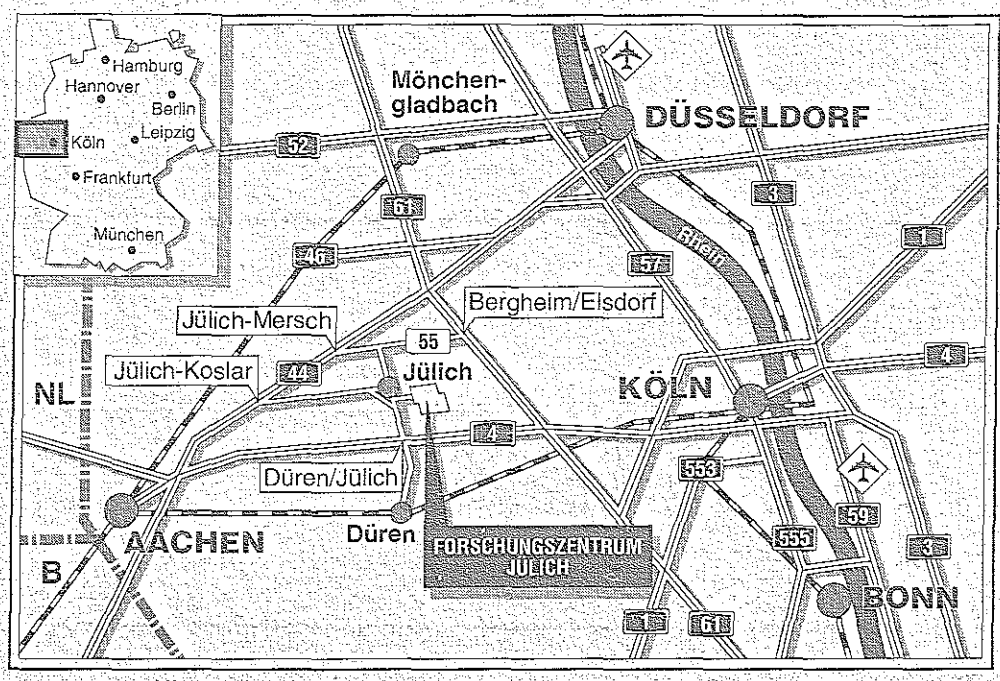
FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH

Institut für Sicherheitsforschung und Reaktortechnik

Chemische und physikochemische Untersuchungen an Sorptionsmaterialien zur Abgasreinigung

Giuseppe Modolo



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 2864
ISSN 0944-2952
Institut für Sicherheitsforschung und Reaktortechnik Jül-2864
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

Chemische und physikochemische Untersuchungen an Sorptions-materialien zur Abgasreinigung

Giuseppe Modolo

INHALTSVERZEICHNIS

1. Einleitung

Die seit dem vergangenen Jahrhundert aufkommende Industriegesellschaft hat ihre stets wachsenden Abfallmengen im wesentlichen auf zwei Wegen entsorgt: durch direkte Deponierung einerseits und andererseits - in geringerem Umfange - durch Verbrennung der Abfälle und Deponierung der dabei anfallenden Reststoffe. Für die Verbrennung spricht die erhebliche Reduktion der Menge und des Volumens des Abfalls, ein weiterer nicht zu unterschätzender Gesichtspunkt ist aber auch die damit einhergehende "Hygienisierung" des Abfalls.

Bis Ende der siebziger Jahre war die Müllverbrennung wenig umstritten. In den letzten Jahren verliert sie aber in der öffentlichen Diskussion zunehmend an Akzeptanz /1,2/. Als Hauptargument gegen die thermische Behandlung von Abfällen wird die Freisetzung von Schadstoffen angeführt, insbesondere von "krebserzeugenden" Substanzen; eine besondere Aufmerksamkeit hat dabei die Schadstoffklasse der "Dioxine und Furane" auf sich gelenkt.

Tabelle 1: Entwicklung der Emissionsgrenzwerte für Müllverbrennungsanlagen

Schadstoff [mg/m³]		TA-Luft 1974	TA-Luft 1986	17. BImSchV
Staub		100	30	10
SO_2		-	100	50
HCl		100	50	10
HF		5	2	1
NO_x		-	500	200
CO		1000	100	50
organische Verbindungen		20	20	10
PCDD/PCDF		-	-	0,1 ng TE*/m³
Staubinhaltsstoffe				
Klasse I	Hg	20	0,2	0,05
	Cd, Tl			0,05
Klasse II	As, Co, Ni, Se, Te	50	1	insgesamt 1
Klasse III	Sb, Pb, Cr, Co, Sn, Cu, Mn, V	75	5	

