolle gefiltert. Die so erhaltene Lösung konnte ohne weitere Aufarbeitung direkt mittels GC/MS qualitativ analysiert werden.

5.2 Gaschromatographie

5.2.1 GC-MS-Kopplung

Gaschromatograph	:	Siemens SiCHROMAT I
Massenspektrometer	:	Finnigan MAT ITD 800
Säule	:	HT5
		Länge 25 m
		Innendurchmesser 0,32 mm
		Filmdicke 0,1 µm
Trägergas	:	Helium
Temperaturprogramm	:	
Chloraromaten		50°C-3min-5°C/min-100°C-8°C/min-275°C-16min
Chlorphenole		90°C-2min-9°C/min-180°C-15°C/min-275°C-22min

5.2.2 GC-FID und GC/ECD-FID-Kopplung

Gaschromatograph	:	Siemens SiCHROMAT I
FID	:	300°C
Säule	:	DB5
		Länge 60 m
		Innendurchmesser 0,32 mm
		Filmdicke 0,1 µm
Trägergas	:	Helium
Temperaturprogramm	:	50°C-3min-5°C/min-100°C-8°C/min-275°C-16min
Gaschromatograph	:	Carlo Erba
FID	:	280°C

ECD	:	320°C
Säule 1	:	CP Sil 8
		Länge 50 m
		Innendurchmesser 0,25 mm
		Filmdicke 0,2 µm
Säule 2	:	CP Sil 13
		Länge 50 m
		Innendurchmesser 0,25 mm
		Filmdicke 0,25 µm
Trägergas	:	Wasserstoff
Make-Up-Gas	:	Stickstoff
Temperaturprogramm	:	
Chloraromaten		50°C-3min-5°C/min-100°C-8°C/min-275°C-16min
Chlorphenole		90°C-2min-9°C/min-180°C-15°C/min-275°C-22min

Für die Quantifizierung wurden Standardlösungen in einem Konzentrationsbereich von 125 pg/µl bis 8 ng/µl hergestellt.

5.2.3 MP-GC-MS-Kopplung

Pyrolysator	:	Pyrol AB Pyrola
Gaschromatograph	:	Siemens SiCHROMAT I
Massenspektrometer	:	Finnigan MAT ITD 800
Säule	:	HT5
		Länge 25 m
		Innendurchmesser 0,32 mm
		Filmdicke 0,1 µm
Trägergas	:	Helium
Temperaturprogramm	:	30-3min-5°C/min-275°C-10min

5.2.4 GC-WLD-Kopplung

Gaschromatograph 1	:	Siemens SiCHROMAT II
Säule 1	:	Poraplot Q
		Länge 10 m
		Innendurchmesser 0,32 mm

Säule 2	:	Molsieb 5Å
		Länge 25 m
		Innendurchmesser 0,32 mm
Trägergas	:	Helium
Temperaturprogramm	:	30°C-10°C/min-180°C
Gaschromatograph 2	:	Siemens SiCHROMAT II
Säule 1	:	Porapak Q
		Länge 2,5 m
		Durchmesser 1/8"
Säule 2	:	Molsieb 5Å
		Länge 5 m
		Innendurchmesser 1/8"
Trägergas	:	Helium
Temperaturprogramm	:	isotherm
		Säule 1 80°C
		Säule 2 60°C

5.3 On-line Massenspektroskopie

Massenspektrometer	:	Balzers QME 200
Steuerung	:	Balzers QMG 112
Datenerfassung	:	Balzers QDP 101
Registrierung	:	Philips 3-Kanal Tintenschreiber (3 Stück)
Vorschub	:	10 mm/min
Meßbereich	:	0 - 10 V
Emission	:	0,5 mA
SEV	:	2000 V
Meßzeit/Kanal	:	0,1 s
Pause	:	0,01 s
Modus	:	Spektrum Point

Die on-line-Massenspektrometrie wurde bei den Versuchen mit der Modellsubstanz Hexachlorethen zur quantitativen Bestimmung von Kohlendioxid, Tetrachlorkohlenstoff und Tetrachlorethen benötigt. Diese Substanzen konnten nicht durch GC-ECD-Messung bestimmt werden, weil ihre Peaks vom Lösungsmittelsignal überlagert würden. Die Transferleitung zum Massenspektrometer wurde bei diesen

Tabelle 2: Variable Meßparameter

Kanal	Masse	Meßbereich	Verstärkung
0	28	10^{-7}	1
1	32	10^{-7}	10
2	44	10^{-9}	1
3	44	10^{-9}	10
4	44	10^{-9}	100
5	44	10^{-11}	1
6	112	10^{-11}	1
7	168	10^{-11}	10

Versuchen vor dem Aktivkohlefilter montiert. Die Eichung des Massenspektrometers erfolgte mit einem Gasgemisch mit je 5000 vpm Kohlendioxid und Tetrachlorkohlenstoff und 1000 vpm Tetrachlorethan in Stickstoff. Die Partialdruckabhängigkeit ergibt sich durch Variation des Drucks von 10^{-7} bis 10^{-6} mbar im Massenspektrometer. Die quantitative Auswertung erfolgte durch Ausmessen der Schreibersignale.

Darüberhinaus wurde die on-line-Massenspektrometrie zur Bestimmung der Schaltzeit der Ventile V 1 und V 2 (Abb. 10) verwendet.

5.4 Off-line-Massenspektrometrie

Massenspektrometer	:	Balzers QME 200
Steuerung	:	Balzers QMG 112
Datenerfassung	:	Balzers QDP 101
Registrierung	:	Laumann 4-Kanal Tintenschreiber
Vorschub	:	60 mm/min
Meßbereich	:	0 - 10 V
Emission	:	0,5 mA
SEV		2000 V
Meßzeit/u	:	3 s
Pause	:	2 s
Modus	:	Spektrum Point

Tabelle 3: Variable Meßparameter

Kanal	Massenbereich [u]	Meßbereich	Verstärkung
0	20 - 200	10^{-7}	10
1	20 - 200	10^{-7}	100
2	20 - 200	10^{-9}	10
3	20 - 200	10^{-11}	1
4	20 - 200	10^{-11}	10

Die off-line-Massenspektometrie wurde zur Bestimmung der Volumenanteile Tetrachlorkohlenstoff, Tetrachlorethen und Kohlendioxid bei der Pyrolyse von Hexachlorethan verwendet. Sie diente als Vergleichsmethode zur on-line-Massenspektrometrie. Um das Abgas in den Gassäcken aufgefangen, mußte die Versuche ohne Aktivkohlefilter durchgeführt werden.

5.5 Spektralphotometrie

Spektralphotometer : Merk Spektroquant SQ118
Meßbereich : 1 - 20 mg/l (Methode 20)
10 - 200 mg/l (Methode 21)
Küvette : 20 mm (Methode 20)
10 mm (Methode 21)

Bei den Methoden 20 und 21 handelt es sich um eine gerätespezifische Voreinstellung.

10 ml Probe werden mit 12 Tropfen Reagenzlösung CL1-A (Eisen-(III)-nitrat) und 12 Tropfen Reagenzlösung CL-2A (Quecksilber-(II)-thiocyant) versetzt. Der entstehende Eisen-(II)-thiocyanatcomplex ist orangerot und adsorbiert Licht im Wellenlängenbereich von 450 nm.

$$Hg(SCN)_2 + 2\,Cl^- \rightarrow HgCl_2 + 2\,SCN^- \quad (37)$$

$$Hg(SCN)_2 + 4\,Cl^- \rightarrow (HgCl_4)^{2-} + 2\,SCN^- \quad (38)$$

$$SCN^- + Fe^{3+} \rightarrow Fe(SCN)^{2+} \quad (39)$$

5.6 Fehlerabschätzung

5.6.1 Relativer Fehler der Bestimmung organischer Substanzen in Extrakten

Der wahrscheinlich größte und nicht quantifizierbare Fehler resultiert aus der Kondensation von Probenmaterial in den kalten Zonen der Probenzugabestellen. Geht man davon aus, daß dieses vorzeitig kondensierte Probenmaterial nicht an der Reaktion teilnimmt, kann diese Fehlerquelle vernachlässigt werden, wenn bei der Auswertung nicht die absoluten Mengen betrachtet werden, sondern deren relativer Anteil der Substanzmenge an der nachgewiesenen Gesamtmenge.

Für die ermittelten Substanzmengen sind darüberhinaus die folgenden Fehlerquellen zu berücksichtigen:

- Einwaagefehler der Aktivkohle für den Filter,
- Einwaagefehler der Aktivkohle bei der Entnahme für die Soxhletextraktion,
- Volumenfehler beim Auffüllen der Meßkolben bei den Proben,
- Volumenfehler beim Auffüllen der Meßkolben bei den Standardlösungen,
- Integrationsfehler bei der Auswertung der Gaschromatogramme,

Der absolute Fehler der verwendeten Oberschalenwaage beträgt ± 0,05 g. Somit ergibt sich für die Einwaage der Aktivkohle der folgende relative Fehler:

a) Filter:

$$\left|\frac{\pm 0,05}{100}\right| \cdot 100 = 0,05\%$$

b) Soxhletextraktion:

$$\left|\frac{\pm 0,05}{20}\right| \cdot 100 = 0,25\%$$

Auf den verwendeten Maßkolben ist ein relativer Fehler von 0,2% angegeben. Die verwendeten Eppendorfpipetten sind mit einem relativen Fehler von 0,6% behaftet. Um die Proben auf den gewünschten Konzentrationsbreich einzustellen, waren zwei Verdünnungsschritte notwendig. Damit ergibt sich für die Probenkonzentration ein relativer Fehler von 1%. Bei der Herstellung der Standards waren drei Verdünnungschritte notwendig, womit sich ein relativer Fehler von 1,8% ergibt. Der

Integrationsfehler läßt sich nicht als absoluter Fehler angeben. Legt man die Standardabweichung der Kalibrationskurven als Maß für den Integrationsfehler zugrunde, würde der maximale relative Fehler ca. 15% betragen. Da sich die relativen Fehler addieren, ergibt sich ein maximaler Gesamtfehler der Meßwerte von ca. 18%.

5.6.2 Relativer Fehler bei der on-line-Massenspektrometrie

Der größte absolute Fehler bei der on-line-Massenspektrometrie resultiert aus einem starken Druckabfall im Massenspektrometer, der durch die veränderte Gaszusammensetzung verursacht wird. Jedoch beeinflußt dieser Fehler alle gemessenen Komponenten im gleichem Maße. Betrachtet man relative Mengen an Stelle absoluter Mengen, kann diese Fehlerquelle vernachlässigt werden. Dies zeigt der Vergleich der relativen Mengen Tetrachlorkohlenstoff einer on-line- und einer off-line-Messung bei der Pyrolyse von Hexachlorethan (Abb. 13).

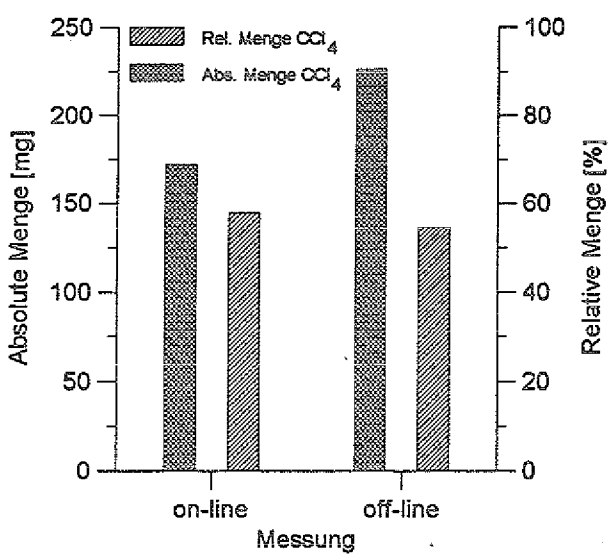


Abb. 13: Vergleich von on-line- und off-line-Massenspektrometrie

Eine zweite Fehlerquelle bei der on-line-Massenspektrometrie ist der Ablesefehler bei der Ausmessung der Schreibersignale. Der relative Fehler wird um so größer, je kleiner die zu messenden Signale sind. Der kleinste ausgewertete Peak hatte eine Breite und eine maximale Höhe von 5 mm. Bei einem angenommenen absoluten Ablesefehler von ± 0,5 mm ergibt sich für dieses Signal ein relativer Fehler von 26%. Dazu addiert sich der Fehler der Eichung von 15%. Somit ergibt sich für die ermittelten relativen Mengen ein maximaler Gesamtfehler von 41%.

6 Versuchsergebnisse

6.1 Versuche im Labormaßstab

Die Analysenergebnisse sind in Anhang B Tabelle 10 bis Tabelle 18 aufgelistet.

6.1.1 Pyrolyse und Verbrennung von Hexachlorethan

Die Pyrolyse von Hexachlorethan führt zu den Produkten Tetrachlorkohlenstoff und Tetrachlorethen. Der qualitative und quantitative Nachweis dieser Verbindungen erfolgte mittels on-line-Massenspektrometrie sowie off-line-Massenspektrometrie. Um die off-line-Messung zu ermöglichen, mußte bei der Pyrolyse von Hexachlorethan auf den Aktivkohlefilter verzichtet werden.

Im Versuch PEK-136 wurde reines Hexachlorethan und im Versuch PEK-137 Hexachlorethan mit einer Zumischung von 10% Flugasche eingesetzt. Die Temperatur betrug in beiden Versuchen 500°C und die Verweilzeit 2,5 s.

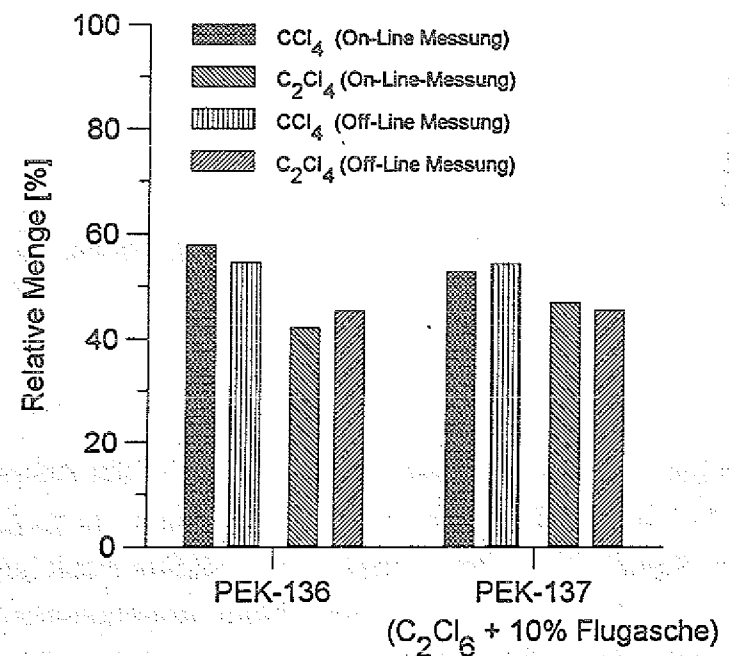


Abb. 14: Produktverteilung bei der Pyrolyse von reinem Hexachlorethan und in Gegenwart von Flugasche.

Aus Abbildung 14 geht hervor, daß sowohl die on-line- als auch die off-line-Messung innerhalb der Fehlergrenzen zu den gleichen relativen Mengen führen. Betrachtet man jedoch die absoluten Mengen bei der Pyrolyse von reinem Hexachlorethan (Abb. 13), so ergibt sich für die on-line-Messung eine Wiederfindungsrate von 76%. Die off-line Messung hingegen führt zu einer Wiederfindungsrate von ca. 100%. Die geringeren Wiederfindungsraten bei der Pyrolyse von Hexachlorethan in Gegenwart von Flugstaub ergibt sich aufgrund eines verstärkten Druckabfalls im Massenspektrometer. Dieser Druckabfall tritt auch bei der off-line Messung auf. Die Ursache sind wahrscheinlich Flugaschepartikel, die in der Transferkapillare zum Massenspektrometer den Druchfluß verringern.

Bei 500 und 700°C verbrennt nur ein sehr geringer Anteil des eingesetzten Hexachlorethans, und wie bei der Pyrolyse wird vorwiegend Tetrachlorkohlenstoff und Tetrachlorethen gebildet. Im Gegensatz zur Pyrolyse ist bei der Verbrennung der relative Anteil von Tetrachlorethen größer als der von Tetrachlorkohlenstoff. Hexachlorbutadien und Hexachlorbenzol konnten im Aktivkohlefilter nachgewiesen werden. Wird die Reaktionstemperatur auf 900°C erhöht, verläuft die Verbrennung unter Flammenerscheinung. Die Tetrachlorkohlenstoff- und Tetrachlorethenkonzentration fällt unter die Nachweisgrenze. Der relative Anteil an Hexachlorbutadien wird kleiner als 0,2%. Dafür steigt die Hexachlorbenzolmenge auf ca. 1,5% und die Kohlendioxidmenge auf 94% an. Entstehendes Kohlenmonoxid konnte mit der on-line-Massenspektrometrie nicht bestimmt werden. Die relativen Mengen der Reaktionsprodukte in Abhängigkeit von der Temperatur und der Verweilzeit sind in den Abbildungen 15 und 16 dargestellt. Betrachtet man die Abhängigkeit der Kohlendioxidmenge von der Verweilzeit, so steigt diese mit längeren Reaktionszeiten erwartungsgemäß an. Die gleiche Tendenz ergibt sich auch für die Bildung von Hexachlorbutadien und Hexachlorbenzol. Durch den Zusatz von Flugasche wird die Ausbeute an Hexachlorbutadien und Hexachlorbenzol ebenfalls erhöht.

Die Wiederfindungsraten bezogen auf Kohlenstoff liegen bei der Verbrennung von Hexachlorethan im Bereich von 80%. Bezieht man die Wiederfindungsrate auf die eingesetzte Chloridmenge, ergibt sich eine Abhängigkeit der Wiederfindungsrate vom Ausbrand. Bei einer relativen Menge Kohlendioxid von 0,75% beträgt die Wiederfindungsrate noch 76%. Steigt die Kohlendioxidmenge auf 94% an, wird nur noch eine Wiederfindungsrate von ca. 45% erzielt.

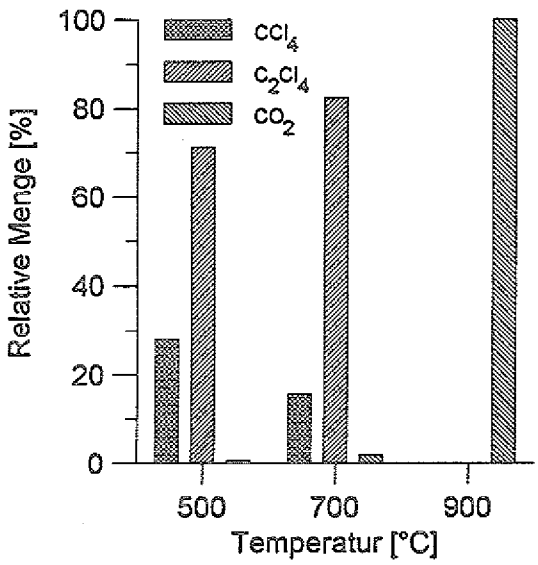


Abb. 15: Verbrennung von Hexachlorethan in Abhängigkeit von der Temperatur

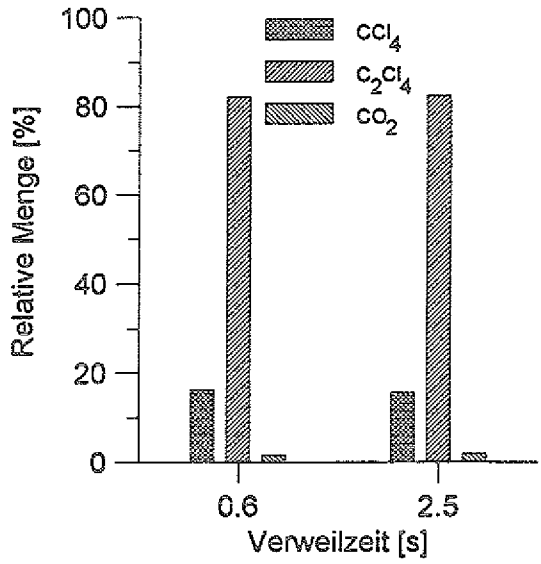
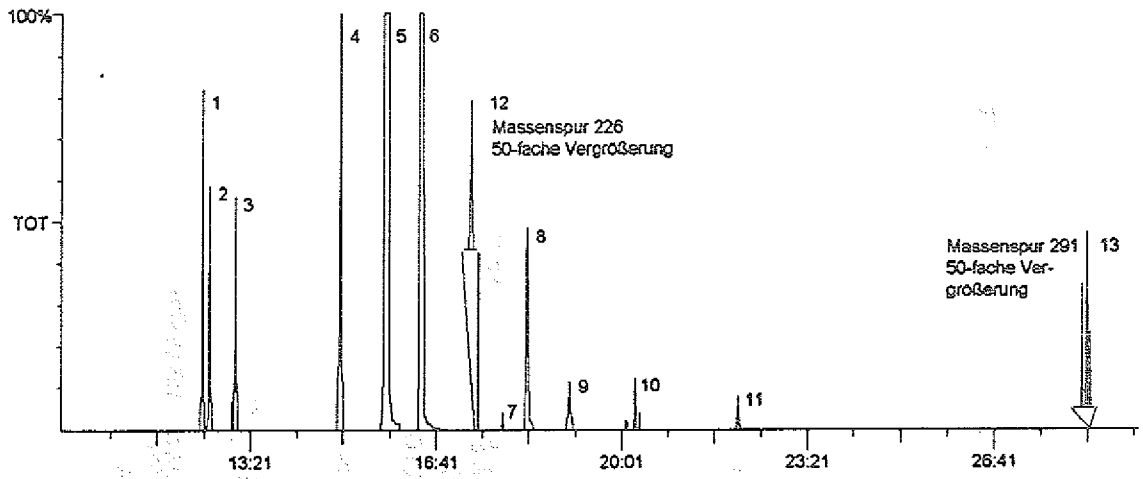


Abb. 16: Verbrennung von Hexachlorethan in Abhängigkeit von der Verweilzeit

6.1.2 Pyrolyse und Verbrennung von Hexachlorcyclohexan

Bei der Pyrolyse reagiert γ-Hexachlorcyclohexan bevorzugt unter Abspaltung von Chlorwasserstoff zu Trichlorbenzol. Von den drei möglichen Isomeren ist das 1,2,4-Trichlorbenzol mit einem Anteil von ca. 60 bis 75% das Hauptprodukt. Darüberhinaus wurden noch Dichlorbenzole, Tetrachlorbenzole, Pentachlorbutadien, Hexachlorbutadien, Pentachlorbiphenyle und verschiedene Hexachlorcyclohexanisomere mittels GC-MS nachgewiesen (siehe Abb. 17).Mit steigender Temperatur nimmt der Anteil der Trichlorbenzole ab (Abb. 18), und die Menge der gebildeten Nebenprodukte wird größer (Abb. 20). Die gleiche Tendenz ergibt sich bei einer Verlängerung der Verweilzeit. Die relative Bildungsmenge von 1,2,4-Trichlorbenzol ist in Abb. 19 dargestellt. Eine wesentliche Veränderung der Produktverteilung erfolgt durch den Zusatz von Flugasche (Abb. 21). Der relative Anteil von höheren Chlorbenzolen mit mehr als drei Chlorsubstituenten steigt auf ca. 35%. Davon entfallen ca. 3% auf Pentachlorbenzol und ca. 1,4% auf Hexachlorbenzol. Diese Verbindungen waren bei der Pyrolyse ohne Flugasche nicht nachweisbar.