*TE = Toxizitätsäquivalent des 2,3,7,8-TCDD

Die zunehmende Verknappung und Verteuerung von geeignetem Deponieraum haben inzwischen zu ersten Erfolgen der Müllreduzierung durch Getrenntsammlung und Wiederverwertung von Wertstoffen geführt. Doch zunehmende Abfallentsorgungsprobleme machen deutlich, daß auch in Zukunft auf eine thermische Abfallverwertung nicht verzichtet werden kann /3/. Um die Akzeptanz der Abfallverbrennung zu erhöhen, sind in letzter Zeit einerseits vom Gesetzgeber strenge Auflagen beschlossen und andererseits von Anlagenherstellern leistungsfähigere Abgasreinigungsverfahren entwickelt worden. Die Entwicklung der Emissionsgrenzwerte für Abfallverbrennungsanlagen ist in Tabelle 1 aufgeführt. Man erkennt, daß die bereits niedrigen Grenzwerte der TA Luft 86 durch die Ende 1990 in Kraft getretene 17. BImSchV /4/ weiter drastisch reduziert worden sind.

Für die Einhaltung dieser verschärften Emissionsgrenzwerte ist eine Nachrüstung der Rauchgasreinigung mit zusätzlichen Gasreinigungstechniken unumgänglich geworden.

2. Problemstellung und Ziel der Arbeit

2.1 Organische Schadstoffe in der Müllverbrennung

Technische Verbrennungsprozesse laufen praktisch nie ganz vollständig ab, so daß bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe und Abfall neben den Emissionen der vollständigen Verbrennung (CO_2, H_2O, HCl, HF, SO_2, NO_x und CO) auch organische Spurenstoffe emittiert werden. Aus der Vielzahl der organischen Rauchgasinhaltsstoffe widmet man zwei Schadstoffklassen ein besonderes Interesse /5,6/.

Zuerst fand die Gruppe der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAKs) mit ihrem bekanntesten Vertreter Benzo(a)pyren (BaP) Beachtung. Vielen Substanzen dieser Stoffklasse wird aufgrund von Tierexperimenten und epidemologischen Untersuchungen ein kanzerogenes und mutagenes Potential zugesprochen /7,8/.

PAKs sind höhermolekulare Abkömmlinge des Benzols und sind auch ubiquitär in der Natur zu finden. Sie kommen entweder als eigenständige Verbindungen (z. B. in Erdöl) oder an Matrices (z. B. Kohle) gebunden vor. Zum anderen entstehen PAKs bei der unvollständigen Verbrennung oder Pyrolyse aus organischem Material. Hauptquellen sind Abgase von privaten und industriellen Verbrennungsöfen, sowie Abgase von Otto- und Dieselmotoren. Bei diesen Prozessen werden sie in die Luft emittiert, teils an Partikel adsorbiert, teils im gasförmigen Zustand /9/. Über Vorkommen, Bildung und Analytik der PAKs ist in /10/ zusammenfassend berichtet worden.

Eine besondere Aktualität hat die Schadstoffgruppe der polychlorierten Dibenzodioxine (PCDDs) und der polychlorierten Dibenzofurane (PCDFs) erlangt, die spätestens seit dem Unglücksfall von Seveso (Italien, 1976) in der breiten Öffentlichkeit und in der Fachwelt diskutiert werden. In jüngster Zeit gewinnen den PCDDs/PCDFs verwandte Verbindungen wie (coplanare) PCBs /11/, aber auch bromierte und gemischt halogenierte Dioxine/Furane /12,13/ sowie die Schwefelanalogen /14,15/ zunehmend an Beachtung.

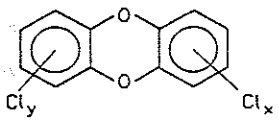
2.1.1 Polychlorierte Dibenzodioxine und polychlorierte Dibenzofurane

Die PCDDs und PCDFs sind zwei Verbindungsklassen tricyclischer, fast planarer aromatischer Ether mit ein bis acht Chloratomen mit ähnlichen chemischen, physikalischen und biologischen Eigenschaften. Die Anzahl der Chloratome wird durch das Präfix Mono (1) bis Octa (8) ausgedrückt. Insgesamt gibt es 75 PCDD- und 135 PCDF-Isomere. Zu jeder Homologengruppe (gleiche Anzahl von Chloratomen) erhält man unterschiedlich viele Isomere (Tabelle 2).