1, 2, 3: Dichlorbenzole
3, 4, 5: Trichlorbenzole
8, 9: Tetrachlorbenzole
7: Hexachlorbutadien
10, 11: Hexachlorcyclohexane
12: Pentachlorbutadien
13: Pentachlorbiphenyle

Abb. 17: Totalionenchromatogramm eines Aktivkohleextrakts des Versuchs PCA-20

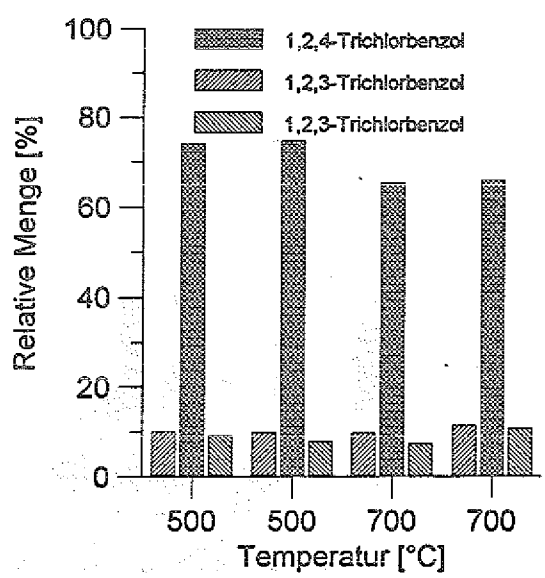


Abb. 18: Bildung von Trichlorbenzolen in Abhängigkeit von der Temperatur.

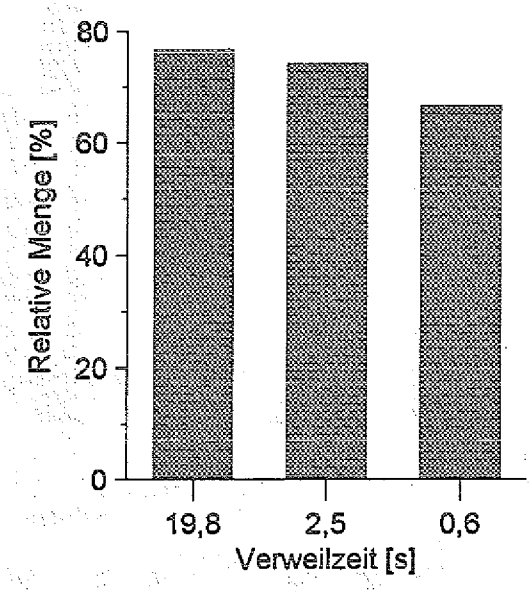


Abb. 19: Bildung von 1,2,4-Trichlorbenzol in Abhängigkeit von der Verweilzeit.

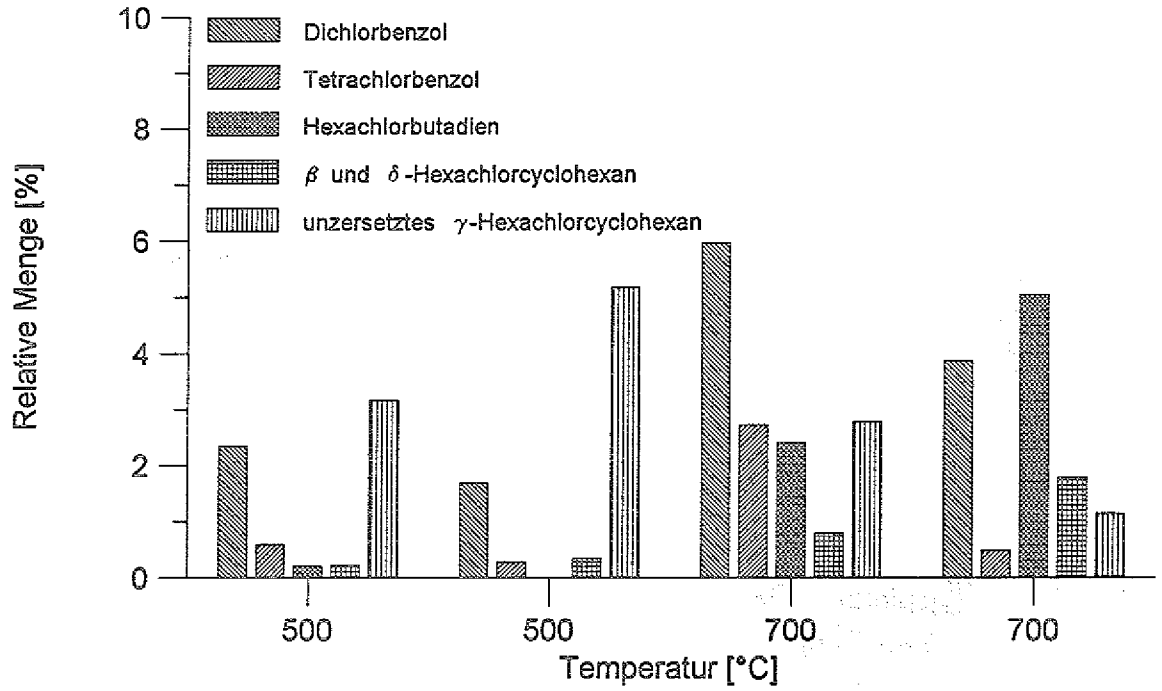


Abb. 20: Relative Menge der Nebenprodukte bei der Pyrolyse von γ-Hexachlorcyclohexan in Abhängigkeit von der Temperatur

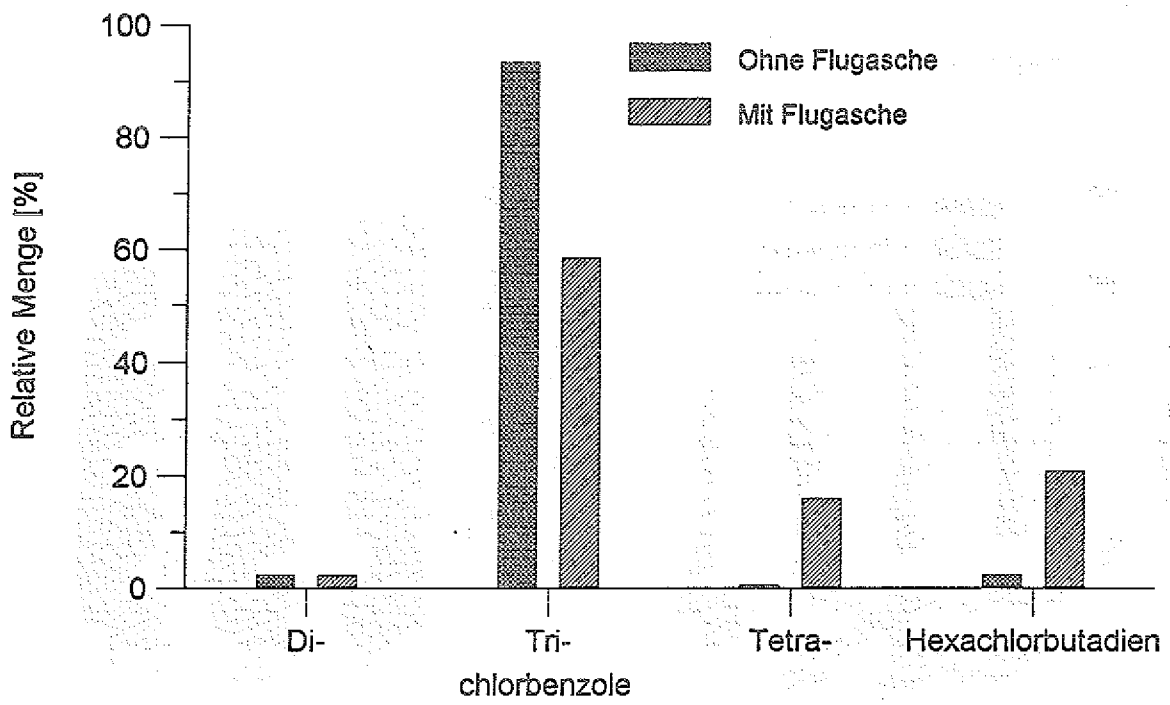


Abb. 21: Bildung von Chlorbenzolen bei der Pyrolyse von γ-Hexachlorcyclohexan mit und ohne Flugaschezusatz

Bei den Pyrolysen von Hexachlorcyclohexan wurde, bezogen auf Kohlenstoff, eine durchschnittliche Wiederfindungsrate von 87% erzielt. Die Wiederfindungsrate bezogen auf Chlor lag in der gleichen Größenordnung. Die nachgewiesene Chlorid-

menge entspricht bei allen Versuchen innerhalb der Fehlergrenzen der Menge an Chlorwasserstoff, die bei der Bildung der chlorierten Benzole und Hexachlorbutadien entsteht.

Die Verbrennung von γ-Hexachlorcyclohexan verlief bei Temperaturen ab 700°C, unabhängig von der Verweilzeit, nahezu quantitativ. Der relative Anteil an unverbrannten, niedermolekularen organischen Verbindungen war kleiner als 10 ppm. Dabei handelt es sich um 1,2,4-Trichlorbenzol oder unverbranntes Ausgangsmaterial. Bei einer Verweilzeit von 2,5 s und einer Verbrennungstemperatur von 700°C bildete sich Ruß mit einem relativen Anteil von ca. 1,5%. Durch eine Erhöhung der Temperatur auf 900°C verringerte sich der Rußanteil auf ca. 1%. Durch eine kürzere Verweilzeit von 0,6 s wird die Rußbildung gänzlich unterdrückt. Die nachgewiesenen Mengen Kohlendioxid und Kohlenmonoxid sind bei Verbrennungstemperaturen von 700 und 900°C innerhalb des Meßfehlers gleich und betragen ca. 75% bzw. 25%. Auffällig ist der hohe Anteil des gebildeten Kohlenmonoxids.

Bei einer Verbrennungstemperatur von 500°C und einer Verweilzeit von 2,5 s trat keine nennenswerte Verbrennung auf. Unter diesen Bedingungen betrug der Anteil von unverbrannten Organika etwa 75%. Es handelte sich dabei um dieselben Verbindungen, wie sie bei der Pyrolyse auftreten.

Durch den Zusatz von Flugasche wurde der Anteil des verbrannten Kohlenstoffs verringert. Bei einer Temperatur von 700°C und einer Verweilzeit von 2,5 s ergab sich für die Summe der relativen Anteile von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid ca. 75%. Die Kohlenmonoxidmenge war dabei etwa doppelt so groß wie die Kohlendioxidmenge. Außerdem wurde Pentachlorbenzol und Hexachlorbenzol gebildet. Die Produktverteilung der organischen Verbindungen bei der Verbrennung in Gegenwart von Flugstaub ist in Abbildung 22 graphisch dargestellt.

Die Wiederfindungsraten bei den Verbrennungsversuchen von Hexachlorcyclohexan lagen sowohl auf Kohlenstoff als auch auf Chlor bezogen meistens im Bereich von 80 bis 90%. Eine Ausnahme ist der Versuch VCA-133 wo, bezogen auf die eingesetzte Kohlenstoffmenge, nur eine Wiederfindungsrate von ca. 33% erzielt wurde.

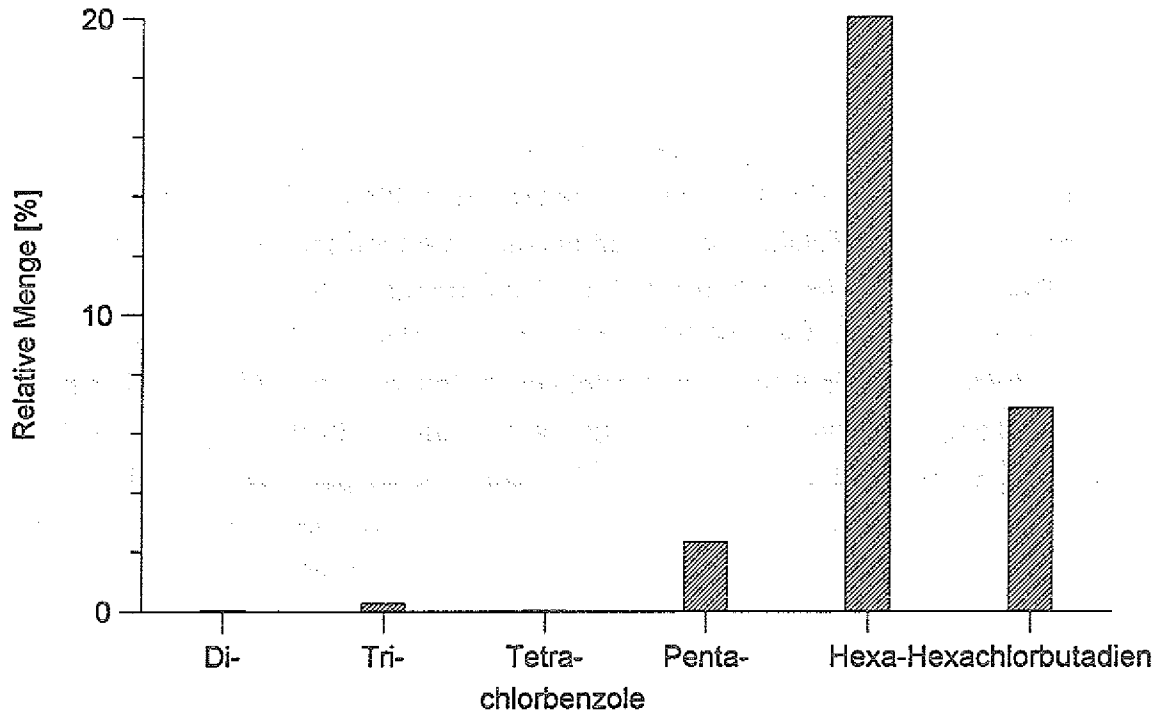


Abb. 22: Produktverteilung bei der Verbrennung von γ-Hexachlorcyclohexan mit und ohne Flugaschezusatz

6.1.3 Pyrolyse und Verbrennung von Hexachlorbenzol

Von den untersuchten Modellsubstanzen weist Hexachlorbenzol sowohl bei der Pyrolyse als auch bei der Verbrennung die größte Beständigkeit auf.

Bei der Pyrolyse wurde die höchste Zersetzungsrate mit 0,5% bei einer Temperatur von 500°C und einer Verweilzeit von 19,8 s gefunden. Bei kürzeren Verweilzeiten steigt die Menge des untersetzten Hexachlorbenzols erwartungsgemäß an. Bei einer Temperaturerhöhung wurde unerwarteterweise keine Zunahme, sondern eine Abnahme der Zersetzungsrate beobachtet. Die Zersetzungsprodukte wurden als Pentachlorbenzol und Dekachlorbiphenyl identifiziert. Die relativen Anteile dieser Verbindungen sind in Abb. 24 und 23 dargestellt. Chlorwasserstoff oder Chlor konnten bei der Pyrolyse von Hexachlorbenzol nicht nachgewiesen werden.

Eine wesentlich größere Menge an Pentachlorbenzol und Dekachlorbiphenyl wurde bei der Pyrolyse von Hexachlorbenzol in Gegenwart von Flugasche gebildet. Zusätzlich waren in geringen Spuren Tetrachlorbenzole nachweisbar. Ein Vergleich der gebildeten Produkte bei der Pyrolyse mit und ohne Flugasche zeigt Abbildung 25.

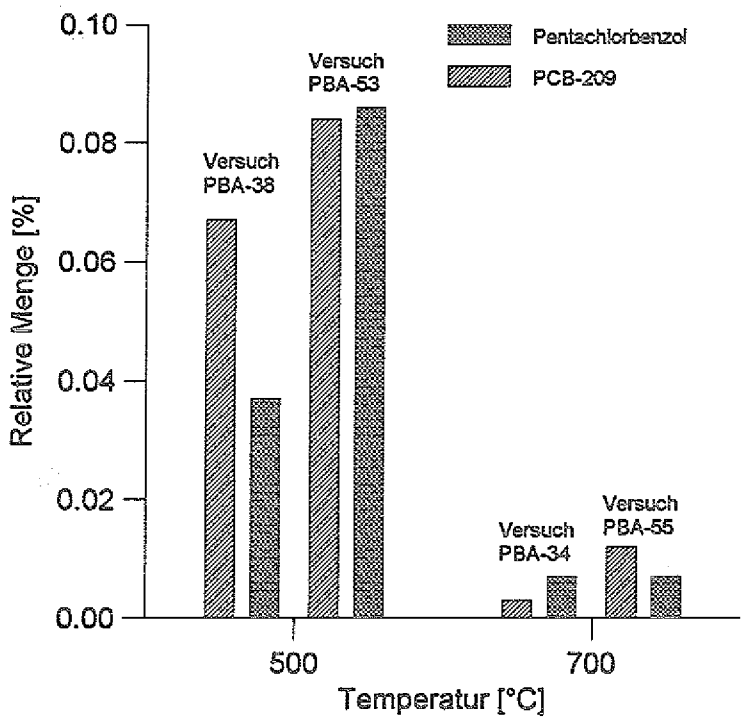


Abb. 23: Bildung von Pentachlorbenzol und PCB 209 in Abhängigkeit von der Temperatur.

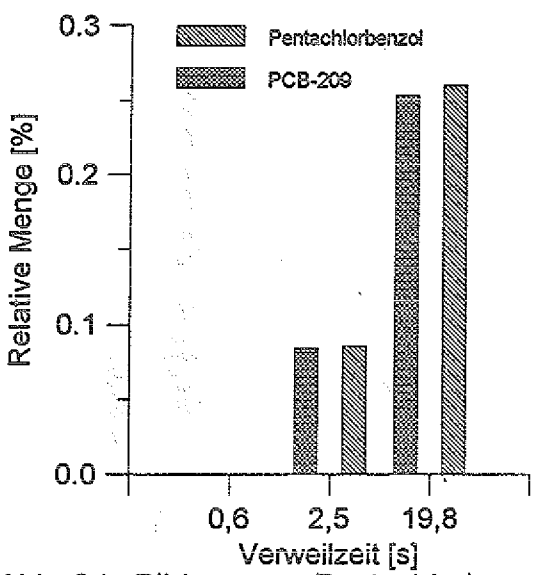


Abb. 24: Bildung von Pentachlorbenzol und PCB 209 in Abhängigkeit von der Verweilzeit.

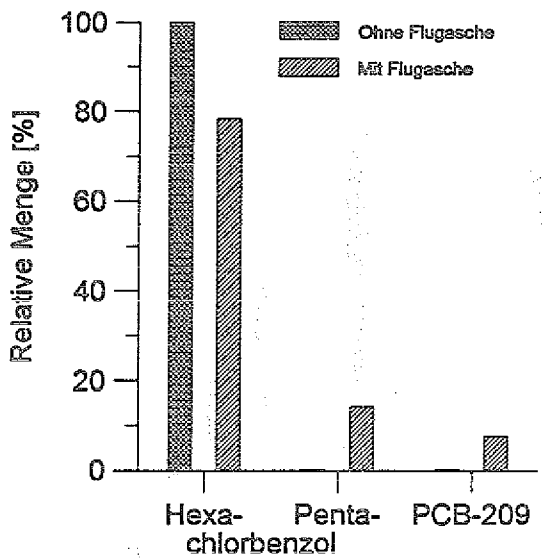


Abb. 25: Pyrolyse von Hexachlorbenzol mit und ohne Zusatz von Flugasche

Bei der Verbrennung konnten neben Kohlendioxid und Kohlenmonoxid noch Chlorwasserstoff und die schon bei der Pyrolyse aufgetretenen Substanzen PCB-209 und Pentachlorbenzol als Zersetzungsprodukte identifiziert werden. Die relativen Mengen von unverbranntem Hexachlorbenzol, Kohlendioxid und Kohlenmonoxid in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Sauerstoffgehalt bei einer Verweilzeit von 2,5 s sind in Abb. 26 dargestellt. In Luft wurde Hexachlorbenzol nur unvollständig verbrannt. Selbst bei einer Temperatur von 900°C waren noch ca. 33% der Ausgangssubstanz nachweisbar. Erst in reinem Sauerstoff bei 900°C wurde Hexachlorbenzol zu über 99% verbrannt.

Der Anteil von CO war mit ca. 1,5% kleiner als die entstandene CO_2-Menge. Im Gegensatz dazu ergab die Verbrennung mit Luft immer eine deutliche höhere CO-Menge im Vergleich zur CO_2-Menge.

Die relative Menge CO_2 und CO steigt erwartungsgemäß mit der Verweilzeit an. Bei Gasflüssen kleiner als 400 l/h zeigte das Temperaturprofil oberhalb von 500°C große Schwankungen. Aus diesem Grund waren Versuche mit einer längeren Verweilzeit wie 2,5 s nicht möglich.

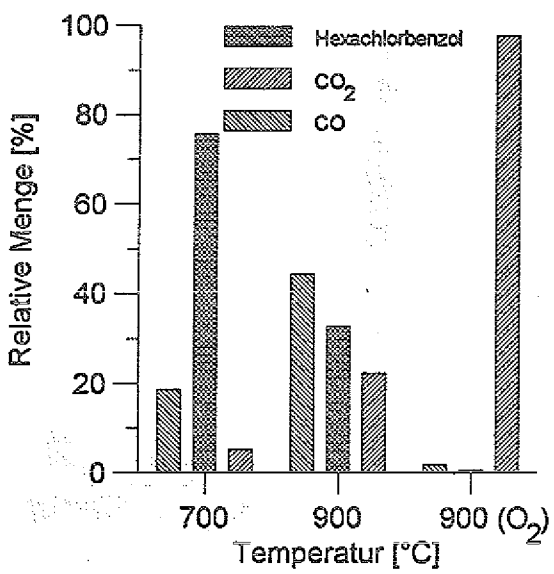


Abb. 26: Verbrennungsprodukte von Hexachlorbenzol in Abhängigkeit von der Temperatur und der Atmosphäre.