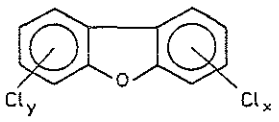
Von den 210 verschiedenen PCDDs/PCDFs sind etwas mehr als ein Dutzend (2,3,7,8-chlorsubstituierte Verbindungen) toxikologisch bedenklich. Die Toxizität dieser Verbindungen ist bei akuter Exposition in µg/kg-Bereich gegeben. Bei chronischer Exposition treten toxische Effekte in ng/kg-Bereich auf /16,17/. Dazu gehört auch das am häufigsten untersuchte hochtoxische 2,3,7,8-TCDD, das im allgemeinen Sprachgebrauch auch als "Dioxin" oder "Seveso-Gift" bezeichnet wird. Dem 2,3,7,8-TCDD konnte in zahlreichen Tierversuchen ein kanzerogenes Potential zugesprochen werden. Die kanzerogene Wirkung auf den Menschen ist bis heute ungeklärt. Ebenfalls umstritten sind Mutagenität und Teratogenität /18,19/.

Zur Bewertung der Toxizität von Dioxinen und Furanen untereinander sind "Toxizitätsäquivalente" (TE) (die Anführungsstriche sollen auf das wissenschaftlich nicht befriedigende Prinzip dieses Verfahrens /20/ hinweisen) festgelegt worden, die die Toxizität der jeweiligen Komponente in Relation zu 2,3,7,8-TCDD (TE = 1) wiedergeben. Man unterscheidet verschiedene Bewertungsmodelle, wobei der in der 17. BImSchV festgelegte Emissionsgrenzwert von 0,1 ng TE/m³ für die Abgase aus Müllverbrennungsanlagen nach der NATO-Berechnung zu ermitteln ist /4/.

Tabelle 2: Strukturformeln der PCDDs/PCDFs und Zahlen der möglichen Isomere



Polychlordibenzo-p-dioxine
(PCDD)



Polychlordibenzofurane
(PCDF)

Anzahl der Chloratome		Anzahl der PCDD-Isomere	Anzahl der PCDF-Isomere
Mono	(1)	2	4
Di	(2)	10	16
Tri	(3)	14	28
Tetra	(4)	22	38
Penta	(5)	14	28
Hexa	(6)	10	16
Hepta	(7)	2	4
Octa	(8)	1	1
Kongenere		75	135

PCDDs und PCDFs sind bekannt als ubiquitär vorkommende Umweltchemikalien /21/. Im Gegensatz zu den meisten anderen Umweltchemikalien wurden sie jedoch niemals vom Menschen industriell zu irgend einem Zweck hergestellt. Neben einigen punktuellen Kontaminationen (Unglücksfall Seveso) entstehen sie als Nebenprodukte bei chemischen und thermischen Prozessen. Als Quellen für den Eintrag in die Umwelt werden folgende Bereiche genannt /22-24/ :

1. Chemische Produktionsprozesse, insbesondere diejenigen, bei denen Chlorphenole, Chlorbenzole und andere Chlorverbindungen hergestellt oder verwendet werden.

2. Thermische Prozesse; neben Hausmüll-, Sondermüll-, Klinikmüll- und Klärschlammverbrennung auch Emissionen von Verbrennungsmotoren und natürliche Quellen wie Waldbrände und Vulkanausbrüche.

2.2 Stand der Rauchgasreinigungstechnik

Abbildung 1 zeigt grob vereinfacht das Schema einer den heutigen Anforderungen genügenden Abfallverbrennung mit den drei Hauptbestandteilen Verbrennung, konventionelle Rauchgasreinigung und der weitergehenden Rauchgasreinigung.

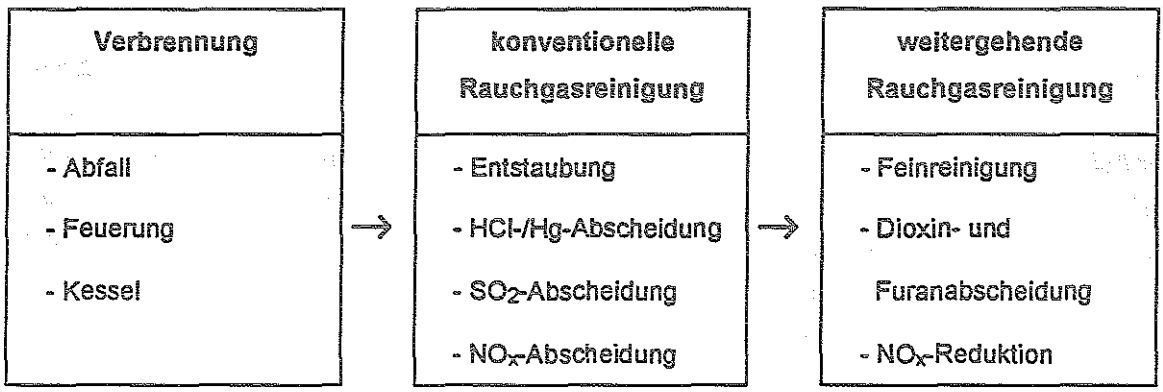


Abbildung 1: Schema einer Abfallverbrennungsanlage

Durch feuerungstechnische Maßnahmen werden die Emissionen von Kohlenmonoxid und weitgehend auch der organischen Bestandteile und Stickoxide beeinflußt /25,26/. Die konventionelle Abgasreinigung besteht im wesentlichen aus Verfahren zur Entstaubung sowie zur Abscheidung der sauren Abgaskomponenten einschließlich der Schwermetalle /27,28/.

Die unter dem Oberbegriff "weitergehende Rauchgasreinigung" zusammengefaßten Verfahren gliedern sich im wesentlichen in Verfahren zur Entstickung, Dioxinminderung sowie der generellen weiteren Absenkung aller übrigen Schadstoffe auf /29-33/. Neben einigen exotischen Verfahren, wie Eindüsen von tertiären Aminen /34/ und H_2O_2 /35/ sind in der Dioxin/Furan-Minderungstechnik zwei Verfahren hervorzuheben und zwar die Katalysator- sowie die Adsorptionstechnik. Im derzeitigen Stand der Anwendung kommen die Aktivkoksfilter am häufigsten zum Einsatz. Dies wohl auch deshalb, weil neben der Furan/Dioxin-Abscheidung in diesen Filtern auch einige andere Schadstoffe, die in vorgeschalteten Reinigungsstufen eine nicht ausreichende Abscheidung erfahren haben, zurückgehalten werden. Dies gilt im besonderen für Quecksilber, HCl und SO_2.

Das Katalysatorverfahren ist speziell zur selektiven katalytischen Reduktion von Stickstoffoxiden (SCR) entwickelt worden und hat bereits großtechnische Reife erlangt /36,37/. Bei diesem Verfahren wird Ammoniak in das Rauchgas eingespeist, und bei Temperaturen um 300°C erfolgt an SCR-Katalysatoren auf Basis Titandioxid die Reduktion von NO_x zu N_2 und H_2O. In Labor- und Pilotanlagen konnte gezeigt werden, daß diese Technik auch zur katalytischen Zerstörung von Dioxinen und Furanen geeignet ist /38,39/.

2.2.1 Feinreinigung mit Aktivkoks

Adsorptionsverfahren werden seit Jahrzehnten erfolgreich in der Abluft- und Abgasreinigung eingesetzt. Hauptanwendungsgebiete sind die Geruchsbeseitigung und vor allem die Lösemittelrückgewinnung /40-43/. In neuester Zeit gewinnt die Adsorptionstechnik in der Rauchgasreinigung zunehmend an Bedeutung /44/.

Aufgrund ihrer guten Adsorptionseigenschaften werden kohlenstoffhaltige Adsorbentien zur Abscheidung einer Vielzahl von Rauchgasinhaltsstoffen eingesetzt. Großtechnisch sind Aktivkokse auf Basis Steinkohle und Braunkohle (Herdofenkoks) verfügbar. Beide haben vergleichbare Adsorptionseigenschaften /45,46/, doch aufgrund seines einfacheren Herstellungsverfahrens und im Vergleich zu Aktivkoks deutlich niedrigeren Preises (1/10) sind ausschließlich für Herdofenkoks Verfahrenskonzepte entwickelt und großtechnisch realisiert worden /47-50/.

Herdofenkoks (HOK) wird nach dem sogenannten Herdofenprozeß aus rheinischer Braunkohle hergestellt /51/. Er besitzt eine spezifische Oberfläche von ca. 300 m^2/g. Neben seinen adsorptiven Eigenschaften, die vornehmlich auf den Kohlenstoff zurückzuführen sind, besitzt er auch katalytische Eigenschaften. So wird SO_2 mit dem Restsauerstoff des Rauchgases auf der Koksoberfläche zu SO_3 oxidiert, welches mit Wasser zu Schwefelsäure weiterreagiert. In Pilot- und in großtechnischen Anlagen konnte gezeigt werden, daß neben SO_2, HCl, HBr, HF, Cl_2, Schwermetallen und Feinststäuben mit anhaftenden Schadstoffen auch organische Verbindungen, insbesondere Dioxine und Furane, bis unter der Nachweisgrenze zurückgehalten werden. Mit Ausnahme des Stickstoffoxidgrenzwertes von 200 mg/m^3 können mit Herdofenkoks alle Grenzwerte der 17. BImSchV eingehalten bzw. deutlich unterschritten werden. Über Abscheidemechanismen, Verfahrenskonzepte und Sicherheitstechnik ist ausführlich in /52,53/ berichtet worden. Im großtechnischen Einsatz unterscheidet man die Verfahrensvarianten Festbettechnik, Flugstromverfahren und zirkulierende Wirbeltechnik.