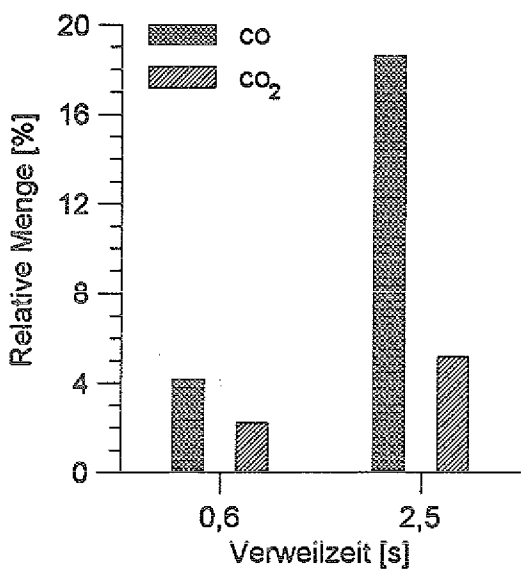


Abb. 27: Abhängigkeit der CO_2- und CO-Entwicklung von der Verweilzeit bei einer Verbrennungstemperatur von 700°C.

Bei der Verbrennung von Hexachlorbenzol wurde eine größere Menge PCB-209 als bei den Pyrolyseversuchen gefunden. Der Pentachlorbenzolanteil verringerte sich auf unter 0,01%.

Die Verbrennung von Hexachlorbenzol in Gegenwart von Flugasche führte zu einer Produktverteilung, die sich wesentlich von der Verbrennung von reinem Hexachlorbenzol unterschied. Der Kohlenmonoxid- und Kohlendioxidanteil stieg durch den Zusatz von Flugasche leicht an. Es wurde mehr Dekachlorbiphenyl und Pentachlorbenzol gebildet, wobei der Anstieg der Bildungsrate von PCB-209 wesentlich größer war. Darüber hinaus konnte eine relativ große Menge Hexachlorbutadien mit einem prozentualen Anteil von ca. 14% nachgewiesen werden (Abb. 28).

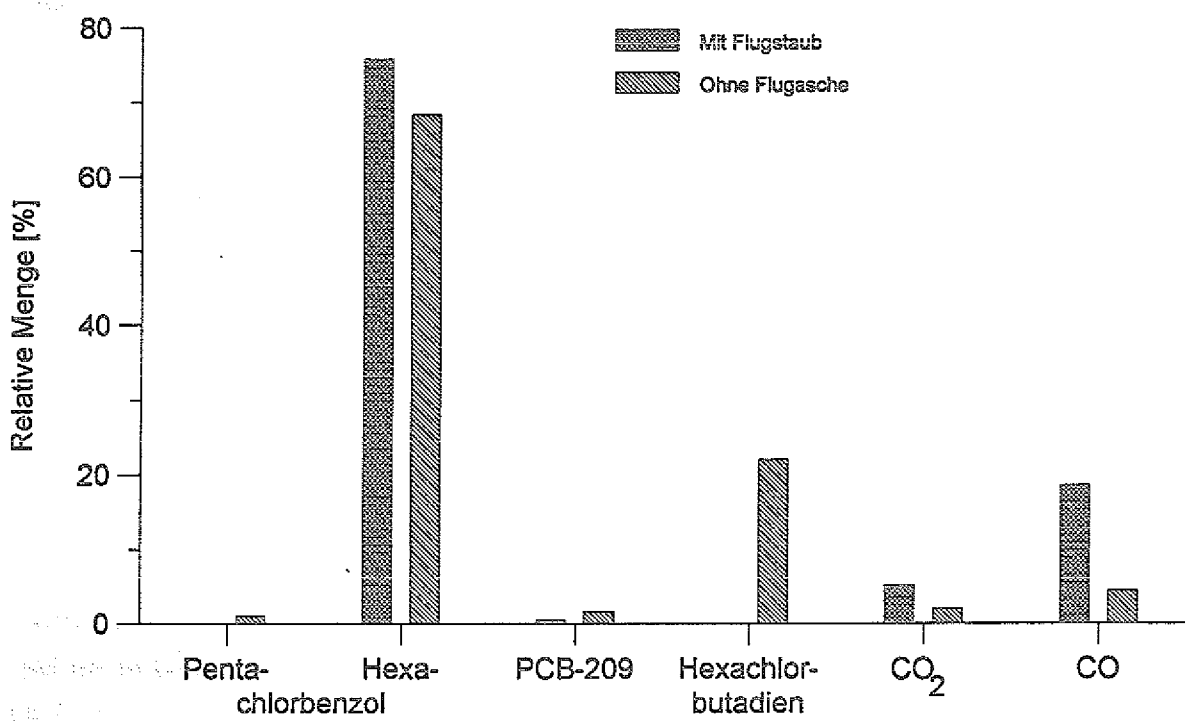


Abb. 28: Verbrennung von Hexachlorbenzol mit und ohne Zusatz von Flugasche

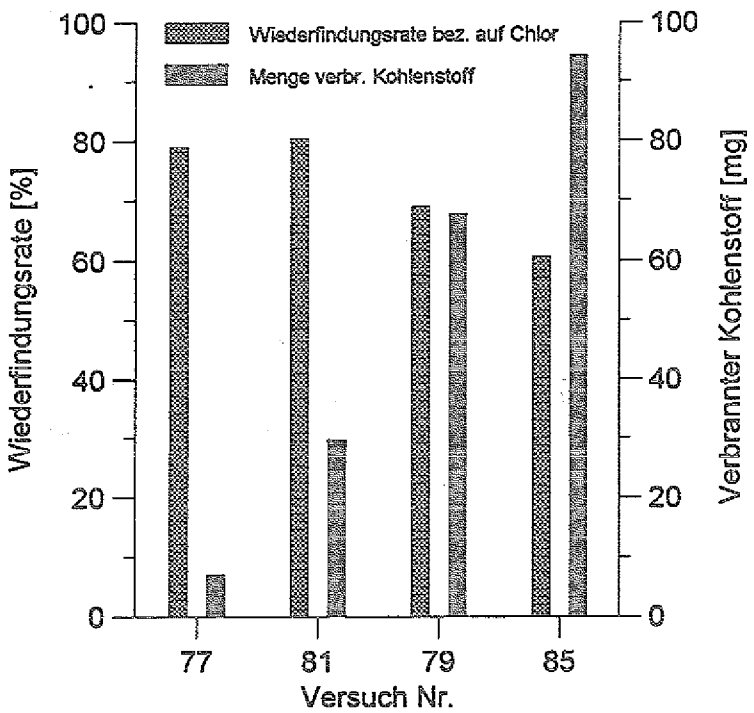


Abb. 29: Wiederfindungsrate von Chlor im Vergleich zur verbrannten Kohlenstoffmenge

Die Wiederfindungsrate, bezogen auf den eingesetzten Kohlenstoff, lag bei der Pyrolyse im Bereich von 77 bis 93%. Bei der Verbrennung von Hexachlorbenzol wurden, bezogen auf den Kohlenstoff, ähnliche Wiederfindungsraten erzielt. Bezieht man die Wiederfindungsrate aber auf Chlor, so fällt diese bei steigendem Ausbrand von ca. 80 % auf 60 % ab (Abb. 29).

6.1.4 Pyrolyse und Verbrennung von Hexachlorophen

Hexachlorophen reagiert bei der Pyrolyse vorwiegend zu 1,2,4-Trichlorphenol, zwei Trichlorkresolen und Ruß. Auf Grund der Fragmentierungsmuster im Massenspektrum handelt es sich bei den Trichlorkresolen sehr wahrscheinlich um 3,4,6-Trichlor-o-kresol und 3,4,5-Trichlor-o-kresol. Da Trichlorkresole als Standard nicht zur Verfügung standen, kann dies jedoch nicht mit letzter Sicherheit geklärt werden. Die Abbildung 30 zeigt ein Totalionenchromatogramm des Extraktes PPA-102.

Der gaschromatographische Nachweis von underivatisierten Chlorphenolen lieferte nur unbefriedigende Ergebnisse. Es treten extreme Peakverbreiterungen auf und die polare Hydroxygruppe greift die stationäre Phase der Säule an. Dies reduziert auf Dauer die Trennleistung der Säule.

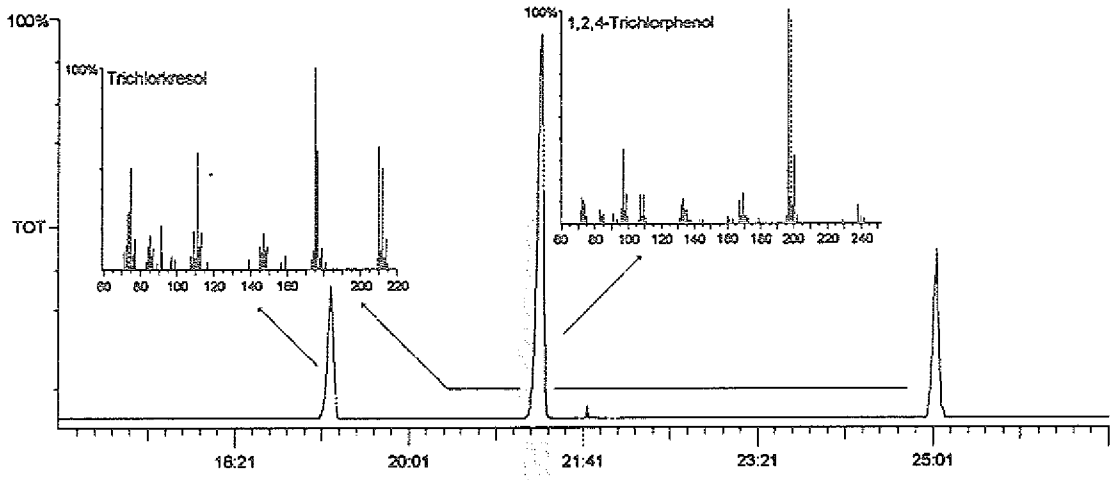


Abb. 30: Totalionenchromatogramm des Extraktes PPA-102 sowie die zugehörigen Massenspektren.

Die Massenspektren in Abbildung 30 zeigen daher nicht das Fragmentierungsmuster der Chlorphenole, sondern das der entsprechenden Essigsäureester. Die Derivatisierung zu den Essigsäureestern hatte sich gegenüber der Überführung in Pentafluorbenzosäureester oder in Methylether als die vorteilhaftere Methode erwiesen. Die Pentafluorbenzosäureester weisen zwar insbesonders bei den niedrig chlorierten Phenolen eine höhere Empfindlichkeit auf, aber die Reproduzierbarkeit ist sehr schlecht. Dies ist darauf zurückzuführen, daß mit zunehmenden Chlorierungsgrad die Geschwindigkeit der Verseifungsreaktion ansteigt. Bei den Methylethern verläuft die Umsetzung mit Diazomethan so langsam, daß bei einer Reaktionszeit von einer Stunde immer noch Spuren underivatisierte Chlorphenole nachweisbar waren. Darüber hinaus wurde eine Abnahme der Säuleneffizienz festgestellt, die auf eine Zerstörung der Säulenbelegung hinweist. Dies ist vermutlich nicht auf die geringen Spuren underivatisierter Chlorphenole sondern auf die Reaktionsprodukte des überschüssigen Diazomethans zurückzuführen.

Die relativen Mengen der Hauptprodukte, die von der Temperatur und der Verweilzeit abhängen, sind in den Abbildungen 32 und 33 dargestellt. Die Zusammensetzung des entstandenen Rußes ist in Tabelle 18 angegeben. Die Rußmenge steigt sowohl bei einer Temperaturerhöhung als auch bei einer Verlängerung der Verweilzeit (siehe Abb. 31). Bei einer Temperatur von 700°C und einer Verweilzeit von 2,5 s ist der Zerfall in Chlorphenole nur noch eine Nebenreaktion. Die Rußmenge wächst auf einen relativen Anteil von ca. 98% an (Abb. 32). Der Hauptanteil des Rußes kondensiert schon im Verbindungsstück zwischen Ofenausgang und Filter. Da der Ruß sehr fest an den Wänden haftete, wurde die Rußmenge durch Rückwägen des Verbindungsrohrs bestimmt. Dazu mußte dieses Glasrohr mit

acetongetränktem Zellstoff vom Ruß gereinigt werden. Dieser so erhaltene Ruß war jedoch mit Zellstoffasern durchsetzt, so daß eine Elementaranlyse nicht sinnvoll war.

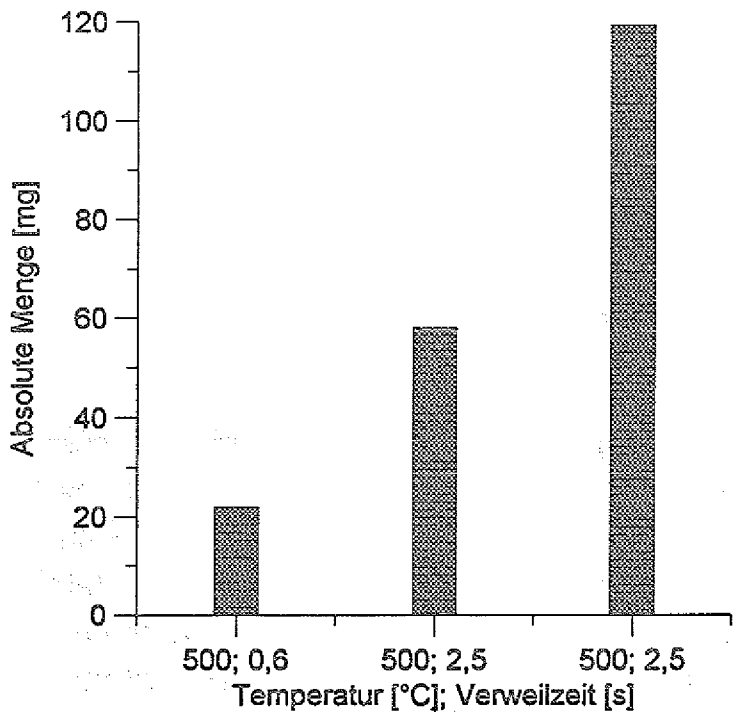


Abb. 31: Abhängigkeit der Rußbildung von der Temperatur und Verweilzeit

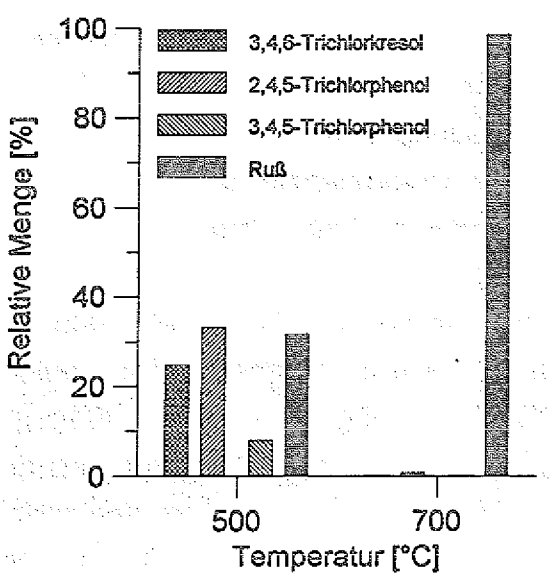


Abb. 32: Hauptprodukte der Pyrolyse von Hexachlorophen in Abhängigkeit von der Temperatur

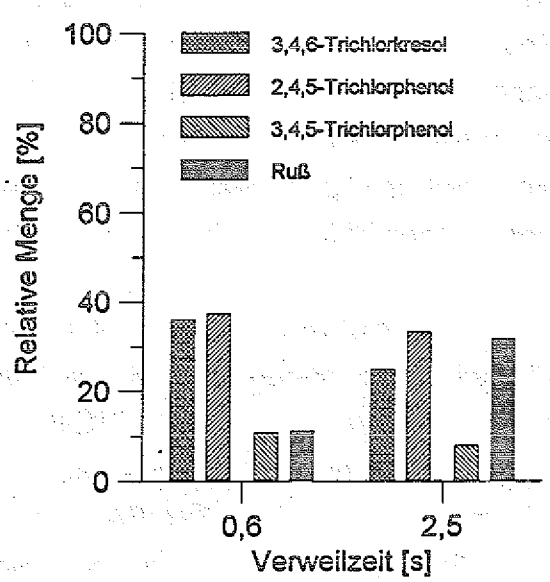


Abb. 33: Hauptprodukte der Pyrolyse von Hexachlorophen in Abhängigkeit von der Verweilzeit

Für die Elementaranalyse wurde der an den Filterwänden kondensierte Ruß verwendet, der mit einem Gummiwischer von den Glaswänden abgeschabt wurde.

Der Zusatz von Flugasche begünstigt die Bildung von Ruß ebenfalls. Wie bei der Pyrolyse von reinem Hexachlorophen kondensierte der Ruß zum größten Teil in dem Verbindungsstück zwischen Filter und Ofenausgang. Die an den Glaswänden des Filters abgeschiedene Rußmenge war für die Elementaranalyse nicht ausreichend. In der Produktverteilung entspricht die Pyrolyse bei 500°C in Gegenwart von Flugasche in etwa der Pyrolyse von reinem Hexachlorophen bei 700°C.

Desweiteren wurden bei der Pyrolyse von Hexachlorophen 1,2-Dichlorphenol, 1,3-Dichlorphenol, 1,4-Dichlorphenol, 2,3,4-Trichlorphenol, 1,2,3,4-Tetrachlorphenol, Trichlor-1,1´-biphenyl, Methylbiphenyl und Dimethylbiphenyl als Nebenprodukte identifiziert. Von diesen Verbindungen waren jedoch nur 2,3,4-Trichlorphenol und 1,2,3,4-Trichlorphenol in solchen Konzentrationen entstanden, daß sie mittels GC-FID bzw. GC-ECD quantitativ meßbar. Auch im Totalionenchromatogramm ließen sich die übrigen Nebenprodukte nur durch wiederholte elektronische Filterung nachweisen, so daß auch hier keine Quantifizierung möglich war.

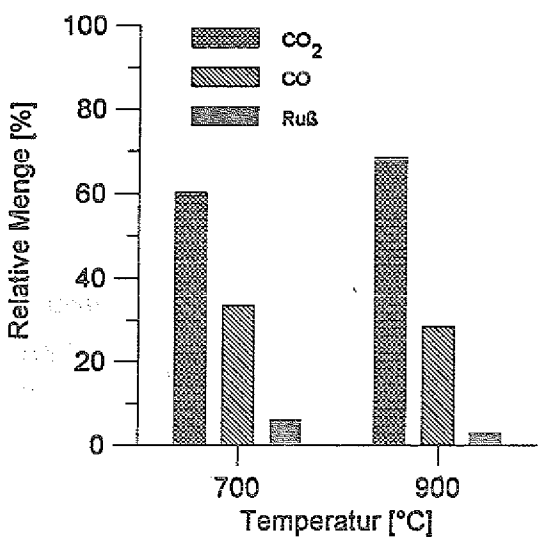


Abb. 34: Hauptprodukte der Verbrennung von Hexachlorophen in Abhängigkeit von der Temperatur

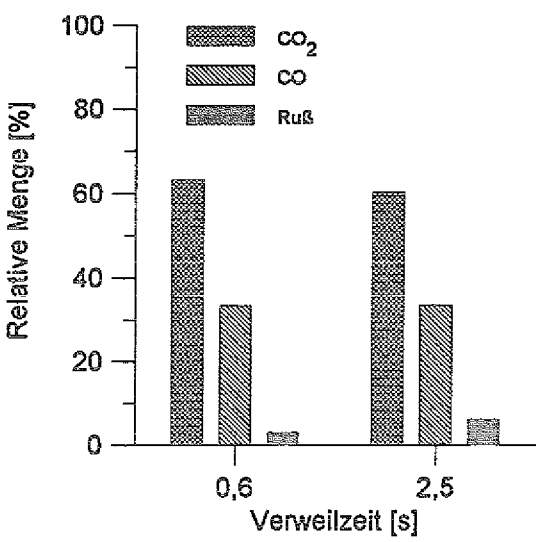


Abb. 35: Hauptprodukte der Verbrennung von Hexachlorophen in Abhängigkeit von der Verweilzeit

Wenn man die Nachweisgrenzen des Massenspektrometers, des FID und des ECD betrachtet, kann man jedoch annehmen, daß die gebildeten Mengen kleiner als 100 pg waren. Dies würde einer Bildungsrate von ca. 1 ppb entsprechen.

Bei der Verbrennung von Hexachlorophen wird über 90% des Kohlenstoffs zu Kohlenmono- und -dioxid oxydiert. Als zusätzliches Hauptprodukt erhält man Ruß mit einer relativen Menge zwischen 3 und 7%. Die bei der Pyrolyse gebildeten Chlorphenolderivate sind nur noch Nebenprodukte mit einem Anteil unter 0,2%. Die relative Mengen der Hauptprodukte sind in den Abbildung 34 und 35 dargestellt.

Wie bei der Verbrennung von Hexachlorcyclohexan wird bei der Verbrennung von Hexachlorophen mit ca. 30% ein hoher Anteil des Kohlenstoffs lediglich zu Kohlenmonoxid verbrannt. Die Bildung von Ruß nimmt bei höheren Temperaturen und einer Verkürzung der Verweilzeit ab. Der bei der Verbrennung gebildete Ruß scheidet sich nicht so stark im Verbindungsrohr zwischen Ofen und Filter ab, weil die Haftung an den Glaswänden geringer ist als beim pyrolytisch gebildeten Ruß. Die Rußmenge bei der Verbrennung ist kleiner als bei der Pyrolyse. Wegen der kleinen Gewichtsdifferenz war die Rückwägung des Verbindungsrohres mit einem zu großen Fehler behaftet. Daher wurde diese Rußmenge in den Ergebnissen nicht berücksichtigt.

Bei der Verbrennung wird durch den Zusatz von Flugasche die Oxidation des Kohlenstoffs gefördert. Bei 700°C und einer Verweilzeit von 2,5 s reduzierte sich der Rußanteil von 6,2 % auf 0,3 %. Die isolierte Rußmenge von 0,7 mg war jedoch zu gering für eine Elementaranalyse. Während die Gesamtmenge des verbrannten Kohlenstoffs durch den Zusatz von Flugasche anstieg, verringerte sich der Anteil von Kohlendioxid auf ca. 38% und es wurde bevorzugt Kohlenmonoxid mit einem Anteil von ca. 62 % gebildet.