In der Festbettechnik wird der Herdofenkoksfilter mit Rauchgasen bei einer Temperatur von 100 - 120°C im Kreuz- oder im Gegenstrom (oder Kombinationsverfahren) mit einer Anströmgeschwindigkeit von 0,1 - 0,3 m/s durchströmt.

Im Flugstromadsorber wird dem Rauchgas bei 100 - 120°C ein Gemisch aus HOK und Kalk zudosiert. Die Schadstoffabscheidung erfolgt im Flugstrom mit nachgeschaltetem Gewebefilter. Im Vergleich zur Festbettechnik ist bei diesem Verfahren die selektive Schadstoffabscheidung nicht gegeben.

Einen Mittelweg zwischen der Festbetttechnik und dem Fluidverfahren stellt die Schadstoffabscheidung in der zirkulierenden Wirbelschicht (ZWS) dar. Ein Vergleich der drei Verfahren findet sich in /54/.

2.3 Ziel der Arbeit

Neben Oxidationsverfahren gewinnt die Adsorptionstechnik zunehmend an Bedeutung. In Müll- und Sondermüllverbrennungsanlagen werden bereits heute Adsorptionsfilter auf Basis Braunkohlenkoks als Rauchgasreinigungskomponente erfolgreich eingesetzt. Hier sind bereits eingehende Untersuchungen über das Verhalten der anorganischen Rauchgasbestandteile (SO_2, HCl, HBr, Cl_2, Schwermetalle) in Labor- und Pilotanlagen durchgeführt worden. Bei den organischen Schadstoffen, und hier interessiert besonders die Stoffgruppe der Dioxine und Furane, konnte zwar gezeigt werden, daß diese Substanzen bis unter der Nachweisgrenze zurückgehalten werden, jedoch die Mechanismen des Adsorptions- sowie auch Desorptionsprozesses sind noch völlig ungeklärt.

Vor diesem Hintergrund soll im ersten Teil der vorliegenden Arbeit das Adsorptions- und Desorptionsverhalten von organischen Schadstoffen an verschiedenen Sorptionsmaterialien unter praxisnahen Bedingungen experimentell untersucht werden. Durch gezielte Auswahl von Adsorptiven aus den Schadstoffklassen der Aromaten, PAKs und der PCDDs/PCDFs soll auf ihre stoffspezifische Adsorbierbarkeit hin untersucht werden. Dabei sollen die Adsorptionseigenschaften von verschiedenen Adsorbentien unter dynamischen Bedingungen, d.h. in einem durchströmten Festbett, untersucht und miteinander verglichen werden. Mit Hilfe einer thermogravimetrischen Methode ist das Desorptionsverhalten von beladenen Adsorbentien zu untersuchen.

Der zweite Teil der Arbeit befaßt sich mit dem thermischen Verhalten von organischen Schadstoffen die auf Herdofenkoks (HOK) gebunden sind. Im Gegensatz zu obigen Untersuchungen wird HOK in realistischen Schadstoffkonzentrationen mit ausgewählten Modellsubstanzen belegt. Anschließend wird die Desorptionscharakteristik unter simulierten Bedingungen von Normalbetrieb und Betriebsstörungen in verschiedenen Versuchsanlagen untersucht. Dieser Teil der Arbeit wurde ausgeführt im Rahmen des zwischen der Rheinbraun Aktiengesellschaft und dem Forschungszentrum Jülich GmbH abgeschlossenen F&E-Vertrages zum Thema "Untersuchungen zur thermischen Stabilität adsorbierter organischer Verbindungen an Herdofenkoks aus der Rauchgasnachreinigung" innerhalb des Forschungsvorhabens "Sicherheitstechnische Untersuchungen zur Anwendung von Braunkohlenprodukten im Umweltbereich".

3. Adsorption organischer Schadstoffe an verschiedenen Adsorbentien

3.1 Allgemeine Grundlagen

Unter Adsorption versteht man die Anlagerung von Molekülen (Adsorptiv) aus fluiden Phasen an der Oberfläche eines Festkörpers (Adsorbens). Der umgekehrte Vorgang, das Freisetzen adsorbierter Moleküle von der Feststoffoberfläche in die fluide Phase, nennt man Desorption. Die Begriffe der Adsorption und Desorption sind in Abbildung 2 veranschaulicht.

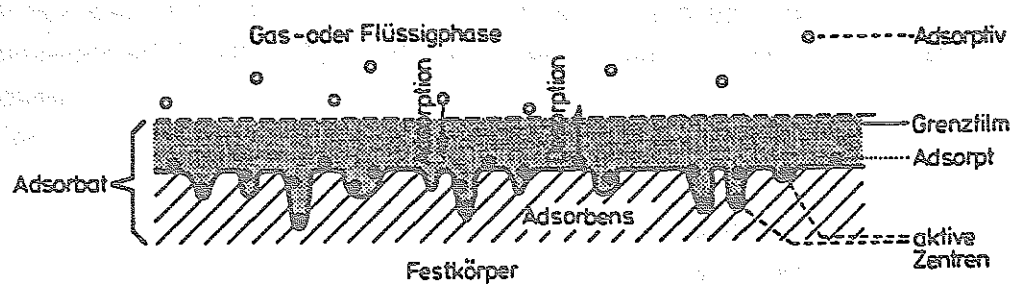


Abbildung 2: Grundbegriffe der Adsorption /55/

Sind die Bindungskräfte zwischen Adsorptiv und Adsorbens rein physikalischer Natur (van der Waals'sche Kräfte), spricht man von Physisorption. Im Gegensatz dazu liegen bei der Chemisorption chemische Bindungskräfte vor. Die Adsorption ist eine exotherme Reaktion, bei der "Adsorptionswärme" freigesetzt wird; die Desorption verläuft endotherm.

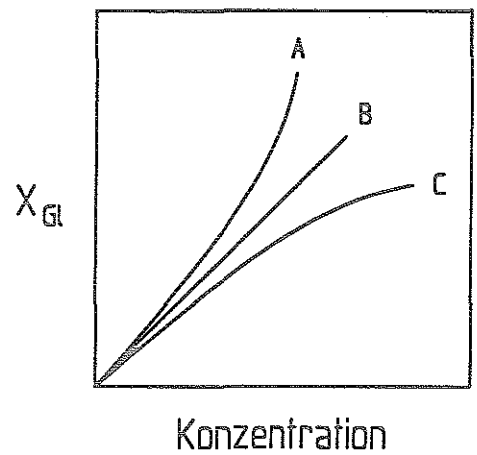
Die wichtigsten Anwendungsgebiete sowie eine zusammenfassende Darstellung der physikalischen Grundlagen der Adsorption sind in Übersichtsartikeln von Jüntgen /55/, Brauer /43/, Mersmann /42,56/ und Kast /41,57/ beschrieben. Im folgenden werden zum besseren Verständnis der später beschriebenen Untersuchungen einige Grundbegriffe über Gleichgewicht, Kinetik, Dynamik der Adsorption und Adsorbentien vorgestellt.

3.1.1 Adsorptionsgleichgewicht

Das Adsorptionsgleichgewicht bei einer bestimmten Temperatur wird beschrieben durch die Adsorptionsisotherme. Diese beschreibt den Zusammenhang zwischen der Beladung X, der Konzentration c des Adsorptivs in der Gasphase und der absoluten Temperatur T (Gleichung 1).

$$X = f(c, T) \qquad (1)$$

Die experimentell erhaltenen Adsorptionsisothermen weisen mannigfaltige Formen auf, die in /55/ nach einer Klassifizierung von Brunauer zusammengestellt sind. Man unterscheidet zur Abszisse konkave (d. h. günstige Isothermen) und zur Abszisse konvexe (ungünstige) Isothermen (Abbildung 3). Besonders wichtig für die technische Adsorption sind die günstigen Isothermentypen, die auf eine große Wechselwirkung zwischen Adsorptiv und Adsorbens zurückzuführen sind.



C = günstige Isotherme
B = lineare Isotherme (Henry)
A = ungünstige Isotherme

Abbildung 3: Schematischer Verlauf von Adsorptionsisothermen

Die Adsorptionsisotherme wird mit Hilfe verschiedener empirischer und physikalisch begründeter Modellvorstellungen beschrieben. Zur Darstellung einfacher linearer Adsorptionsisothermen dient die empirische Henry-Gleichung (2), die sich bei sehr kleinen Konzentrationen bewährt hat /41/.

$$X = K_H \cdot c \qquad (2)$$

Mit Erhöhung der Adsorptivkonzentration wird die Zunahme an Beladung pro Konzentrationseinheit kleiner. Empirisch wird dies von der Freundlich-Gleichung (3) berücksichtigt /58/.

$$X = K_F \cdot c^n \qquad (3)$$

Der Sättigungsbereich wird von der Freundlich-Gleichung allerdings nicht wiedergegeben.