Sowohl bei der Verbrennung als auch bei der Pyrolyse von Hexachlorophen wurden Wiederfindungsraten von 70% bis 96% erreicht. Im Versuch PPA-134 konnten die Wiederfindungsraten nicht bestimmt werden, weil die Zusammensetzung des Hauptprodukts Ruß nicht ermittelt werden konnte.

6.2. Mikropyrolyse

Die Mikropyrolyse-GC-MS-Kopplung erlaubt die Bestimmung von Pyrolyseprodukten, die primär aus der Ursprungssubstanz abgespalten werden. Bei den hohen Temperaturen der Platinfolie verdampfen die entstehenden Produkte sofort. In dem im Vergleich zur Platinfolie kühleren Gasstrom werden die verdampften Substanzen verdünnt und aus der Pyrolysekammer abtransportiert.

Die Mikropyrolyse der Modellsubstanzen war nur eingeschränkt möglich. Aufgrund der vorgegebenen Kammertemperatur von 150°C verdampften die Modellsubstanzen zum größten Teil, bevor die Pyrolyse gestartet werden konnte. Abbildung 36 zeigt den zeitlichen Verlauf des Austrags von γ-Hexachlorcyclohexan bei 150°C Kammertemperatur und einem Gasfluß von ca. 20 ml/s. Da die Pyrolysekammer ca. 5 min gespült werden muß, damit eine sauerstoffreie Atmosphäre vorliegt, sind schon über 70 % der vorgelegten Substanz verdampft (Abb 36).

Sequentielle Pyrolysen zur Bestimmung der Pyrolysegeschwindigkeit waren wegen dieser hohen Verdampfungsrate nicht durchführbar. Die Mikropyrolyse mit der Modellsubstanz Hexachlorethan war auf Grund des hohen Dampfdrucks dieser Verbindung ebenfalls nicht möglich.

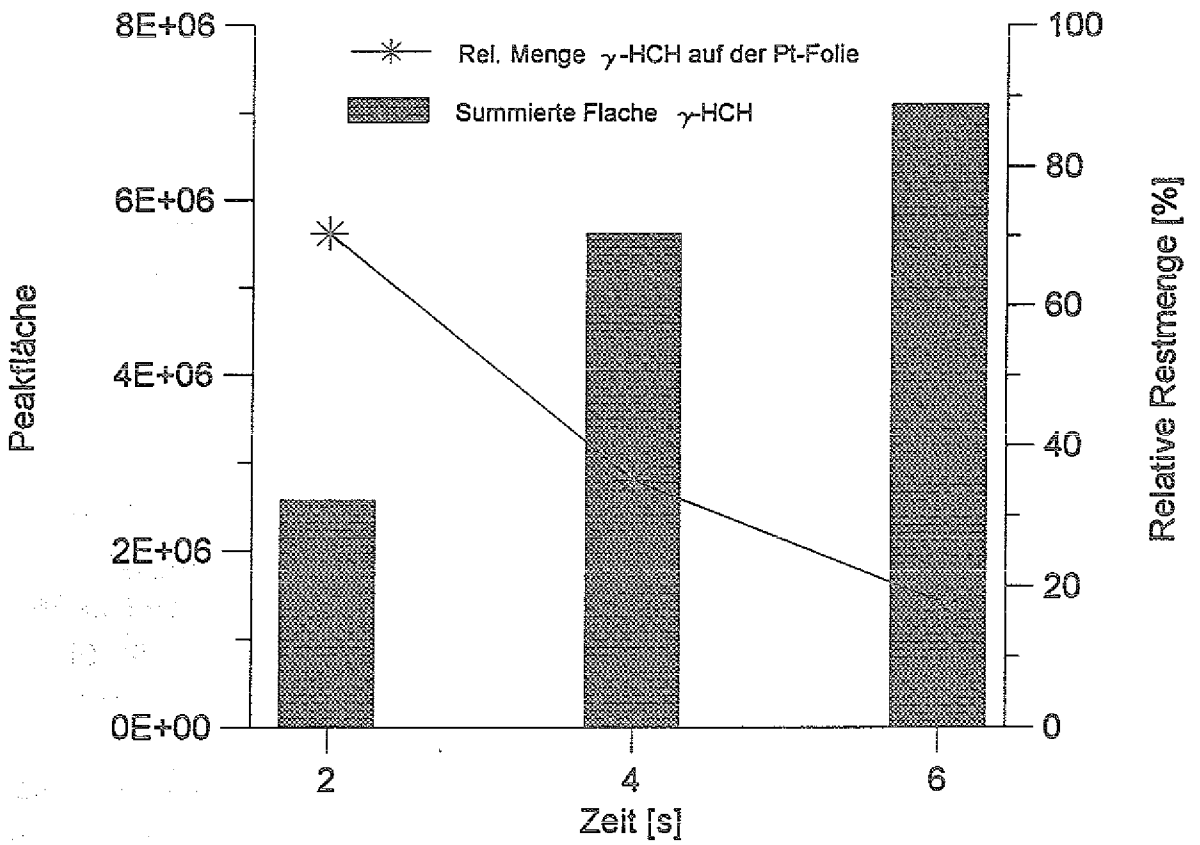


Abb. 36: Verdampfung von γ-Hexachlorcyclohexan in Abhängigkeit von der Kammerspülzeit

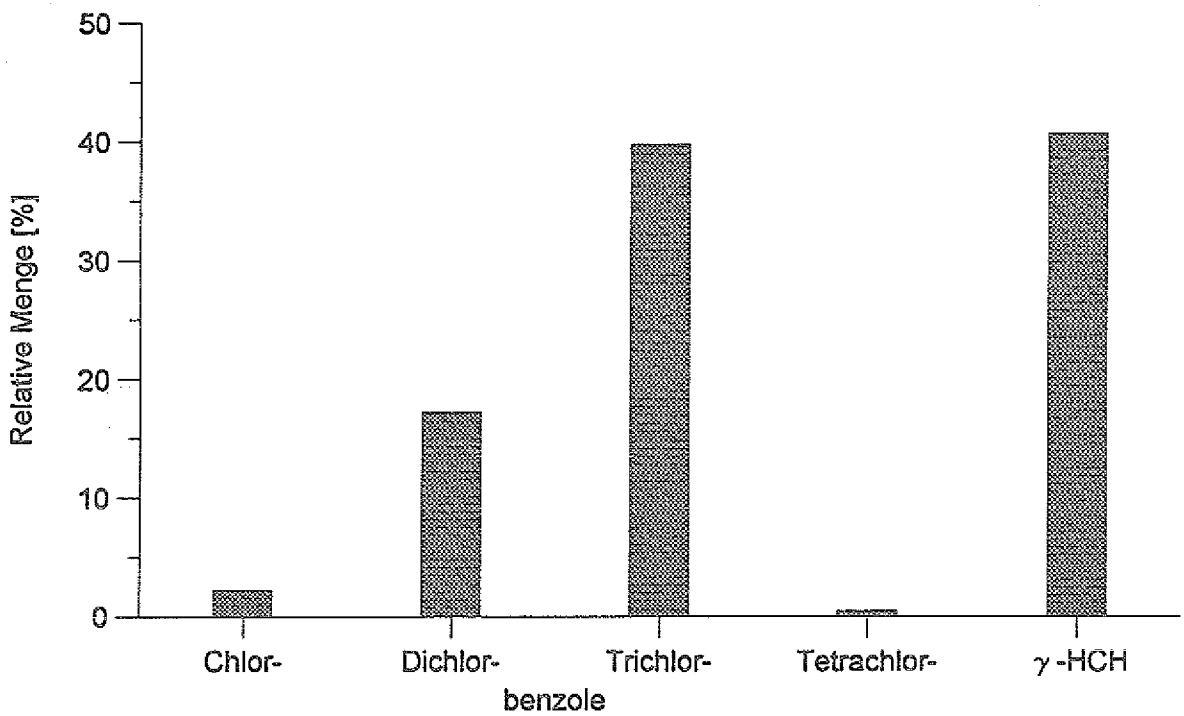


Abb. 37: Mikropyrolyse von γ-Hexachlorcyclohexan bei 650°C

Die Mikropyrolyse von Hexachlorcyclohexan bei 650°C und einer Dauer von 2000 ms führte, wie bei den Versuchen im Labormaßstab, zu drei Trichlorbenzolisomeren: 1,2,3-, 1,2,4- und 1,3,5-Trichlorbenzol. Darüber hinaus konnten auch noch Dichlor- und Tetrachlorbenzole identifiziert werden. Die Abbildung 37 zeigt die prozentualen Anteile der entstandenen Reaktionsprodukte.

Bei reinem Hexachlorbenzol führte die Mikropyrolyse bei 715°C nicht zur Zersetzung, sondern es war nur unverändertes Ausgangsmaterial nachweisbar. Führt man die Pyrolyse in Gegenwart von Braunkohlekoks durch, so werden geringe Mengen Pentachlorbenzol, Tetrachlorbenzol und Trichlorbenzol gebildet /114/. Die Bildungsrate dieser Verbindungen verringert sich mit steigendem Wasserstoffgehalt.

Das bei der Pyrolyse von Hexachlorophen erwartete 1-Hydroxy-2,4,1´,2´,4´-pentachlordibenzooxin sowie polychlorierte Dibenzodioxine und -furane konnten nicht nachgewiesen werden. Dafür bildeten sich 2,4,5-Trichlorphenol und 3,4,6-Trichlor-o-kresol in etwa gleichen Mengen.

6.3 Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit bei der Mikropyrolyse von Ionenaustauscherharzen

Im Gegensatz zu den flüchtigen Modellsubstanzen ermöglicht die sequentielle Pyrolyse bei nicht flüchtigen Verbindungen /115/ die Bestimmung der Zersetzungsgeschwindigkeit. Dazu wird die Substanz wiederholt für eine kurze Zeit (200 ms) pyrolysiert. Die notwendige Anzahl der Pyrolysen bis zur vollständigen Zersetzung wird durch die Temperatur und die Pyrolysedauer bestimmt.

Für eine postulierte Pyrolysereaktion 1. Ordnung ergibt sich die Geschwindigkeitskonstante k aus der folgenden Gleichung:

$$-\ln(1-\sum_{1}^{n} A_{x,n} / \sum_{1}^{n=m} A_{x,n}) = k \cdot t \qquad \{2\}$$

$A_{x,n}$ = Fläche A der Komponente x bei der n-ten sequentiellen Pyrolyse
m = Nummer der letzten sequentiellen Pyrolyse
k = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
t = Zeit

Im Rahmen von Untersuchungen zur mikropyrolytischen Zersetzung der Ionenaustauscherharze Lewatit M500MB und S100 wurden kinetische Berechnungen durchgeführt /116/. Für die Zersetzungsprodukte Styrol und p-Methylstyrol bei der Pyrolyse des Anionenaustauschers M500MB sowie für Styrol und Ethylbenzol bei der Pyrolyse des Kationenaustauschers S100 wurden die Geschwindigkeitskonstanten bei 570, 600 und 630°C bestimmt. Aus bei verschiedenen Reaktionstemperaturen ermittelten Geschwindigkeitskonstanten kann mit Hilfe des "Arrheniusschen Gesetzes" die Aktivierungsenergie bestimmt werden. Die Ergebnisse der kinetischen Berechnungen sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 4: Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsenergien, berechnet aus den Ergebnissen der sequentiellen Pyrolyse

T [°C]	k [s^{-1}]			
	S100		M500MB	
	Styrol	Ethylbenzol	Styrol	p-Methylstyrol
570	1,7	1,7	2,3	2,2
600	2,4	2,3	3,1	3,2
630	3,5	2,9	4,1	4,3
Ea [kJ/mol]	64	48	47	53

6.4 Radikalische Zersetzung durch Peroxide oder ionisierende Strahlung

Die qualitativen Analysenergebnisse sind im Anhang D Tabelle 19 bis 22 aufgelistet. In fast allen Proben konnte eine Kontamination durch Hexachlorcyclohexan und Hexachlorbenzol nachgewiesen werden. Die Ursache hierfür war eine Verunreinigung der gesamten Glove Box, in der die Probenaufarbeitung durchgeführt wurde, durch diese Substanzen.

Hexachlorethan lag nach der Behandlung mit Peroxiden nahezu unzersetzt vor. Die Reaktion von Hexachlorethan mit Nickelperoxid führt zu geringen Mengen Hexachlorbutadien. Bei der Bestrahlung mit einer Dosis von $5 \cdot 10^{-4}$ Gy wurde außer Hexachlorbutadien noch Hexachlorpropen und Pentachlorethan nachgewiesen. Die geringere Bestrahlungsdosis von $5 \cdot 10^{-5}$ Gy führte nicht zu diesen Produkten. Der Nachweis von Tetrachlorkohlenstoff und Tetrachlorethen war nicht möglich, da diese Substanzen im Gaschromatogram vom Lösungsmittelpeak überlagert werden.

Der oxidative Abbau von Hexachlorcyclohexan ergibt unabhängig vom eingesetzen Peroxid eine Vielzahl chlorierter Benzole und Phenole. Die Hauptprodukt sind Trichlorbenzole, wobei das 1,2,4-Trichlorbenzolisomer wie schon bei der Verbrennung die größte Bildungsrate aufweist. In Gegenwart von Nickelperoxid werden darüber hinaus geringe Spuren Hexachlorbutadien und polychlorierte Biphenyle gebildet. Durch Einwirkung von γ-Strahlung in Gegenwart von Wasser werden annähernd identische Abbauprodukte gebildet. In Abwesenheit von Wasser können keine Chlorphenole nachgewiesen werden. Die Bildung von polychlorierten Biphenylen konnte bei den Bestrahlungsversuchen nicht nachgewiesen werden.

Hexachlorbenzol ist gegenüber Peroxiden nahezu inert. Lediglich bei der Oxidation mit Nickelperoxid konnten geringe Spuren Pentachlorbenzol nachgewiesen werden. Bei den ebenfalls nachgewiesenen Trichlorbenzolen handelt es sich vermutlich um Kontaminationen, weil Tetrachlorbenzole, Zwischenprodukte auf dem Bildungsweg für Trichlorbenzole, nicht gefunden wurden. In den Bestrahlungsversuchen verhielt sich Hexachlorbenzol inert.

Die Modellsubstanz Hexachlorophen wird durch die Oxidation mit Peroxiden vorwiegend zu Trichlorphenolen gespalten. In geringen Spuren konnten auch Dichlor- und Tetrachlorphenole identifziert werden. Bei den bestrahlten Proben hingegen wurde nur in einem Versuch in geringen Mengen Trichlorphenole nachgewiesen. Ein Zersetzungprodukt des Hexachlorophens, daß sowohl bei

oxidativen als auch bei strahlenchemischen Abbau auftrat, konnte nicht identifziert werden. Das Massenspektrum dieser Verbindung hat den Basispeak 253 und weißt ein typisches Chlorisotopenmuster auf.

7 Diskussion

7.1 Pyrolyse von Hexachlorethan

Über die Pyrolyse von Hexachlorethan liegen umfangreiche Untersuchungen vor. Die im Versuch PEK-136 erzielten absoluten Mengen an Tetrachlorkohlenstoff und Tetrachlorethen, bestimmt durch die off-line-Massenspektrometrie, stimmen mit den in der Literatur beschriebenen Ergebnissen überein. Daher wurde nur ein weiterer Versuch mit Zusatz von Flugasche durchgeführt, um den Einfluß der verschiedenen Metalle in der Flugasche zu bestimmen. Die gebildeten relativen Mengen an Tetrachlorethen und Tetrachlorkohlenstoff sind mit und ohne Zusatz von Flugasche nahezu identisch. Um die off-line-Messung von Tetrachlorkohlenstoff und Tetrachlorethen vorzunehmen, wurde die Pyrolyse von Hexachlorethan ohne Aktivkohlefilter durchgeführt. Daher war eine Bestimmung anderer Reaktionsprodukte nicht möglich. Der Reaktionsmechanismus der Hexachlorethanpyrolyse wurde bereits in Kapitel 3.1 beschrieben.

7.2 Verbrennung von Hexachlorethan

Mit Tetrachlorkohlenstoff und Tetrachlorethen entstehen bei der unvollständigen Verbrennung die gleichen Produkte wie bei der Pyrolyse. Der verringerte Anteil Tetrachlorkohlenstoff im Vergleich zur Pyrolyse ist ein Hinweis dafür, daß das entstehende Trichlormethylradikal für die Verbrennung zugänglich ist. Bei der Pyrolyse entsteht aus dem Trichlormethylradikal Tetrachlorkohlenstoff (siehe Kapitel 2.2 Reaktion (32)). Der hohe Anteil von Tetrachlorethen zeigt die Stabilität dieser Substanz in Verbrennungsprozessen. Die großen Bildungsraten von Hexachlorbutadien und Hexachlorbenzol stimmen mit den Ergebnissen der Simulationsrechungen von Chang et al. überein /14/. Die Anreicherung dieser Verbindungen ist in der höheren thermischen Stabilität der konjugierten π-Systeme begründet. Der Anstieg der relativen Mengen von Hexachlorbutadien und Hexachlorbenzol durch die Zugabe von Flugasche ist auf folgende Ursache zurückzuführen. Die Metalle in der Flugasche sind in der Lage, die entstehenden Radikale zu stabilisieren. Damit wird die Radikalkonzentration erhöht. Diese Radikale di- bzw. trimerisieren zu größeren Molekülen. Aufgrund dieser Ergebnisse kann der folgende, vereinfachte Reaktionsmechanismus für die Verbrennung von Hexachlorethan postuliert werden:

Start: $C_2Cl_6 \rightarrow 2 \cdot CCl_3$ (40)

Verbrennung: $\cdot CCl_3 \rightarrow : CCl_2 + \cdot Cl$ (41)

$2 : CCl_2 + O_2 \rightarrow 2\ OCCl_2$ (42)

$OCCl_2 \rightarrow CO + 2 \cdot Cl$ (43)

$2\ CO + O_2 \rightarrow CO_2$ (44)

$2 \cdot Cl \rightarrow CL_2$ (45)

Alternativ zu den Reaktionen 38 und 39 kann auch der Sauerstoff vor der Abspaltung des Chlorradikals erfolgen. dadurch würde sich der Reaktionsablauf wie folgt ändern:

$2 \cdot CCl_3 + O_2 \rightarrow 2 \cdot OCCl_3$ (46)

$\cdot OCCl_3 \rightarrow OCCl_2 + Cl \cdot$ (47)

Die Bildung von Chlorkohlenwasserstoffen erfolgt nach dem gleichen Reaktionsmechanismus, der von Taylor et al. /18/ für die Verbrennung von Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff postuliert wurde (siehe Kapitel 2.1 Seite 10).

Da mit dem Massenspektrometer Kohlenmonoxid nicht bestimmt werden konnte, liegen hierfür keine Meßdaten vor. Betrachtet man die geringe Wiederfindungsrate für Kohlenstoff, so kann man davon ausgehen, daß eine größere Menge Kohlenmonoxid gebildet wurde. Die Gründe für die Bildung relativ großer Mengen Kohlenmonoxid trotz hoher Verbrennungstemperaturen und langen Verweilzeiten wird in Kapitel 7.4 bei der Verbrennung von γ-Hexachlorcyclohexan erläutert.

Auffällig ist die geringe Wiederfindungsrate bezogen auf Chlor bei einem hohen Ausbrand wie im Versuch VEA-127. Da in Hexachlorethan kein Wasserstoff zur Bildung von Chlorwasserstoff vorhanden ist, muß das frei gewordene Chlor in Form von Chlormolekülen vorliegen. Diese können im Filter durch radikalische Substitution zu Chlorwasserstoff abreagieren. Dabei kann maximal 50% des Chlors in Chlorid umgewandelt werden.

7.3 Pyrolyse von Hexachlorcyclohexan

Hexachlorcyclohexan wird bei der Pyrolyse durch Eliminierungsreaktionen in thermisch beständigere Chlorbenzole überführt. Die Triebfeder für diese Eliminierungsreaktionen ist die Überführung des gesättigten Sechsringsystems in einen stabileren aromatischen Sechsring.

Die Hauptprodukte dieser Reaktion sind die drei Isomeren Trichlorbenzole, die durch eine dreifache Dehydrohalogenierung gebildet werden. Diese Produktverteilung zeigt, daß die Eliminierung von Chlorwasserstoff gegenüber der Abspaltung von Chlor bzw. Wasserstoff thermodynamisch stark bevorzugt ist. Die Bildung von Dichlorbenzolen und Tetrachlorbenzolen ist von untergeordneter Bedeutung.

Geht man davon aus, daß die radikalische Abspaltung von HCl statistisch erfolgt, müßte sich folgende Produktverteilung für die Trichlorbenzole ergeben:

1,2,3-Trichlorbenzol : 1,2,4-Trichlorbenzol : 1,3,5-Trichlorbenzol = 2 : 10 : 4

Dies stimmt mit der beobachteten Produktverteilung in etwa überein, und somit kann für die Pyrolyse ein Reaktionsmechanismus postuliert werden, der in Abbildung 38 dargestellt ist.

Die Startreaktion ist die Abspaltung eines Chlorradikals. Das gebildete Pentachlorcyclohexylradikal reagiert mit einem Chlorradikal zum Pentachlorcyclohexen und Chlorwasserstoff. Durch eine weitere Chlorwasserstoffabspaltung können fünf verschiedene Tetrachlorcyclohexadiene mit unterschiedlicher Bildungswahrscheinlichkeit entstehen. Die letzte HCl-Apspaltung führt dann zur Bildung der verschiedenen Trichlorbenzolisomeren. Eine ähnliche Produktverteilung ergibt sich ebenfalls, wenn HCl direkt ohne radikalische Zwischenstufe in einer a,e-Abspaltung eliminiert würde. Für diesen Reaktionsmechanismus sprechen die schon im Molekül vorhandenen entgegengesetzten Partialladungen am Chlor und Wasserstoff. Dieser Mechanismus kann aber die Bildung von 1,2,3-Trichlorbenzol nicht erklären und kann daher nur von untergeordneter Bedeutung sein.

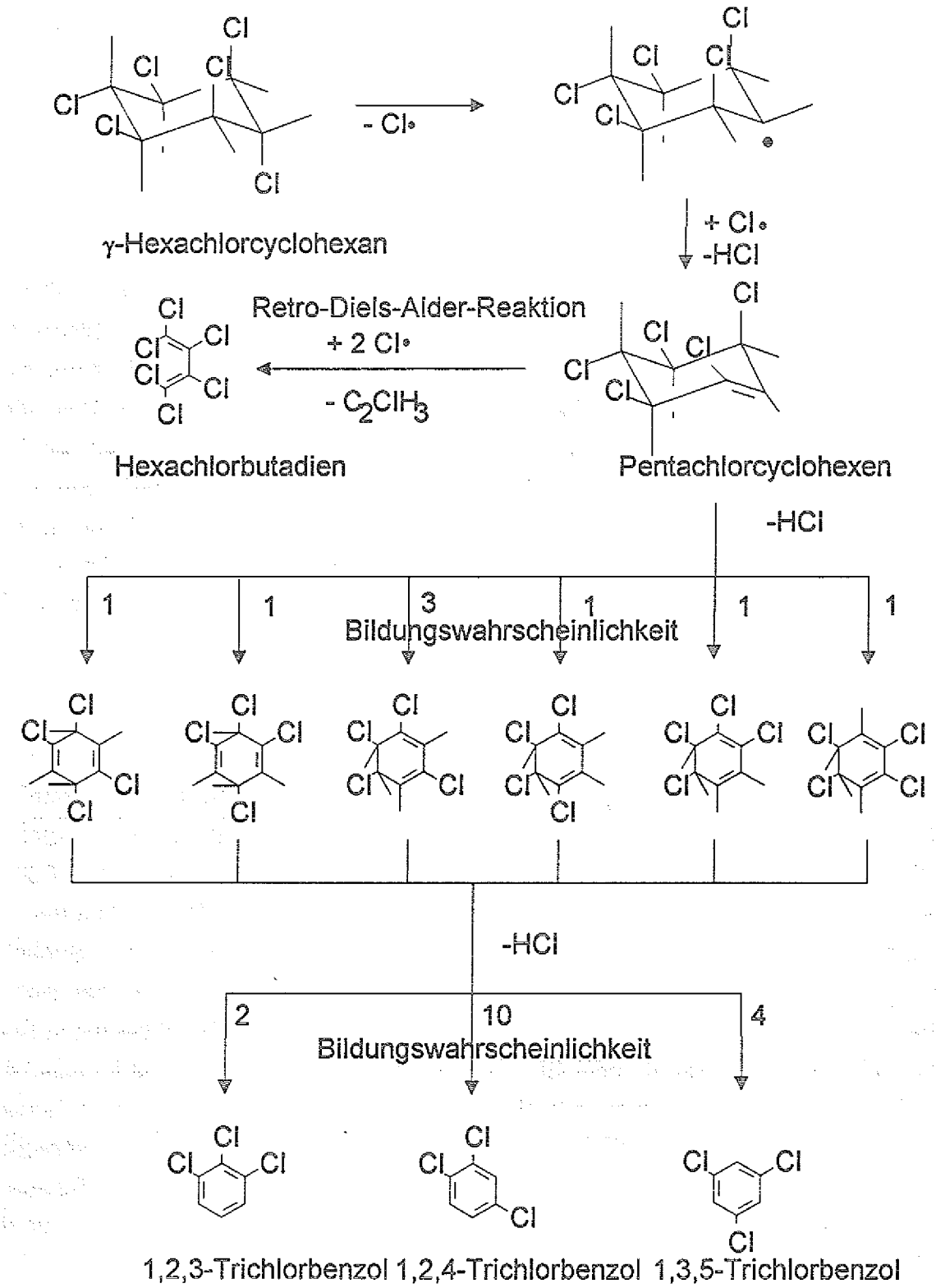


Abb. 38: Postulierter Pyrolysemechanismus von γ-Hexachlorcyclohexan

Darüber hinaus werden bei den hohen Temperaturen radikalische Substitutionsreaktionen ablaufen, durch die die Umwandlung zu anderen Isomeren und Dichlor- und Tetrachlorbenzolen erfolgen. Dies steht in Einklang mit der abnehmenden relativen Menge des gebildeten 1,2,4-Trichlorbenzols und der steigenden Menge von Nebenprodukten bei einer Temperaturerhöhung oder der Verlängerung der Verweilzeit.

Das in geringen Mengen auftretende Hexachlorbutadien kann in einer Retro-Diels-Alder-Reaktion aus dem als Zwischenprodukt entstehenden Pentachlorcyclohexen gebildet werden. Das primär gebildete Tetrachlorbutadien wird in einer sich anschließenden radikalischen Substitution zu Hexachlorbutadien umgewandelt. Dies steht in Einklang mit dem im Vorversuch PCA-20 nachgewiesenen Pentachlorbutadien. Die Menge des Pentachlorbutadiens war so gering, daß die Identifizierung nur durch spezielle rechnerische Filtertechniken möglich war. Die Quantifizierung der auf diese Weise identifizierten Verbindung ist zwar rechnerisch möglich, aber von so geringer Zuverlässigkeit, daß sie nicht durchgeführt wurde. Das primäre Produkt der Retro-Diels-Alder-Reaktion, Tetrachlorbutadien, konnte nicht nachgewiesen werden.

Die vermehrte Bildung höher chlorierter Benzole durch den Zusatz von Flugasche kann auf zwei unterschiedliche Effekte zurückgeführt werden. Verschiedene Schwermetalle sind in der Lage, bei hohen Temperaturen aus Kohlenwasserstoffen katalytisch Wasserstoff abzuspalten. Um zu beurteilen, inwieweit solche Reaktionen vorliegen, müßten die verschiedenen Metalle der Flugasche hinsichtlich ihrer Fähigkeit zur katalytischen Dehydrierung geprüft werden. Eine andere Möglichkeit der Bildung von höher chlorierten Benzolen ist die metallkatalysierte radikalische Substitution von Wasserstoff durch Chlor. Reaktionen dieses Typs werden bei der technischen Chlorierung von Paraffinen ausgenützt. Als Katalysator wird dabei meist Kupfer-(II)-chlorid auf Aktivkohle oder Bimsstein verwendet /117/. Durch die Metalle wird die Dissoziation zu Radikalen erleichtert, und es können sich wesentlich höhere Radikalkonzentrationen ausbilden. Für diesen zweiten Reaktionstyp sprechen ebenfalls die Ergebnisse der Pyrolyse von Hexachlorbenzol. Bei dieser Substanz kann wegen des fehlenden Wasserstoffs keine Dehydrierung stattfinden. Für die dort aufgetretene vermehrte Nebenproduktbildung durch die Flugasche ist jedoch eine erhöhte Radikalkonzentration notwendig.

Eine Verkokung wurde bei der Pyrolyse von Lindan nicht festgestellt. Da Lindan, wie auch die entstehenden Reaktionsprodukte, bei den untersuchten Temperaturen gasförmig vorliegen, werden sie durch den konstanten Gasstrom

verdünnt und aus der Reaktionszone ausgetragen. Dadurch kann keine Agglomeration zu größeren Molekülen auftreten.

7.4 Verbrennung von Hexachlorcyclohexan

Die Zündtemperatur von Hexachlorcyclohexan liegt zwischen 500 und 700°C. Bei einer Verbrennungstemperatur von 500°C und einer Verweilzeit von 2,5 s wurden ca. 75% unverbrannte organische Verbindungen nachgewiesen. Oberhalb der Zündtemperatur ist die Verbrennung nahezu quantitativ. Der hohe Anteil von Kohlenmonoxid wird selbst bei einer Temperaturerhöhung oder einer Verlängerung der Verweilzeit nicht kleiner. Dies wird verständlich, wenn man die für eine vollständige Verbrennung benötigte Sauerstoffmenge mit der zur Verfügung stehenden Sauerstoffmenge vergleicht. Bei einem durchschnittlichen Pelletgewicht von 300 mg Hexachlorcyclohexan würden ca. 277 ml Sauerstoff benötigt, um den gesamten Kohlenstoff vollständig zu oxydieren. In der Reaktionszone befinden sich im Moment des Probeneintritts ca. 62 ml Sauerstoff. Bei einem Gasfluß von 400 l/h werden in jeder Sekunde 23 ml Sauerstoff nachgeführt. Die Verweilzeit bei diesem Gasfluß beträgt etwa 2,5 s, was einer Sauerstoffzufuhr von 58 ml entsprechen würde. Selbst bei einer idealisierten Betrachtungsweise würde diese Sauerstoffmenge für eine vollständige Verbrennung nicht ausreichen. Aus diesem Grund kann auch eine höhere Temperatur nicht zu einem höheren Ausbrand führen. Technische Lösungen für die vollständige Verbrennung zu Kohlendioxid mit nur geringem Anteil an Kohlenmonoxid sind bekannt. Versuche mit einem höheren Sauerstoffangebot wurden nicht durchgeführt. Es würde zwar ein höherer Ausbrand erzielt aber keine neuen Informationen über das Verhalten von Hexachlorcyclohexan gewonnen werden.

Die Bildung von Ruß bei einer Verlängerung der Verweilzeit beweist, daß diese nur dann auftreten kann, wenn eine hohe Radikalkonzentration vorliegt. Aus diesem Grund ist es von Vorteil, daß der Ausbrand nicht durch eine längere Verweilzeit, sondern durch Temperaturerhöhung und ein erhöhtes Sauerstoffangebot gesteigert wird.

Die höhere Bildungsrate an hochchlorierten Benzolderivaten und Hexachlorbutadien durch den Zusatz von Flugasche steht in Einklang mit den Resultaten der Pyrolyse. Neben den gleichen katalytischen Effekten, die bei der Pyrolyse auftreten,

kann bei der Verbrennung der anfallende Chlorwasserstoff zu Chlor und Wasser oxydiert werden. Dies führt zu einer weiteren Erhöhung der Chlorkonzentration.

$$HCl + \frac{1}{2} O_2 \xrightarrow{\text{Katalysator}} Cl_2 + H_2O \qquad (48)$$

Diese Reaktion ist als Deaconprozeß bekannt /118/. Weil die Verbrennung von Chlorkohlenwasserstoffen mit steigendem Chlorgehalt immer drastischere Reaktionsbedigungen erfordert, reichern sich diese hochchlorierten Verbindungen an. Dies erklärt die Abnahme des Ausbrands durch den Flugaschezusatz. Der gestiegene Anteil von Kohlenmonoxid gegenüber Kohlendioxid ergibt sich aufgrund des zusätzlichen Sauerstoffverbrauchs durch die Flugasche. Auch hier könnte der Ausbrand durch Einsatz von reinem Sauerstoff und höheren Verbrennungstemperaturen optimiert werden. Auch das entstehende Hexachlorbenzol würde verbrannt. Aber diese Versuche würden keine weiteren Erkenntnisse zur Verbrennung von Hexachlorcyclohexan liefern, sondern stellten nur eine Optimierung des Ausbrands dar. Daher wurde auf diese Versuche verzichtet.

7.5 Pyrolyse von Hexachlorbenzol

Hexachlorbenzol wird durch Pyrolyse kaum zersetzt. Die Bildung der geringen Mengen PCB-209 erfolgt durch einen Radikalmechanismus, der in Abbildung 39 dargestellt ist.

Die Bildung des Pentachlorbenzols ist auf geringe Verunreinigungen wasserstoffhaltiger Verbindungen, z.B. Restfeuchtigkeit im Stickstoff, zurückzuführen. Die Bildung von Pentachlorbenzol steigt in Gegenwart von wasserstoffhaltigen Verbindungen an.

Auffällig ist der Rückgang der Nebenproduktbildung bei der Erhöhung der Temperatur von 500 auf 700°C. Da die Nebenprodukte durch radikalische Reaktionen entstehen und bei höheren Temperaturen mehr Radikale gebildet werden, wäre eine vermehrte Bildung von PCB-209 zu erwarten. Die Ursache für die genau gegenläufigen Ergebnisse muß eine geringere Konzentration von Pentachlorbenzylradikalen trotz einer höheren Radikalanzahl sein. Durch die höhere Temperatur nimmt das verdampfte Hexachlorbenzol ein größeres Volumen ein. Da das Verhältnis von absolut gebildeten Radikalen zu Hexachlorbenzol sehr klein ist, verringert sich die Radikalkonzentration durch die Volumenvergrößerung.

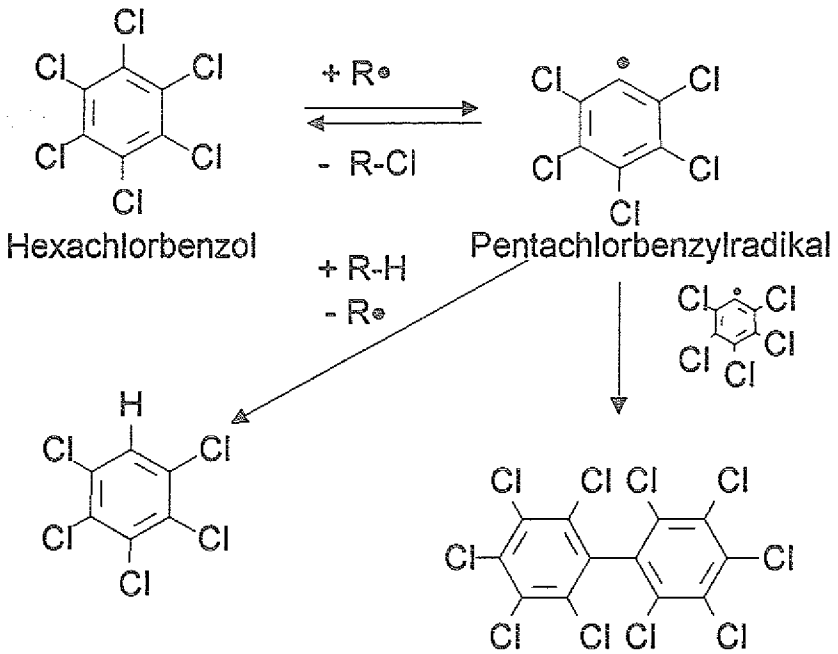


Abb. 39: Pyrolysemechanismus von Hexachlorbenzol

Eine weitere Erklärungsmöglichkeit ist die verstärkte Dissoziation von gebildetem Chlor in Chlorradikale, die für eine Rekombination zum Hexachlorbenzol zur Verfügung stehen. Führt man die Pyrolyse in Gegenwart von Substanzen durch, die Wasserstoff enthalten, kombinieren die gebildeten Pentachlorbenzylradikale nicht zu PCB-209, sondern es bilden sich bevorzugt Trichlor- bis Pentachlorbenzole. Dies zeigt die Mikropyrolyse von Hexachlorbenzol in Gegenwart von Braunkohlenkoks mit einem Wasserstoffgehalt von ca. 0,3%. Eine starke Erhöhung der Radikalkonzentration kann durch den Zusatz von Metallen erzielt werden. Dies zeigt die Pyrolyse von Hexachlorbenzol in Gegenwart von Flugasche. Der Anteil von Dekachlorbiphenyl wird durch die katalytische Wirkung der Metalle von ca. 0,1 % auf über 7% erhöht. Die größere Menge von ca. 14% Pentachlorbenzol und weiteren Chlorbenzolen mit niedrigerem Chlorierungsgrad weist auf die Anwesenheit eines Wasserstoffträgers hin. Es handelt sich dabei mit hoher Wahrscheinlichkeit um Feuchtigkeit oder Kristallwasser, das in der Flugasche vorhanden ist.

7.6 Verbrennung von Hexachlorbenzol

Die Entflammbarkeit von organischen Verbindungen wird mit steigendem Halogenierungsgrad immer geringer. In diesem Zusammenhang sind die Halone zu erwähnen, die als Löschmittel verwendet werden. Somit ist es nicht verwunderlich,

daß eine Verbrennung von Hexachlorbenzol unter Flammenerscheinung selbst bei 900°C und einer Verweilzeit von 2,5 s nur in reinem Sauerstoff erfolgt. Unter diesen Bedingungen ist die Verbrennung fast quantitativ. Bei der Verwendung von reinem Sauerstoff steht auch im Gegensatz zu Versuchen mit Luft eine ausreichende Menge Sauerstoff zur Verfügung, um den Anteil von Kohlenmonoxid auf unter 2% zu senken. Diese Menge wäre zwar für eine technische Anlage immer noch zu hoch, ist aber durch die Konstruktion des Ofens bedingt. Bei den technisch verwendeten Drehrohröfen in Sondermüllverbrennungsanlagen ist konstruktionsbedingt eine gute Durchmischung der Verbrennungsprodukte gewährleistet. Ferner ist in der Nachverbrennungskammer das Verhältnis von oxidierbaren Verbindungen zu Sauerstoff wesentlich günstiger als in dem verwendeten Laborofen. Wenn die Substanz als Pellet in den Ofen eingeschossen wird, findet in einem sehr begrenztem Raum die Verdampfung und Verbrennung statt. Die dabei gebildeten Verbrennungsgase müssen erst mit der nachströmenden Atmosphäre durchmischt werden, ehe der Sauerstoff wieder an die unverbrannte Substanz gelangen kann.

Die höhere Bildungsrate von Dekachlorbiphenyl ist durch eine höhere Konzentration an Pentachlorbenzylradikalen zu erklären. Die Bildung von Pentachlorbenzol nimmt im Vergleich zur Pyrolyse sogar noch ab. Bei der Verbrennung von reinem Hexachlorbenzol wäre dies eventuell durch eine zufällige geringe Konzentration von Restfeuchte in den eingesetzten Gasen erklärbar, die eine zwingende Voraussetzung für die Pentachlorbenzolbildung ist. Führt man die Verbrennung in Gegenwart von Flugasche durch, so findet man ebenfalls eine größere Menge PCB-209 als Pentachlorbenzol. Wie sich bei der Pyrolyse gezeigt hatte, enthält die Flugasche genug Feuchtigkeit, um mehr Pentachlorbenzol als PCB-209 zu bilden. Dies beweist, daß das gebildete Pentachlorbenzlyradikal eine Vorstufe für die Verbrennung ist. Die Bildung der relativen großen Mengen Hexachlorbutadien kann nicht, wie bei der Pyrolyse von Hexachlorcyclohexan, durch eine Retro-Diels-Alder-Reaktion bedingt sein. Der Pentachlorbenzylradikalring wird bei der Oxidation mit Sauerstoff gespalten und ein Kohlenstoffatom als CO vom Kettenende abgetrennt. Durch die Abspaltung eines weiteren Kohlenstoffatoms wird ein mesomeriestabilisiertes Tetrachlorbutadiendiradikal gebildet. Aus diesem Diradikal entsteht durch Addition von Chlor Hexachlorbutadien. Hexachlorbutadien ist ein mesomeriestabilisiertes hochchloriertes Molekül, das im Vergleich zu anderen Zwischenprodukten schwerer brennbar ist so daß es sich anreichert. Bei der Verbrennung von reinem Hexachlorbenzol findet diese Reaktion nicht oder nur in einem nicht nachweisbaren Ausmaß statt, weil die Chlorkonzentration für die Bildung

von Hexachlorbutadien zu gering ist. Aus diesen Ergebnissen läßt sich der folgende Verbrennungsmechanismus ableiten:

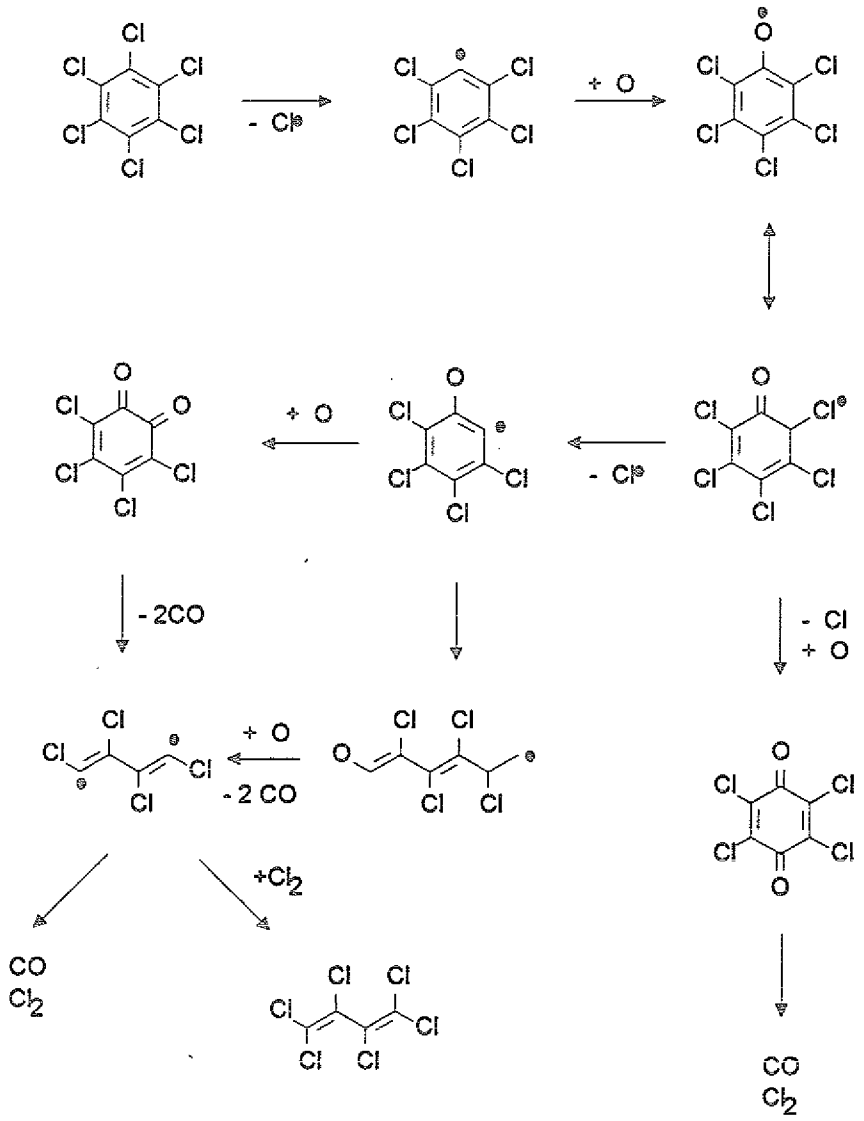


Abb. 40: Postulierter Verbrennungsmechanismus von Hexachlorbenzol

Die geringere Wiederfindungsrate von Chlor bei steigendem Ausbrand ist auf die gleichen Ursachen wie bei der Verbrennung von Hexachlorethan zurückzuführen.