Die Langmuir-Gleichung (4) ist eine der am häufigsten benutzten Gleichungen /59/.

$$X = X_{mon} \cdot \frac{K_L \cdot c}{1 + K_L \cdot c} \qquad (4)$$

Diese Gleichung ist aus einer kinetischen Betrachtung des Adsorptions- und Desorptionsvorganges und einer Reihe von Voraussetzungen abgeleitet worden:

- die Adsorptionsoberfläche ist energetisch homogen
- die Adsorptionsenergie ist überall gleich und konstant
- jede Adsorptionsstelle kann nur von einem Molekül besetzt werden (monomolekulare Adsorptiv-Belegungsschicht)
- zwischen den adsorbierten Molekülen bestehen keine Wechselwirkungen.

Als Erweiterung der Langmuir-Isotherme wurde für mehrschichtige Adsorption die BET-Gleichung (5) entwickelt /60/. Folgende Annahmen liegen der Ableitung zugrunde:

- Die Adsorptionswärme der ersten Schicht ist vom Bedeckungsgrad unabhängig.
- Die Adsorptionswärme der weiteren Schichten ist gleich der Kondensationswärme.

Für den Grenzfall unendlich vieler adsorbierter Schichten erhält man die BET-Gleichung:

$$X = X_{mon} \frac{K_{BET} \cdot c/c_S}{(1 - c/c_S) \cdot [1 + (K_{BET} - 1) \cdot c/c_S]} \qquad (5)$$

Eine detaillierte Diskussion der verschiedenen Isothermentypen erfolgt in /41/.

3.1.2 Adsorptionskinetik

Für den Ablauf von Adsorptionsprozessen hat neben der Adsorptionsisotherme die Adsorptionskinetik entscheidende Bedeutung. Die Adsorptionskinetik beschreibt den Zusammenhang zwischen der Sorptionsgeschwindigkeit, Adsorbensstruktur, den Eigenschaften des Adsorptivs sowie den speziellen äußeren Bedingungen /61/. Bei einer Adsorption eines einzelnen Adsorptivs aus einem Trägergasstrom an ein poröses Adsorbens läßt sich der Adsorptionsvorgang in folgende Schritte aufteilen:

1. Transport des Adsorptivs durch die Grenzschicht, welche am Adsorberkorn anhaftet (Filmdiffusion, äußere Diffusion)
2. Transport des Adsorptivs im Inneren des Adsorberkorns (Korndiffusion, innere Diffusion)
3. Eigentlicher Adsorptionsschritt

Der dritte Schritt, die eigentliche Adsorption, läuft im Vergleich zu den beiden vorhergehenden Teilschritten so schnell ab, daß er vernachlässigt werden kann. Je nach Struktur des Adsorptivs und des Adsorbens kann die Film- und/oder die Korndiffusion geschwindigkeitsbestimmend sein. Zur Beschreibung der Transportmechanismen existieren zahlreiche mathematische Modelle /41/. Eine experimentelle Überprüfung erfolgt meistens durch Versuche am Einzelkorn /62-67/. Bei dieser gravimetrischen Methode wird die zeitliche Änderung des Gewichts einzelner Adsorbenskörner bei einer bestimmten Gaskonzentration gemessen. Eine wichtige Größe, die mit dieser Methode ermittelt werden kann, ist der scheinbare Diffusionskoeffizient.

3.1.3 Adsorptionsdynamik

Die Adsorptionsdynamik beschreibt sowohl den zeitlichen als auch den räumlichen Verlauf der Adsorption innerhalb eines Adsorbers. Der Beladungsverlauf in einem durchströmten Festbettadsorber wird durch seine Durchbruchskurve charakterisiert. Durch die kontinuierliche Messung der Adsorptivkonzentration am Adsorberausgang wird die Durchbruchskurve erhalten. Die Entstehung einer Durchbruchskurve und der Verlauf der Adsorberbeladung zu verschiedenen Zeiten ist in Abbildung 4 dargestellt.

Wird der Adsorber mit konstanten Bedingungen (Strömungsgeschwindigkeit, Adsorptivkonzentration) von oben nach unten durchströmt, bildet sich eine Adsorptionszone aus, die in Strömungsrichtung mit konstanter Geschwindigkeit durch den Adsorber wandert. Diese Zone, in der die Adsorption stattfindet, nennt man Massenübergangszone MTZ (engl. Mass Transfer Zone , MTZ). Innerhalb der MTZ fällt die Adsorptivkonzentration vom Eingangswert auf Null ab. Zum Zeitpunkt t_D (Durchbruchszeit) erreicht die MTZ den Adsorberausgang. An diesem Punkt tritt Durchbruch auf. Danach steigt die Adsorptivkonzentration am Adsorberausgang bis zum Eingangswert c_0 an. Zum Zeitpunkt t_S (Sättigungszeit) ist der Adsorber gesättigt.