7.7 Pyrolyse von Hexachlorophen

Der wesentliche Unterschied zwischen Hexachlorophen und den anderen Modellsubstanzen hinsichtlich der physikalischen Eigenschaften und dem chemischen Aufbau besteht in den folgenden Punkten:

- der Dampfdruck ist viel kleiner als bei den anderen Substanzen,
- Im Hexachlorophenmolekül ist Sauerstoff in Form von zwei Hydroxygruppen vorhanden,
- Durch intramolekulare Abspaltung von Chlorwasserstoff können in Kondensationsreaktionen (Abb. 41) größere Molekülverbände gebildet werden,

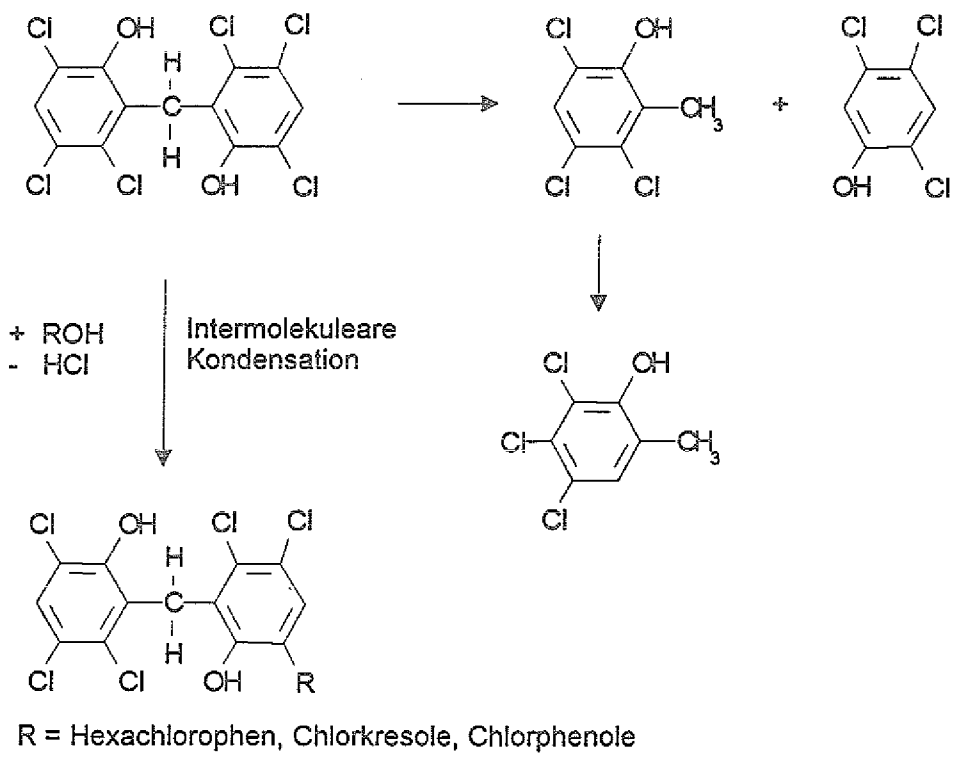


Abb. 41: Pyrolysemechanismus von Hexachlorophen

Vor allem die letzte Eigenschaft hat einen großen Einfluß auf die Pyrolyse. Hexachlorophen ist die einzige Modellsubstanz, aus der bei der Pyrolyse ein rußartiger, nicht löslicher Rückstand gebildet wird. Da die Kondensation im Vergleich zu den intramolekularen Spaltungen langsamer verläuft, wird bei kürzeren Verweilzeiten die Rußmenge und der Kohlenstoffanteil des Rußes kleiner. Je größer

die Reaktionszeit oder die Temperatur wird, umso mehr Moleküle können an der Kondensationsreaktion teilnehmen. In weiteren intramolekularen Reaktionen steigt der Vernetzungsgrad im Makromolekül, wodurch der Kohlenstoffanteil des Rußes ansteigt. Die Kondensation wird auch durch Metalle katalysiert, was der Anstieg der Rußmenge bei der Pyrolyse von Hexachlorophen in Gegenwart von Flugasche beweist. Die Spaltung in die niedermolekularen Bruchstücke 1,2,4-Trichlorphenol und 3,5,6-Trichlor-o-kresol und verschiedene substituierte Derivate dieser Substanzen findet bevorzugt statt, wenn die Reaktionszeit für ihren weiteren Verbrauch nicht ausreicht (Abb. 41). Die erwartete intramolekulare Kondensation (Abb. 42) zu 1-Hydroxy-2,4,1´,2´,4´-dibenzooxin konnte nicht nachgewiesen werden. Auch wurden keine nachweisbaren Mengen von polychlorierten Dibenzodioxin- und -furanderivaten gebildet. Mit Sicherheit werden diese Verbindungen in Ultraspuren entstanden sein. Sie spielen aber für den Hauptpyrolysemechanismus keine Rolle.

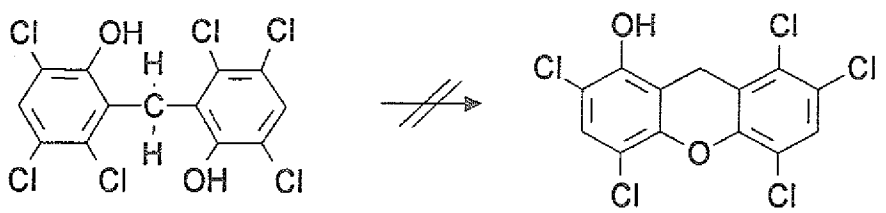


Abb. 42: Bildung von 1-Hydroxy-2,4,1´,2´,4´-Dibenzooxin durch intramolekulare Kondensation

7.8 Verbrennung von Hexachlorophen

Die Verbrennung von Hexachlorophen erfolgt erwartungsgemäß mit einem sehr hohen Ausbrand. Die anfallende hohe Kohlenmonoxidmenge entsteht aus den gleichen Gründen, wie sie bei der Verbrennung von Hexachlorcyclohexan erläutert wurden. Neben geringen Mengen unverbrannter niedermolekularer Verbindungen (< 0,5 %) erhält man im Gegensatz zur Hexachlorcyclohexan-Verbrennung größere Mengen Ruß. Aufgrund des hohen Rußanteils bei der Pyrolyse war dieses zu erwarten, da der einmal gebildete Ruß wesentlich schwerer zu verbrennen ist, als die niedermolekulare Verbindungen, aus denen er entstanden ist. Durch die Bildungsraten des Rußes in Abhängigkeit von Zeit, Temperatur und metallischen Zusätzen ist der Weg für eine Verminderung der Rußausbeute aufgezeigt. Kurze Verweilzeiten, höhere Verbrennungstemperaturen und vor allem ein größeres Sauerstoffangebot würden auch bei dieser Modellsubstanz zu einer vollständigen Verbrennung führen.

7.9 Verleich des radikalischen Abbaus durch Peroxide und ionisierende Strahlung

Die Oxidation der Modellsubstanz Hexachlorcyclohexan mit Peroxiden führt zu Produkten, die weitgehend mit den literaturbekannten Abbauprodukten übereinstimmen. Auch der nur geringe Zerstörungsgrad von Hexachlorbenzol steht in Übereinstimmung mit der großen Persistenz dieser Substanz.

Wenn der oxidative Abbau mit Peroxiden eine Voraussage über den biologischen Abbau der anderen Modellsubstanzen erlaubt, kann für Hexachlorethan ebenfalls eine hohe Persistenz postuliert werden. Für die Modellsubstanz Hexachlorophen ist wegen der Spaltbarkeit zu Trichlorphenolen eine geringere Beständigkeit zu erwarten, wenn Bakterien zugegen sind, die Chlorphenole abbauen können. Bakterien dieser Art sind hinreichend bekannt und untersucht.

Vergleicht man die Zersetzung der Modellsubstanzen durch ionisierende Strahlung mit dem oxidativen Abbau durch Peroxide, findet man die gleichen Hauptzersetzungsprodukte. Bei den Modellsubstanzen Hexachlorcyclohexan, Hexachlorbenzol und Hexachlorophen wird durch den oxidativen Abbau eine größere Anzahl an Nebenprodukten gebildet. Bei der Zersetzung von Hexachlorethan hingegen führt die γ-Bestrahlung zu einer vermehrten Nebenproduktbildung. Die Ursache hierfür liegt in der höheren Strahlungsbeständigkeit aromatischer Verbindungen im Vergleich zu Alkanen /119/. Der Grund für den ähnlichen Reaktionsverlauf ist der beiden Abbaumethoden zugrunde liegende Radikalkettenreaktionsmechanismus. Nur der Bildungsmechanismus der Startradikale ist unterschiedlich. Daß die Reaktionen jedoch nicht vollständig identisch ablaufen, kann auf unterschiedliche Radikalkonzentrationen, Stabilisierung unterschiedlicher Zwischenprodukte durch das Reaktionsmedium sowie die verschiedenen Startradikale zurückgeführt werden.

Eine weitere Methode, Radikale zu erzeugen, ist das Erhitzen auf hohe Temperaturen. Daher ist es nicht verwunderlich, daß bei der Pyrolyse der Modellsubstanzen Hexachlorcycohexan, Hexachlorbenzol und Hexachlorophen die gleichen Hauptprodukte gebildet wurden. Ob bei der Oxidation mit Peroxiden oder bei der Bestrahlung von Hexachlorethan Tetrachlorkohlenstoff und Tetrachlorethen entstanden sind, konnte nicht untersucht werden. Die Gründe hierfür sind in Kapitel 6.4 aufgeführt.

7.10 Kinetische Parameter der Mikropyrolyse von Ionenaustauscherharzen

Für die Pyrolyse von Polymeren postuliert man allgemein eine Reaktion erster Ordnung /115/.

$$\text{Polymer} \rightarrow A + B + \ldots\ldots\ldots \qquad (49)$$

Annähernd gilt dies auch für die Pyrolyse der Ionenaustauscherharze Lewatit M500MB und S100. Trägt man gemäß Gleichung {2} $-\ln(1-\sum_{1}^{n} A_{x,n} / \sum_{1}^{n=m} A_{x,n})$ gegen t auf, so müßte man eine Gerade mit der Steigung k erhalten, die durch den Ursprung verläuft.

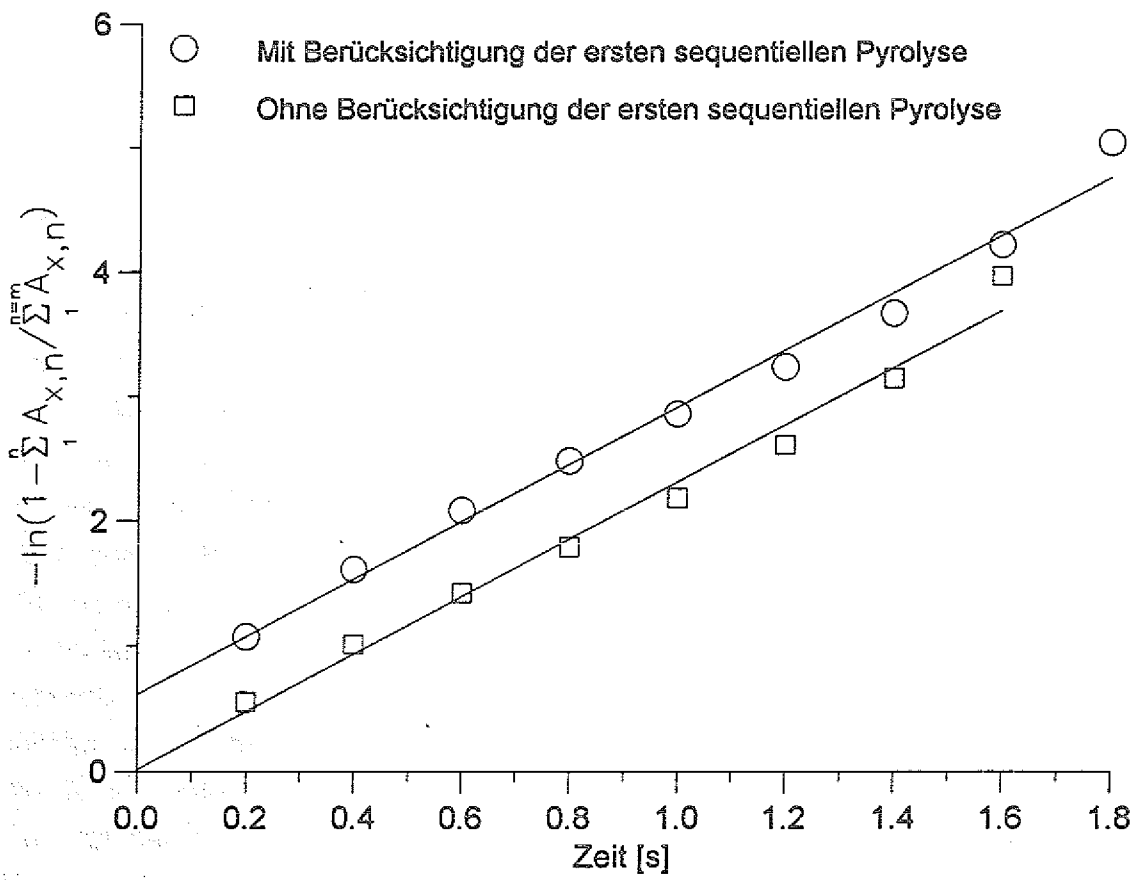


Abb. 43: Bildung von Styrol in Abhängigkeit von der Zeit im Verlauf der sequentiellen Pyrolyse von 15 µg M500MB bei einer Temperatur von 570°C

Aus Abbildung 43 geht aber hervor, daß die resultierende Gerade die Ordinate oberhalb des Nullpunkts schneidet. Dies zeigt, daß die Pyrolysereaktion

durch eine einfache Reaktion 1. Ordnung nicht hinreichend genau beschrieben wird. Die Ursache hierfür ist eine ständige Änderung der Polymerstruktur. Bei der Pyrolyse steigt der Carbonisierungsgrad des Polymers unter Abspaltung von niedermolekularen Kohlenwasserstoffen proportional zur Reaktionszeit an. Dies führt zu einer Stabilisierung des verbleibenden Polymerrests. Nach einer anfänglich hohen Pyrolysegeschwindigkeit verlangsamt sich die Zersetzungsreaktion wieder.

Berücksichtigt man die erste sequentielle Pyrolyse bei der Auswertung nicht, so erhält man eine Gerade, die durch den Ursprung verläuft (Abb. 43). Die aus dieser Kurve ermittelte Steigung ist eine Näherung für die mittlere Pyrolysegeschwindigkeit nach einer Reaktionszeit von 400 ms. Die in Kapitel 6.3, Tabelle 4 angegebenen kinetischen Pyrolyseparameter wurde daher ohne Berücksichtigung der ersten sequentiellen Pyrolyse berechnet.

7.11 Vergleichende Betrachtung der thermischen Müllbehandlung mit dem biologischen Abbau von Chlorkohlenwasserstoffen

Als Alternative zur thermischen Müllverbrennung wird der biologische Abbau diskutiert. Vergleicht man die Effizienz des Abbaus von Chlorkohlenwasserstoffen durch in der Literatur beschriebene biologische Systeme mit der Leistungsfähigkeit des chemischen Abbaus durch Verbrennung, zeichnet sich das letztere Verfahren durch höhere Zersetzungsraten, bis über 99,99% bei optimierten Verbrennungsbedingungen, aus. Bei mikrobiologischem Abbau hingegen können Restmengen unveränderter Ausgangssubstanz oft noch nach Monaten und Jahren nachgewiesen werden /62/. Die Abbauzeiten variieren in Abhängigkeit von der Substanz. Dabei nimmt die enzymatische Abbaubarkeit mit zunehmendem Chlorierungsgrad ab /102/. Dies stimmt auch mit den Ergebnissen überein, die bei der Simulation des biologischen Abbaus durch Umsetzung mit Peroxiden erzielt wurden. Für Chlorkohlenwasserstoffe, die in der Natur angereichert werden, sind in den natürlichen Systemen keine Enzyme vorhanden, die diese Chlorkohlenwasserstoffe für den Stoffwechsel der Mikroorganismen nutzbar machen. Um überhaupt einen Abbau zu ermöglichen, müssen entsprechende Enzyme durch Mutation erst gebildet werden /32/. Trotz der Anreicherung ist die Konzentration dieser Substanzen dann meist immer noch zu gering, um die Bildung von geeigneten Enzymen zu induzieren.

Bisher ist auch noch nicht untersucht worden, ob beim biologischen Abbau auch in Spuren polychlorierte Dibenzodioxine und -furane gebildet werden. Einen

Hinweis auf diese Möglichkeit hat Buser /120/ veröffentlicht. Beim oxidativen Abbau von α-Hexachlorcyclohexan in einer 30%igen Wasserstoffperoxidlösung konnten geringe Spuren dieser Substanzen nachgewiesen werden. Die Oxidation mit Peroxiden liefert andererseits ein Produktmuster das weitgehend mit dem biologischen Abbau durch Oxidasen übereinstimmt.

Aus den oben aufgeführten Gründen ist die thermische Müllbehandlung zur Zerstörung von Chlorkohlenwasserstoffen die Methode der Wahl. Nur in speziellen Fällen ist der Einsatz von Mikroorganismen eine Alternative zu thermischen Zersetzung. Ein Beispiel hierfür ist die Dekontamination von pentachlorphenolhaltigen Böden. Dazu werden im Labor mit speziellen Nährlösungen Bakterien gezüchtet, die dann auf die kontaminierte Fläche ausgebracht werden /32/. Ebenfalls ist der mikrobielle Abbau von Chlorkohlenwasserstoffen bei der Abwasserreinigung von großer Bedeutung, da in diesem Fall thermische Verfahren nicht zur Anwendung gebracht werden können. Untersuchungen über den Abbaugrad oder die Abbaumechanismen in der biologischen Klärstufe sind nicht bekannt. Die Turmbiologie der Kläranlage der Bayer AG ist jedoch in der Lage, die im Abwasserstrom des Werks anfallenden Chlorkohlenwasserstoffe vollständig zu zerstören /121/. Dabei dürfen jedoch die anfallenden Mengen chlorierten Kohlenwasserstoffe nicht zu groß sein, um eine Vergiftung der Bakterien zu vermeiden.

8 Zusammenfassung

Ziel einer Abfallbehandlung ist eine möglichst geringe Belastung für den Menschen und die Umwelt durch den Abfall und die in ihm enthaltenen Schadstoffe. Neben der Deponierung in geschlossenen Systemen sind vor allem die Verbrennung oder die Pyrolyse von brennbaren, toxischen Abfällen Möglichkeiten, dieses Ziel zu erreichen.

Bei der Verbrennung der Modellsubstanzen konnte gezeigt werden, daß selbst die extrem schwer brennbaren Verbindungen Hexachlorethan und Hexachlorbenzol bei geeigneten Verbrennungsbedingungen nahezu vollständig verbrannt werden können. Vor allem der Einsatz von reinem Sauerstoff als Verbrennungsatmosphäre führt zu noch besseren Ausbränden. Dies zeigten auch die Arbeiten von Eberle et al. /10/. Die Verwendung von reinem Sauerstoff hat auch den Vorteil, daß die Verweilzeiten gegenüber einer Verbrennung in Luft verkürzt werden können. Denn bei der Verbrennung von γ-Hexachlorcyclohexan und Hexachlorophen in Luft hatte sich gezeigt, daß die Rußmenge mit der Verweilzeit ansteigt. Dieser einmal gebildete Ruß ist aber schwerer brennbar, als die niedermolekularen Bestandteile, aus denen er gebildet wird.

Der Einfluß von verschiedenen Metallen, die in einer Müllverbrennungsanlage immer gegenwärtig sind, kompliziert den Verbrennungsmechanismus erheblich. Dieser Effekt sollte in den Versuchen durch die Beimischung einer standardisierten Flugasche simuliert werden. Durch diesen Zusatz wurde der Ausbrand teilweise vergrößert, aber die Anzahl der gebildeten Nebenprodukte erhöht. Die Ursache hierfür sind im wesentlichen katalytische Effekte, die die Chlorradikalkonzentration erhöhen.

Die Pyrolyse in einer inerten Atmosphäre scheint kein geeignetes Verfahren zur Vernichtung von chlorierten Kohlenwasserstoffen zu sein.

Bei den untersuchten Pyrolysebedingungen wurde außer bei Hexachlorophen im wesentlichen die Bildung von niedermolekularen Verbindungen beobachtet, die toxikologisch bedenklicher sein können, als die eingesetzte Ausgangssubstanz. Ein Beispiel hierfür ist die Bildung von Dekachlorbiphenyl bei der Pyrolyse von Hexachlorbenzol. Bei unvollständigen Verbrennungen spielen die Pyrolysereaktionen eine wesentliche Rolle. Bei den hochchlorierten Substanzen Tetrachlorethan und

Hexachlorbenzol konnte sogar gezeigt werden, daß die bei der Pyrolyse primär gebildeten Radikale notwendige Vorläufer für die Oxidation sind.

Die Verkokung zu einem unlöslichen Pyrolysekoks läßt sich bei leicht flüchtigen Substanzen nur in einem geschlossenen Reaktionsraum bei einer Verweilzeit von mehreren Stunden erreichen.

Für den Abbau von organischen Polymeren ist die Pyrolyse ein brauchbares Verfahren, wie die Zerstörung von Ionenaustauscherharzen zeigt. In speziellen Fällen kann eine Kombination aus einer Pyrolyse mit einer nachgeschalteten Verbrennung der Pyrolysegase eine sinnvolle Abfallbehandlung darstellen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Verbrennung von Chlorkohlenwasserstoffen aufgrund des breiten Anwendungsspektrums und der hohen Zerstörungsrate die bevorzugte Methode in der Abfallbehandlung ist, während die Pyrolyse und der biologische Abbau nur in speziellen Fällen Anwendung finden können.

9 Literatur

/1/ M. Rumphorst; Pyrolyse von Klärschlämmen, Dissertation in Vorbereitung, KFA-Jülich 1993

/2/ Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft - TA Luft vom 27.02.1986, GMBl (1986), 95

/3/ Bürgerintitiative "Das bessere Müllkonzept"; Boschüre über die Müllverbrennung und ihre Auswirkung auf die Gesundheit (1992)

/4/ K. Ollie, P.L. Vermeulen, O. Hutzinger; Chemosphere **8** (1977), 455

/5/ K.S. Brenner, I.H. Dorn, K. Herrmann; Chemosphere **15** (1986), 1193

/6/ T. Öberg, J.G.T. Bergström; Chemosphere **16** (1987), 1221

/7/ M. Oehme, S. Manø, A. Mikalsen; Chemosphere **16** (1987), 143

/8/ E.S. Lahanistis, R. Roas, D. Bieniek, W. Klein, F. Korte; Chemosphere **10** (1981), 1321

/9/ W. Hasberg, R. Römer; Chem.-Ing.-Tech. **60** (1988), 435

/10/ D.J. Eberle, J.L. Spencer, H.W. Schulz; Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. **24** (1985), 873

/11/ A.W. Hornig; 36th. Proc. Industrial Waste Conference 1981 (1982), 203

/12/ D.P.Y. Chang, N.W. Sorbo, G.S. Murchison, R.C. Adrian, D.C. Simeroth; Hazardous Waste Management **37**, (1987), 266

/13/ R. C. Dougherty, H. Collazo-Lopez, Environ. Sci. Technol. **21** (1987), 602

/14/ D.P.Y. Chang, R. E. Mournighan, G.L. Huffman; J. Air Waste Manage. **41** (1991), 947

/15/ M. Yang, S.B. Karra, S.M. Senkan; Hazardous Waste & Hazardous Materials **4** (1987),

/16/ E.S. Lahanistis, R. Roas, D. Bieniek, W. Klein, F. Korte; Chemosphere **10** (1981), 1321

/17/ P.G. Edgerley, S.R.D. Oldland; Kunstsoffe **70** (1980), 217

/18/ P. H. Taylor, B. Dellinger, D.A. Tirey, S.C. Lee, EPA-Rep. EPA-600 1989/072 (1989), 314

/19/ M. Weissman, S. W. Beson; Int. J. Chem. Kinet. **12** (1980), 403

/20/ M. H. Back, R.A. Back in L.F. Albright, B.L. Crynes, W.H. Corcoran (Hersg.); Pyrolysis Theory and Industrial Practice, Academic Press, New York (1983), 4

/21/ F.S. Dainton, K.J. Ivin, Trans. Faraday Soc. **46** (1950), 295

/22/ J. Puyo, D. Balesdent, M. Niclause, M. Dzierzynski, C. R. Acad. Sci. Paris **256** (1963), 3471

/23/ D. A. Tirey, P.H. Taylor, J. Kasner, B. Dellinger; Combust. Sci. and Tech. **74** (1990), 137

/24/ O. Hutzinger, H. Fiedler; VDI Berichte 634 (1987), 17
/25/ H. Vogg, J. Stieglitz; Chemosphere 15 (1986), 1373
/26/ H. Vogg, J. Vehloh, L. Stieglitz; VDI Berichte 634 (1987), 541
/27/ K: Ballschmitter, I. Braunmiller, R. Niemczyk, M. Swerev, Chemosphere 17 (1988), 995
/28/ E. R. Altwicker, R. Kumar, N. V. Konduri, M. S. Milligan; Chemosphere 20 (1990), 1935
/29/ B. Janson, G. Sundström, B. Ahling; Sci. Tot. Environ. 10 (1978), 209
/30/ M. Alexander, Biotechnol. Bioeng. 15 (1973), 611
/31/ J. Ottow; Nachr. Chem. Lab. Techn. 38 (1990), 93
/32/ R. Müller, F. Lingens; Ang. Chem. 98 (1986), 778
/33/ H. Graf; Biotechnologie (GIT) (1989), 964
/34/ R. Müller, F. Lingens; GIT Supplement 5 (1987), 4
/35/ M.D. Mikesell, S.A. Boyd; Appl. Environm. Microbiol. 52 (1986), 861
/36/ C.E. Castro, R.S. Wade, N.O. Belser; J. Agrc. Food Chem. 31 (1983), 1184
/37/ R. Lal, D.M. Saxena; Microbiol. Rev. 46 (1982), 95
/38/ C.E. Castro, N.O. Belser; Soil. Environ. Sci. Technol. 2 (1968), 779
/39/ T.M. Vogel, P.L. McCarty; Appl. Environm. Microbiol. 49 (1985), 1080
/40/ R. Lal, D.M. Saxena; Microbiol. Rev. 46 (1982), 95
/41/ A.G. Clark, N.A. Shamaan; Pestic. Biochem. Physiol. 22 (1984), 24
/42/ K. Tanaka, N. Kurihara, M. Nakajima; Pesticide Biochem. and Physiology 6 (1976), 392
/43/ G. Stucki, R. Gälli, H.-R. Ebersold, T. Leisinger; Microbiol. Lett.130 (1981), 366
/44/ S. Keuning, D.B. Janssen, B. Witholt; J. Bacteriol. 163 (1985), 635
/45/ D.B. Janssen, D. Jäger, B. Witholt; Abstracts Microbe 86, XIV International Congress of Microbiology 7.- 13. September 1986, Manchester England, 85
/46/ R. Scholz, A.M. Cook, T. Leisinger; XIV International Congress of Microbiology 7.- 13. September 1986, Manchester England, 82
/47/ J. Thiele, R. Müller, F. Lingens; Microbiol. Lett. 41 (1987),115
/48/ R. Müller, J. Thiele, U. Klages, F. Lingens; Biochem. Biophys. Res. Commun. (1984), 178
/49/ A. J. Weigthmann, A.L. Weigthmann, H.J. Slater; J. Gen. Microbiol 128 (1982), 1755
/50/ T. Yokota, H. Fuse, T. Omori, Y. Minoda; agric. Biol. Chem. 50 (1986), 453
/51/ A. Markus, U. Klages, S. Kraus, F. Lingens; J. Bacteriol 160 (1984), 618
/52/ M.J.K. Nelson, S.O. Montgomery, E.J. O´Neill, P.H. Pritchard; Appl. Environm. Microbiol. 52 (1986), 383

/53/ S.E. Strand, L. Shippert; Appl. Environm. Microbiol. 48 (1986), 825
/54/ D.B. Janssen, A. Scheper, L. Dijkhuizen, B. Witholt; Appl. Environ. Micrbiol. 49 (1985), 673
/55/ G. Stucki, U. Krebser, T. Leisinger; Experientia 39 (1983), 1271
/56/ T. Omori, M. Alexander; Appl. Environm. Microbiol. 35 (1978), 512
/57/ C.E. Castro, R.S. Wade, N.O. Belser; Biochemistry 24 (1985), 204
/58/ E.J. Bouwer, P.L. McCarty; Appl. Environm. Microbiol. 45 (1983), 1286
/59/ C.M. Tu; Arch. Microbiol. 108 (1976), 259
/60/ R. Engst, M. Macholz, M. Kujawa; Residue Rev. 68 (1977), 59
/61/ J.M. Vonk, J.K. Qurins, Pestic. Biochem. Physiol. 12 (1979), 68
/62/ C.A. Edwards; Insecticides in Organic Chemicals in Soil Environment, Dekker New York (1972), 521
/63/ H.G. Schlegel, Allgemeine Mikrobiologie, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 6. Aufl. (1985), 424
/64/ W. Reineke, H.J. Knackmuss; Appl. Environ. Micrbiol. 47 (1987), 395
/65/ S.G. Wakeham, A.C. Davis; J.L. Karas, Environm. Sci. Technol. 17 (19883), 611
/66/ A.C. Marinucci, R. Bartha; Appl. Environ. Microbiol. 38 (1979), 811
/67/ E.J. Bouwer, P.L. McCarty; Environ. Sci. Technol. 16 (1982), 836
/68/ K. Ballschmitter, C. Unglert, H.J. Neu; Angew. Chem. Int. Ed. engl. 16 (1977), 645
/69/ M.L. Beall Jr.; J. Environ. Qual. 5 (1974), 367
/70/ M.D. Corbet, B.R. Corbet; Appl. Environ. Microbiol. 41 (1981),942
/71/ C.I. Chacko, J.L. Lockwood, M. Zabik; Sience 154 (1966), 893
/72/ A. Horowitz, J.M. Suflita, J.M. Tiedje; Appl. Environ. Microbiol. 45 (1983), 1459
/73/ T. Nakanishi, H. Oku; Phytopathology 59 (1969), 1761
/74/ J.D. Fisher; J. Agric. Food Chem. 22 (1974), 606
/75/ J.J. Reber, G. Thierbach; Eur. J. Appl. Microbiol. Biotechnol. 10 (1980), 223
/76/ J.M. Suflita, J.A. robinson, J.M. Tiedje; Appl. Environm. Microbiol. 45 (1982), 1115
/77/ T.I. Steenson, N. Walker; Plant - Soil 8 (1956), 17
/78/ D. Dickson; Nature 283 (1980), 418
/79/ J. Pasivirta, J. Saerkae, T. Leskijaervi, A. Roos; Chemosphere 9 (1980), 441
/80/ R. F. Curtis, D.G. Land, N.M. Griffiths, M. Gee, D. Robinison; Nature 235 (1972), 223
/81/ R.J. Fiedler, G.S. Sorrie, C.M. Bishop, R.B. Jones, M.J. Van Den Heuvel, Toxic. Rev. 5 (1982), 1

/82/ N.B.K. Murthy, D.D. Kaufmann, G.F. Fries; J. Environ. Sci. Health Part B 14 (1979), 1

/83/ M.A. Guthrie, E.J. Kirsch, R.F. Wukasch, C.P.L. Grady Jr.; Water Res. 18 (1984), 451

/84/ I. Wantanbe; Soil Biol. Biochem 9 (1977), 99

/85/ R. Valo, J. Apajalahti, M. Salkinoja-Salonen; Appl. Microbiol. Biotechnol. 21 (1985), 313

/86/ A.H. Neilson, A.S. Allard, P.A. Hynning, M. Remberger, L. Lander; Appl. Environ. Microbiol. 45 (1983), 774

/87/ J.R. Spoke, N. Walker; Arch. Microbiol. 96 (1974), 125

/88/ H.J. Knackmuss, M. Hellwig Arch. Microbiol. 117 (1978), 1

/89/ A. Ide, Y. Niki, F. Sakamoto, I. Wantanabe, H. Wantanabe, Agric. Biol. Chem. 36 (1972), 1973

/90/ D. Liu Bull; Environ. Contam. Toxicol. 27 (1981), 695

/91/ R.R. Clark, E.S.K. Chain, R.A. Griffin; Appl. Environ. Microbol. 37 (1979), 680

/92/ E.S. Tucker, V.W. Saeger, O. Hicks; Bull. Environ. Contam. Toxicol. 14 (1975)

/93/ A. Kopecky in G.S. Omen, A. Hollander (Hrsg.): Genetic Control of Environmental Pollutants, Plenum Press, New York (1984), 374

/94/ M. Syvestre, R. Masse, C. Ayotte, F. Messier, J. Fauteux,; Appl. Biotechnol. 21 (1985) 192

/95/ M. Syvestre, R. Masse, F. Messier, J. Fauteux J.G. Bisaillon; Appl. Envirom. Microbiol. 44 (1982) 871

/96/ M. Syvestre; Appl. Envirom. Microbiol 39 (1980), 1223

/97/ R. A. Baxter, P. E. Gilbert, R. A. Lidgett, J. H. Mainprize, H. A. Vodden; Sci. Total Environ. 4 (1975), 53

/98/ K. Furukawa, N. Tomizuka, A. Kamibayashi; Appl. Environ. Microbiol. 38 (1979), 301

/99/ K. Furukawa, K. Tonomura, A. Kamibayashi; Appl. Environ. Microbiol. 35 (1978), 223

/100/ K. Ballschmitter, C. Unglert, H.J. Neu; Chemosphere 1 (1977), 51

/101/ R. Masse, F. Messier, L. Peloquin, C. Ayotte, M. Sylvestre; Appl. Environ. Microbiol. 47 (1984), 947

/102/ K. Furukawa in A. M. Chakrabarty (Hrsg.); Biodegradation and Detoxification of Environmental Pollutants, CRC Press, Boca Raton Fl. (1982), 33

/103/ R. Matsumura, H.J. Benezet; Environ. Health Perspect 5 (1973), 253

/104/ R. Hütter, M. Philippi; O.R. Hutzinger, W. Frei, E. Merian, F. Pocchiari (Verl.); Chlorinated Dioxins and Related compounds. Impact on the Environment (1982), 87

/105/ G.M. Klecka, D.T. Gibson; Biochem. J. 180 (1979), 639.
/106/ G. M. Klecka, D. T. Gibson; Appl. Environ. Microbiol. 39 (1980), 228
/107/ I. Camoni, A. di Muccio, D. Pontecorvo, M. Rubbiani, V. Silano, L. Vergori, c. von Hunolstein, G. Antonini, N. Orsi, P. Valenti; Chemosphere 12 (1983), 945
/108/ R. Hütter, M. Philippi; O.R. Hutzinger, W. Frei, E. Merian, F. Pocchiari (Verl.); Chlorinated Dioxins and Related compounds. Impact on the Environment (1982), 87.
/109/ M. Philippi, J. Schmid, H.D. Wipf, R. Hütter; Experimentia 38 (1982), 659.
/110/ Jülicher Volkszeitung, 18.10.1989
/111/ R. Zinburg, K. Ballschmitter; Chemosphere 10 (1981), 957
/112/ R. Zinburg; Dissertation Universität Ulm (1981)
/113/ N. Wilkins, J. Fachinger, B.-G. Brodda; Proc. Symp. on Waste Management'91 1, Tucson, Arizona (1991), 949
/114/ S. Dix; KFA-Jülich, Private Mitteilung (1993)
/115/ I. Ericsson; J. Chromatogr. Sci. 16 (1978), 340
/116/ B.-G. Brodda, S. Dix, J. Fachinger; Separation Science and Technologie 28 (1993), 653
/117/ W. Keim, A. Behr, G. Schmidt; Grundlagen der indutriellen Chemie, Otto Sale Verlag, 1. Aufl., 1986; 122
/118/ W. Keim, A. Behr, G. Schmidt; Grundlagen der indutriellen Chemie, Otto Sale Verlag, 1. Aufl., 1986; 281
/119/ W.J. Moore, D.O. Hummel; Pysikalische Chemie, 3. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin-New-York (1983), 966
/120/ J. Jan, H.R. Buser; Chemosphere 19 (1989), 1163
/121/ Private Mitteilung; Leitung der Klärwerksabteilung der Bayer AG

Anhang:

A Versuchsparameter

Tabelle 5: Verbrennung und Pyrolyse im Labormaßstab

Versuch	Substanz	Menge [g]	T [°C]	Verweilzeit [s]
PCA-18	HCH	0,16	500	9,90
PBA-021	HCB	0,22	500	2,47
PBA-22	HCB	0,21	500	2,47
PBA-23	HCB	0,20	500	2,47
PBA-27	HCB	0,20	500	2,47
PBA-29	HCB	0,21	500	2,47
PPA-31	HCP	0,31	500	2,47
PBA-32	HCB	0,18	500	2,47
PBA-34	HCB	0,20	700	2,47
PBA-36	HCB	0,20	500	19,79
PBA-38	HCB	0,21	500	2,47
PCA-41	HCH	0,16	500	19,79
PCA-43	HCH	0,14	500	2,47
PCA-45	HCH	0,15	700	2,47
PCA-47	HCH	0,14	500	2,47
PCA-49	HCH	0,16	500	19,79
PCA-51	HCH	0,17	700	2,47
PBA-53	HCB	0,22	500	2,47
PBA-55	HCB	0,21	700	2,47
VCA-59	HCH	0,30	500	2,47
PCA-61	HCH	0,15	500	0,57
PBA-63	HCB	0,21	500	0,57
VCA-69	HCH	0,32	700	2,47
VCA-71	HCH	0,29	700	0,57
VCA-75	HCH	0,27	900	2,47
VBA-77	HCB	0,39	700	0,57
VBA-79	HCB	0,41	900	2,47
VBA-81	HCB	0,41	700	2,57
VBA-85	HCB	0,41	900	2,47

Tabelle 5 (Fortsetzung): Verbrennung und Pyrolyse im Labormaßstab

Versuch	Substanz	Menge [g]	T [°C]	Verweilzeit [s]
PPA-102	HCP	0,28	500	2,47
PPA-104	HCP	0,29	700	2,47
PPA-106	HCP	0,35	500	0,57
VPA-107	HCP	0,30	700	2,47
VPA-109	HCP	0,27	900	2,47
VPA-111	HCP	0,28	700	0,57
VEK-120	HCE	0,42	500	2,47
VEK-121	HCE	0,42	700	2,47
VEK-122	HCE	0,37	700	0,57
VEK-123	HCE	0,40	500	2,47
VEA-124	HCE	0,38	500	2,47
VEA-126	HCE	0,40	700	2,47
VEA-127	HCE	0,42	900	2,47
VEA-128	HCE	0,38	700	0,57
VEA-129	HCE+10%Flugstaub	0,38	700	2,47
PBA-130	HCB+10%Flugstaub	0,47	700	2,47
VBA-131	HCB+10%Flugstaub	0,47	700	2,47
PCA-132	HCH+10%Flugstaub	0,31	700	2,47
VCA-133	HCH+10%Flugstaub	0,17	700	2,47
PPA-134	HCP+10%Flugstaub	0,32	700	2,47
VPA-135	HCP+10%Flugstaub	0,32	700	2,47

Tabelle 6: Oxidation mit Wasserstoffperoxid

Versuch	Substanz	Menge [mg	Reaktionszeit [h
P1	HCE	8,14	2
P2	HCE	9,31	2
P3	HCE	11,43	24
P4	HCE	11,00	24
P5	HCH	9,85	2
P6	HCH	8,21	2
P7	HCH	9,77	24
P8	HCH	8,80	24
P9	HCB	7,18	2
P10	HCB	8,53	2
P11	HCB	11,04	24
P12	HCB	7,91	24
P13	HCP	8,57	2
P14	HCP	9,67	2
P15	HCP	8,32	24
P16	HCP	10,35	24

Tabelle 7: Oxidation mit Nickelperoxid

Versuch	Substanz	Menge [mg]	Reaktionszeit [h]
P20	HCE	14,20	2
P21	HCE	8,42	2
P22	HCE	10,27	24
P23	HCE	9,39	24
P24	HCH	8,13	2
P25	HCH	8,73	2
P26	HCH	10,99	24
P27	HCH	9,04	24
P28	HCB	13,55	2
P29	HCB	9,33	2
P30	HCB	9,66	24
P31	HCB	10,79	24
P32	HCP	11,62	2
P33	HCP	11,91	2
P34	HCP	10,79	24
P35	HCP	12,30	24

Tabelle 8: Abbau durch ionisierende Strahlung

Versuch	Substanz	Menge [mg]	Dosis [Gy]
R1	HCE	9,12	1,00E-05
R2	HCE	8,57	1,00E-05
R3	HCE	11,97	1,00E-04
R4	HCE	9,17	1,00E-04
R5	HCH	9,31	1,00E-05
R6	HCH	10,67	1,00E-05
R7	HCH	8,19	1,00E-04
R8	HCH	10,84	1,00E-04
R9	HCB	7,95	1,00E-05
R10	HCB	8,10	1,00E-05
R11	HCB	10,09	1,00E-04
R12	HCB	11,10	1,00E-04
R13	HCP	10,64	1,00E-05
R14	HCP	11,75	1,00E-05
R15	HCP	11,44	1,00E-04
R16	HCP	7,75	1,00E-04

Tabelle 9: Abbau durch ionisierende Strahlung in Gegenwart von Wasser

Versuch	Substanz	Menge [mg]	Dosis [Gy]
R20	HCE	7,71	1,00E-05
R21	HCE	8,80	1,00E-05
R22	HCE	10,13	1,00E-04
R23	HCE	7,61	1,00E-04
R24	HCH	9,96	1,00E-05
R25	HCH	9,65	1,00E-05
R26	HCH	9,30	1,00E-04
R27	HCH	11,86	1,00E-04
R28	HCB	8,56	1,00E-05
R29	HCB	6,72	1,00E-05
R30	HCB	10,91	1,00E-04
R31	HCB	9,81	1,00E-04
R32	HCP	9,97	1,00E-05
R33	HCP	7,75	1,00E-05
R34	HCP	11,44	1,00E-04
R35	HCP	10,04	1,00E-04

B Quantitative Analysenergebnisse der Laborofenversuche

Tabelle 10: Pyrolyse von Hexachlorethan

Versuch	PEK-136			
Substanz	Menge [mg]	Menge [mg]	Rel. Menge [%]	Rel. Menge [%]
	On-Line	Off-Line	On-Line	Off-Line
Tetrachlorkohlenstoff	172,00	226,58	57,88	54,60
Tetrachlorethen	125,15	188,49	42,12	45,40
Wiederfindungsrate [%]*	76,28	108,61		

Tabelle 10 (Fortsetzung): Pyrolyse von Hexachlorethan

Versuch	PEK-137			
Substanz	Menge [mg]	Menge [mg]	Rel. Menge [%]	Rel. Menge [%]
	On-Line	Off-Line	On-Line	Off-Line
Tetrachlorkohlenstoff	83,20	158,60	52,93	54,44
Tetrachlorethen	74,00	132,74	47,07	45,56
Wiederfindungsrate [%]*	52,93	62,59		

Tabelle 11: Verbrennung von Hexachlorethan

Versuch	VEK-124		VEK-126	
Substanz	Menge [mg]	Rel. Menge [%]	Menge [mg]	Rel. Menge [%]
Tetrachlorkohlenstoff	51,68	23,40	36,02	13,37
Tetrachlorethen	130,71	59,18	190,26	70,62
Hexachlorbutadien	36,54	16,55	36,36	13,50
Hexachlorbenzol	0,26	0,12	2,148	0,80
Kohlendioxid	1,66	0,75	4,63	1,72
Summe	220,85		269,42	
HCl	92		150	
Wiederfindungsrate [%]*	76,20		70,91	
Wiederfindungsrate [%]**	82,65		89,13	

Wiederfindugsrate* : Bezogen auf eingesetzte Kohlenstoffmenge

Wiederfindungsrate** : Bezogen auf eingesetzte Chlormenge

Tabelle 11 (Fortsetzung): Verbrennung von Hexachlorethan

Versuch	VEK-127		VEK-128	
Substanz	Menge [mg]	Rel. Menge [%]	Menge [mg]	Rel. Menge [%]
Tetrachlorkohlenstoff	0,00	0,00	25,75	13,18
Tetrachlorethen	0,00	0,00	129,84	66,45
Hexachlorbutadien	0,43	0,58	37,3	19,09
Hexachlorbenzol	3,85	5,18	0,17	0,09
Kohlendioxid	70,01	94,24	2,33	1,19
Summe	74,29		195,39	
HCl	244		92,00	
Wiederfindungsrate [%]*	44,84		71,58	
Wiederfindungsrate [%]**	64,45		82,85	

Tabelle 11 (Fortsetzung): Verbrennung von Hexachlorethan

Versuch	VEK-129	
Substanz	Menge [mg]	Rel. Menge [%]
Tetrachlorkohlenstoff	23,65	13,04
Tetrachlorethen	94,92	52,32
Hexachlorbutadien	53,7	29,60
Hexachlorbenzol	7,36	4,06
Kohlendioxid	1,79	0,99
Summe	181,42	
HCl	124,00	
Wiederfindungsrate [%]*	70,41	
Wiederfindungsrate [%]**	81,35	

Tabelle 12: Pyrolyse von Hexachlorcyclohexan

Versuch	PCA-41		PCA-43	
Substanz	Menge [mg]	Rel. Menge [%]	Menge [mg]	Rel. Menge [%]
1,3-Dichlorbenzol	1,30	1,43	0,39	0,56
1,4-Dichlorbenzol	2,05	2,25	1,19	1,69
1,2-Dichlorbenzol	1,10	1,20	0,07	0,10
1,3,5-Trichlorbenzol	12,56	13,81	7,12	10,14
1,2,4-Trichlorbenzol	61,00	67,09	52,01	74,09
1,2,3-Trichlorbenzol	10,50	11,54	6,46	9,20
1,2,4,5-Tetrachlorbenzol	0,19	0,21	0,21	0,29
1,2,3,4-Tetrachlorbenzol	0,22	0,25	0,21	0,30
b-HCH	0,00	0,00	0,09	0,12
g-HCH	1,49	1,63	2,22	3,17
d-HCH	0,00	0,00	0,09	0,12
Hexachlorbutadien	0,52	0,57	0,15	0,21
Summe	90,93		70,21	
HCl	48,00		27,00	
Wiederfindungsrate [%]*	91,32		79,92	
Wiederfindungsrate [%]**	86,46		57,74	

Tabelle 12 (Fortsetzung): Pyrolyse von Hexachlorcyclohexan

Versuch	PCA-45		PCA-47	
Substanz	Menge [mg]	Rel. Menge [%]	Menge [mg]	Rel. Menge [%]
1,3-Dichlorbenzol	2,00	2,69	0,54	0,70
1,4-Dichlorbenzol	1,66	2,23	0,69	0,89
1,2-Dichlorbenzol	0,78	1,04	0,07	0,09
1,3,5-Trichlorbenzol	7,31	9,80	7,63	9,90
1,2,4-Trichlorbenzol	49,15	65,91	57,61	74,77
1,2,3-Trichlorbenzol	5,57	7,47	6,13	7,96
1,2,4,5-Tetrachlorbenzol	1,74	2,33	0,09	0,12
1,2,3,4-Tetrachlorbenzol	1,90	2,54	0,04	0,06
b-HCH	0,16	0,21	0,27	0,35
g-HCH	2,07	2,77	3,98	5,17
d-HCH	0,44	0,59	0,00	0,00
Hexachlorbutadien	1,79	2,40	0,00	0,00
Summe	74,57		77,06	
HCl	55,00		53,00	
Wiederfindungsrate [%]*	78,38		86,92	
Wiederfindungsrate [%]**	83,43		94,78	

Tabelle 12 (Fortsetzung): Pyrolyse von Hexachlorcyclohexan

Versuch	PCA-49		PCA-51	
Substanz	Menge [mg]	Rel. Menge [%]	Menge [mg]	Rel. Menge [%]
1,3-Dichlorbenzol	1,03	1,07	1,77	1,57
1,4-Dichlorbenzol	2,12	2,20	1,80	1,59
1,2-Dichlorbenzol	1,30	1,35	0,78	0,69
1,3,5-Trichlorbenzol	10,42	10,82	13,04	11,52
1,2,4-Trichlorbenzol	64,11	66,59	73,89	65,26
1,2,3-Trichlorbenzol	13,90	14,44	12,34	10,90
1,2,4,5-Tetrachlorbenzol	0,08	0,08	0,00	0,00
1,2,3,4-Tetrachlorbenzol	0,05	0,05	0,61	0,54
b-HCH	0,02	0,02	0,81	0,72
g-HCH	1,57	1,63	1,28	1,13
d-HCH	0,63	0,65	1,20	1,06
Hexachlorbutadien	1,06	1,10	5,70	5,03
Summe	96,28		113,22	
HCl	60,00		64,00	
Wiederfindungsrate [%]*	91,26		85,11	
Wiederfindungsrate [%]**	92,27		98,59	

Tabelle 12 (Fortsetzung): Pyrolyse von Hexachlorcyclohexan

Versuch	PCA-61		PCA132	
Substanz	Menge [mg]	Rel. Menge [%]	Menge [mg]	Rel. Menge [%]
1,3-Dichlorbenzol	1,36	1,70	1,83	0,90
1,4-Dichlorbenzol	1,88	2,36	1,79	0,88
1,2-Dichlorbenzol	0,49	0,62	1,08	0,53
1,3,5-Trichlorbenzol	5,53	6,93	26,02	12,82
1,2,4-Trichlorbenzol	61,18	76,70	51,44	25,34
1,2,3-Trichlorbenzol	4,16	5,21	41,39	20,39
1,2,4,5-Tetrachlorbenzol	0,15	0,19	18,87	9,30
1,2,3,4-Tetrachlorbenzol	0,13	0,17	13,47	6,64
Pentachlorbenzol			3,12	1,54
Hexachlorbenzol			1,36	0,67
b-HCH	0,04	0,05	0,00	0,00
g-HCH	4,74	5,95	42,30	20,84
d-HCH	0,07	0,09	0,00	0,00
Hexachlorbutadien	0,03	0,04	0,33	0,16
Summe	79,77		203,00	
HCl	84,17		58,00	
Wiederfindungsrate [%]*	88,67		93,89	
Wiederfindungsrate [%]**	97,77		90,09	

Tabelle 13: Verbrennung von Hexachlorcyclohexan

Versuch	VCA-59		VCA-69	
Substanz	Menge [mg]	Rel. Menge [%]	Menge [mg]	Rel. Menge [%]
Chlorbenzol	0,01	0,01	0,00	0,00
1,3-Dichlorbenzol	0,87	1,06	0,00	0,00
1,4-Dichlorbenzol	1,24	1,52	0,00	0,00
1,2-Dichlorbenzol	0,47	0,58	0,00	0,00
1,3,5-Trichlorbenzol	5,31	6,51	0,00	0,00
1,2,4-Trichlorbenzol	50,19	61,51	0,002	0,001
1,2,3-Trichlorbenzol	6,51	7,98	0,00	0,00
1,2,4,5-Tetrachlorbenzol	0,69	0,85	0,00	0,00
1,2,3,4-Tetrachlorbenzol	0,00	0,00	0,00	0,00
b-HCH	0,00	0,00	0,00	0,00
g-HCH	1,25	1,53	0,00	0,00
d-HCH	0,00	0,00	0,00	0,00
Hexachlorbutadien	0,00	0,00	0,00	0,00
Ruß	0,00	0,00	3,00	1,44
Kohlendioxid	15,06	18,46	157,14	75,53
Kohlenmonoxid	0,00	0,00	47,92	23,03
Summe	81,60		208,06	
HCl	142,00		177,50	
Wiederfindungsrate [%]*	62,93		80,07	
Wiederfindungsrate [%]**	82,45		75,87	

Tabelle 13 (Fortsetzung): Verbrennung von Hexachlorcyclohexan

Versuch	VCA-71		VCA-75	
Substanz	Menge [mg]	Rel. Menge [%]	Menge [mg]	Rel. Menge [%]
Chlorbenzol	0,00	0,00	0,00	0,00
1,3-Dichlorbenzol	0,00	0,00	0,00	0,00
1,4-Dichlorbenzol	0,00	0,00	0,00	0,00
1,2-Dichlorbenzol	0,00	0,00	0,00	0,00
1,3,5-Trichlorbenzol	0,00	0,00	0,00	0,00
1,2,4-Trichlorbenzol	0,00	0,00	0,01	0,00
1,2,3-Trichlorbenzol	0,00	0,00	0,00	0,00
1,2,4,5-Tetrachlorbenzol	0,00	0,00	0,00	0,00
1,2,3,4-Tetrachlorbenzol	0,00	0,00	0,00	0,00
b-HCH	0,00	0,00	0,00	0,00
g-HCH	0,002	0,00	0,00	0,00
d-HCH	0,00	0,00	0,00	0,00
Hexachlorbutadien	0,00	0,00	0,00	0,00
Ruß	0,00	0,00	1,88	1,01
Kohlendioxid	165,65	75,86	139,60	74,66
Kohlenmonoxid	52,71	24,14	45,50	24,33
Summe	218,36		186,99	
HCl	189,00		171,60	
Wiederfindungsrate [%]*	94,45		86,18	
Wiederfindungsrate [%]**	89,14		86,90	

Tabelle 13 (Fortsetzung): Verbrennung von Hexachlorcyclohexan

Versuch	VCA-133	
Substanz	Menge [mg]	Rel. Menge [%]
Chlorbenzol	0,00	0,00
1,3-Dichlorbenzol	0,05	0,05
1,4-Dichlorbenzol	0,00	0,00
1,2-Dichlorbenzol	0,00	0,00
1,3,5-Trichlorbenzol	0,00	0,00
1,2,4-Trichlorbenzol	0,27	0,26
1,2,3-Trichlorbenzol	0,01	0,01
1,2,4,5-Tetrachlorbenzol	0,01	0,01
1,2,3,4-Tetrachlorbenzol	0,02	0,02
Pentachlorbenzol	2,43	2,32
Hexachlorbenzol	21,62	20,66
b-HCH	0,00	0,00
g-HCH	0,03	0,03
d-HCH	0,00	0,00
Hexachlorbutadien	7,15	6,83
Ruß	0,00	
Kohlendioxid	23,05	22,03
Kohlenmonoxid	50,00	47,78
Summe	104,64	
HCl	52,00	
Wiederfindungsrate [%]*	86,18	
Wiederfindungsrate [%]**	32,70	

Tabelle 14: Pyrolyse von Hexachlorbenzol

Versuch	PBA-34		PBA-36	
Substanz	Menge [mg]	Rel. Menge [%]	Menge [mg]	Rel. Menge [%]
Pentachlorbenzol	0,01	0,01	0,44	0,26
Hexachlorbenzol	177,89	99,99	166,58	99,49
PCB-209	0,01	0,00	0,42	0,25
Summe	177,90		167,44	
Wiederfindungsrate [%]*	88,95		83,66	

Tabelle 14 (Fortsetzung): Pyrolyse von Hexachlorbenzol

Versuch	PBA-38		PBA-53	
Substanz	Menge [mg]	Rel. Menge [%]	Menge [mg]	Rel. Menge [%]
Pentachlorbenzol	0,06	0,04	0,16	0,19
Hexachlorbenzol	166,58	99,90	182,03	219,68
PCB-209	0,11	0,07	0,15	0,19
Summe	166,75		182,34	
Wiederfindungsrate [%]*	79,92		82,86	

Tabelle 14 (Fortsetzung): Pyrolyse von Hexachlorbenzol

Versuch	PBA-55		PBA-63	
Substanz	Menge [mg]	Rel. Menge [%]	Menge [mg]	Rel. Menge [%]
Pentachlorbenzol	0,01	0,01	0,00	0,00
Hexachlorbenzol	179,57	99,98	163,21	100,00
PCB-209	0,02	0,01	0,00	0,00
Summe	179,61		163,21	
Wiederfindungsrate [%]*	85,63		77,99	

Tabelle 14 (Fortsetzung): Pyrolyse von Hexachlorbenzol

Versuch	PBA-130	
Substanz	Menge [mg]	Rel. Menge [%]
Pentachlorbenzol	66,31	14,10
Hexachlorbenzol	368,67	78,37
PCB-209	35,42	7,53
Summe	470,40	
Wiederfindungsrate [%]*	98,89	

Tabelle 15: Verbrennung von Hexachlorbenzol

Versuch	VBA-77		VBA-79	
Substanz	Menge [mg]	Rel. Menge [%]	Menge [mg]	Rel. Menge [%]
Pentachlorbenzol	0,18	0,06	0	0
Hexachlorbenzol	279,82	93,52	88,37	32,7
PCB-209	0,17	0,06	1,62	0,6
Kohlendioxid	6,55	2,19	60,24	22,29
Kohlenmonoxid	12,5	4,18	120	44,41
Summe	299,23		270,22	
HCl	21		144	
Wiederfindungsrate [%]*	79,21		87,55	
Wiederfindungsrate [%]**	79,04		68,95	

Tabelle 15 (Fortsetzung): Verbrennung von Hexachlorbenzol

Versuch	VBA-81		VBA-85	
Substanz	Menge [mg]	Rel. Menge [%]	Menge [mg]	Rel. Menge [%]
Pentachlorbenzol	0	0	0,01	0,00
Hexachlorbenzol	226,57	75,75	2,06	0,59
PCB-209	1,47	0,49	0,15	0,04
Kohlendioxid	15,46	5,17	340,48	97,64
Kohlenmonoxid	55,61	18,59	6,00	1,72
Summe	299,11		348,69	
HCl	76		184,00	
Wiederfindungsrate [%]*	82,083		92,68	
Wiederfindungsrate [%]**	80,42		60,62	

Tabelle 15 (Fortsetzung): Verbrennung von Hexachlorbenzol

Versuch	VBA-131	
Substanz	Menge [mg]	Rel. Menge [%]
Hexachlorbutadien	108,00	22,02
Pentachlorbenzol	4,79	0,98
Hexachlorbenzol	337,63	68,84
PCB-209	8,42	1,72
Kohlendioxid	9,95	2,03
Kohlenmonoxid	21,67	4,42
Summe	490,46	
HCl	184,00	
Wiederfindungsrate [%]*	96,97	
Wiederfindungsrate [%]**	102,99	

Tabelle 16: Pyrolyse von Hexachlorophen

Versuch	PPA-102		PPA-104	
Substanz	Menge [mg]	Rel. Menge [%]	Menge [mg]	Rel. Menge [%]
3,4,6-Trichlor-o-kresol	45,25	24,79	0,05	0,04
2,4,5-Trichlorphenol	60,50	33,15	0,86	0,72
2,3,4-Trichlorphenol	0,69	0,38	0,00	0,00
3,4,5-Trichlor-o-kresol	14,49	7,94	0,20	0,16
2,3,4,6-Tetrachlorphenol	0,67	0,36	0,03	0,02
Hexachlorophen	3,03	1,66	0,51	0,42
Ruß	57,90	31,72	119,00	98,63
Summe	182,52		120,65	
HCl	48,00		114,00	
Wiederfindungsrate [%]*	75,23		81,01	
Wiederfindungsrate [%]**	71,37		81,40	

Tabelle 16 (Fortsetzung): Pyrolyse von Hexachlorophen

Versuch	PPA-106		PPA-134	
Substanz	Menge [mg]	Rel. Menge [%]	Menge [mg]	Rel. Menge [%]
3,4,6-Trichlor-o-kresol	70,16	35,95	0,05	0,03
2,4,5-Trichlorphenol	72,95	37,37	0,56	0,36
2,3,4-Trichlorphenol	1,39	0,71	0,00	0,00
3,4,5-Trichlor-o-kresol	20,86	10,69	0,00	0,00
2,3,4,6-Tetrachlorphenol	1,10	0,56	0,03	0,02
Hexachlorophen	6,84	3,50	0,16	0,10
Ruß*	21,90	11,22	156,00	99,49
Summe	195,19		156,79	
HCl	56,00		62,00	
Wiederfindungsrate [%]*	58,69			
Wiederfindungsrate [%]**	75,42			

Tabelle 17: Verbrennung von Hexachlorophen

Versuch	VPA-107		VPA-109	
Substanz	Menge [mg]	Rel. Menge [%]	Menge [mg]	Rel. Menge [%]
3,4,6-Trichlor-o-kresol	0,00	0,00	0,000	0,000
2,4,5-Trichlorphenol	0,10	0,04	0,001	0,000
2,3,4-Trichlorphenol	0,00	0,00	0,000	0,000
3,4,5-Trichlor-o-kresol	0,00	0,00	0,000	0,000
2,3,4,6-Tetrachlorphenol	0,09	0,03	0,002	0,001
Hexachlorophen	0,12	0,04	0,007	0,003
Ruß	16,80	6,23	7,400	2,965
Kohlendioxid	162,38	60,25	170,890	68,479
Kohlenmonoxid	90	33,40	71,250	28,551
Summe	269,49		249,55	
HCl	134,00		114,00	
Wiederfindungsrate [%]*	83,26		80,38	
Wiederfindungsrate [%]**	86,41		90,89	

Tabelle 17 (Fortsetzung): Verbrennung von Hexachlorophen

Versuch	VPA-111		VPA-135	
Substanz	Menge [mg]	Rel. Menge [%]	Menge [mg]	Rel. Menge [%]
3,4,6-Trichlor-o-kresol	0,05	0,02	0,00	0,00
2,4,5-Trichlorphenol	0,49	0,16	0,39	0,17
2,3,4-Trichlorphenol	0,00	0,00	0,00	0,00
3,4,5-Trichlor-o-kresol	0,03	0,01	0,00	0,00
2,3,4,6-Tetrachlorphenol	0,52	0,17	0,09	0,04
Hexachlorophen	0,03	0,01	0,09	0,04
Ruß	9,40	3,03	0,70	0,30
Kohlendioxid	196,43	63,27	89,05	37,84
Kohlenmonoxid	103,52	33,34	145,00	61,62
Summe	310,47		235,32	
HCl	100,00		110,00	
Wiederfindungsrate [%]*	96,92		78,41	
Wiederfindungsrate [%]**	69,35		73,24	

C Elementaranalysen der angefallenen Rußproben

Tabelle 18: Elementaranalyse der Rußproben

Versuch	Menge [mg]	%C	%H	%Cl	%O
VCA-69	3,00	84,97	3,56	1,82	8,98
VCA-75	1,88	68,14	3,53	4,87	22,45
PPA-102	57,90	80,63	8,02	4,44	4,96
PPA-104	119,00	82,74	5,39	8,02	3,20
PPA-106	21,90	72,46	2,57	17,56	7,40
VPA-107	16,80	83,52	1,39	9,15	5,94
VPA-109	7,40	88,27	1,62	4,61	5,50
VPA-111	9,40	79,29	1,49	12,80	6,41

D Qualitative Analysenergebnisse des Abbaus der Modellsubstanzen durch Peroxide oder ionisierende Strahlung

Tabelle 19: Oxidation mit Wasserstoffperoxid

Substanz	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11	P12	P13	P14	P15	P16
Hexachlorethan	+	+	+	+												
Hexachlorpropen																
Pentachlorethan																
Hexachlorbutadien							T									
Dichlorbenzol					T		T	T								
Trichlorbenzol					+	+	+	+		T						
Tetrachlorbenzol					+	+	+	+								
Pentachlorbenzol							T	T								
Hexachlorbenzol	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Tetrachlorcyclohexen						T	T	T								
Pentachlorcyclohexen					T	T	+	T								
Hexachlorcyclohexan	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Chlorphenol					T		T	T								
Dichlorphenol						T	T	T							+	T
Trichlorphenol					T	T	T	T					+	+	+	+
Tetrachlorphenol													T		T	T
Trichlorbiphenyl																
Tetrachlorbiphenyl																
Unbekannt													+	+	+	+

+ : Substanz in Totalionenchromatogramm nachgewiesen.

T : Spurenprodukt; Substanz durch elektronische Filterung nachweisbar.

Tabelle 20: Oxidation mit Nickelperoxid

Substanz	P20	P21	P22	P23	P24	P25	P26	P27	P28	P29	P30	P31	P32	P33	P34	P35
Hexachlorethan	+	+	+	+												
Hexachlorpropen																
Pentachlorethan																
Hexachlorbutadien	+	+	+	+	+	+	+	+								
Dichlorbenzol					+	+	+	+								
Trichlorbenzol					+	+	+	+		T						
Tetrachlorbenzol					+	+	+	+								
Pentachlorbenzol							T		T		+	+				
Hexachlorbenzol	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Tetrachlorcyclohexen					+	T	T	T								
Pentachlorcyclohexen					T	T	+	T								
Hexachlorcyclohexan	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Chlorphenol					+	+	+	+								
Dichlorphenol					+	+	+	+							+	T
Trichlorphenol					+	+	+	+					+	+	+	+
Tetrachlorphenol													T		T	T
Trichlorbiphenyl					T		T	T								
Tetrachlorbiphenyl					T	T	T	T								
Unbekannt													+	+	+	+

Tabelle 21: Abbau durch ionisierende Strahlung

Substanz	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9	R10R	R11	R12	R13	R14	R15	R16
Hexachlorethan	+	+	+	+												
Hexachlorpropen			+	+												
Pentachlorethan			+	+												
Hexachlorbutadien																
Dichlorbenzol					+	+	+	+								
Trichlorbenzol					+	+	+	+								
Tetrachlorbenzol					+	+	+	+								
Pentachlorbenzol							T	T								
Hexachlorbenzol	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Tetrachlorcyclohexen						T	T	T								
Pentachlorcyclohexen						T		T								
Hexachlorcyclohexan	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Chlorphenol																
Dichlorphenol																
Trichlorphenol																T
Tetrachlorphenol																
Trichlorbiphenyl																
Tetrachlorbiphenyl																
Unbekannt													+	+	+	+

Tabelle 22: Abbau durch ionisierende Strahlung

Substanz	R20	R21	R22	R23	R24	R25	R26	R27	R28	R29	R30	R31	R32	R33	R34	R35
Hexachlorethan	+	+	+	+												
Hexachlorpropen			+	+												
Pentachlorethan			+	+												
Hexachlorbutadien					T	T	T	+								
Dichlorbenzol					+	+	+	+								
Trichlorbenzol					+	+	+	+								
Tetrachlorbenzol					+	+	+	+								
Pentachlorbenzol							T	T								
Hexachlorbenzol	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Tetrachlorcyclohexen						T	T	T								
Pentachlorcyclohexen						T		T								
Hexachlorcyclohexan	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Chlorphenol						T	T									
Dichlorphenol					T	T	T	T								
Trichlorphenol					T	T	+	T								
Tetrachlorphenol					T	T	T	T								
Trichlorbiphenyl																
Tetrachlorbiphenyl																
Unbekannt													+	+	+	+

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von November 1989 bis März 1993 am Institut für Chemische Technologie des Forschungszentrums Jülich.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. E. Merz für die Anregung zu dieser Arbeit, ihre stete Förderung und seine wertvollen Ratschläge.

Für die freundliche Übernahme des Koreferates danke ich Herrn Prof. Dr. W. Keim.

Mein weiterer Dank gilt Herrn Dr. B.-G. Brodda für die Unterstützung bei der Durchführung der Arbeit, Herrn S. Dix, Frau G. Linse und Frau G. Kaiser für die Durchführung der zahlreichen gaschromatographischen Analysen.

Schließlich danke ich allen Mitarbeitern des Instituts, die auf vielfältige Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Desweiteren möchte ich meiner Frau und meinen Eltern für ihre langjährige Unterstützung während des Studiums und der Doktorarbeit danken.

FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH

KFA

Jül-2801
Juli 1993
ISSN 0944-2952