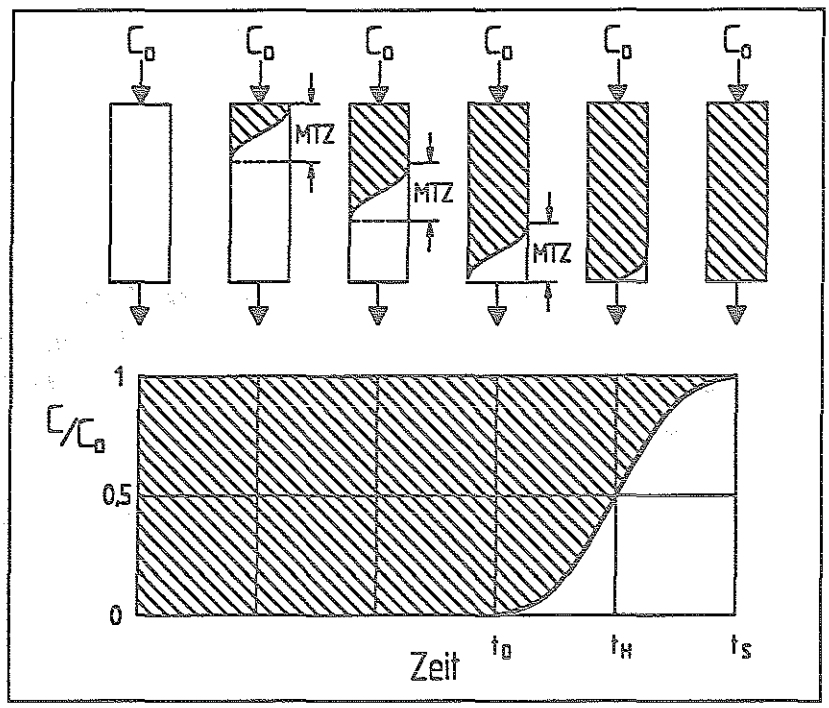


Abbildung 4: Schematischer Beladungsverlauf und Durchbruchskurve eines durchströmten Festbettadsorbers /68/

Die Form (Steilheit und Symmetrie) der Durchbruchskurve wird von folgenden Größen beeinflußt:

- Strömungsgeschwindigkeit
- Adsorptivkonzentration
- Eigenschaften des Adsorptivs (Molekülgröße, Struktur)
- Eigenschaften des Adsorbens (Partikelgröße, Porenstruktur)
- geometrische Dimensionierung des Adsorbers
- Adsorptionskinetik
- Adsorptionsdynamik

Der Einfluß dieser Parameter ist in /69/ näher beschrieben worden. Die Geschwindigkeit und die Länge der Massenübergangszone sind entscheidende Kriterien für jede Adsorberauslegung und können mit Hilfe eines empirischen Modells, das erstmals von Michaels /70/ für den Ionenaustausch entwickelt wurde, berechnet werden. Unter der Voraussetzung, daß sich eine MTZ mit konstanter Höhe ausbildet, die mit konstanter Geschwindigkeit durch den Adsorber wandert, gilt:

$$h_{MTZ} = h_{Ads} \cdot \frac{t_S - t_D}{t_S - (1-F)(t_S - t_D)} \qquad (6)$$

$$v_{MTZ} = \frac{h_{MTZ}}{(t_S - t_D)} \tag{7}$$

Der Symmetriefaktor F berücksichtigt die Form der Durchbruchskurve und wird folgendermaßen definiert:

$$F = \frac{t_H - t_D}{t_S - t_D} \tag{8}$$

Für symmetrische Durchbruchskurven wird F = 0,5. Bei nicht idealen (unsymmetrischen) Kurven liegt F oft zwischen 0,3 und 0,45 /71/. Mit dieser einfachen Methode können die im Versuchsadsorber ermittelten Durchbruchskurven auf technische Adsorptionsreaktoren übertragen werden /55/. Jedoch müssen das Adsorbens nach Art und Größe, die Adsorptivkonzentration sowie die Strömungsgeschwindigkeit für den technischen und Versuchsadsorber übereinstimmen /43/.

3.1.4 Adsorbentien

Die wichtigsten technischen Adsorbentien sind kohlenstoffhaltige wie Aktivkohle, Aktivkoks und Kohlenstoffmolekularsiebe sowie Adsorbentien auf Basis Kieselsäure, Aluminiumoxid und anderer Metalloxide. Daneben werden in neuester Zeit auch polymere Adsorbentien wie z. B. Styrol-Divinylbenzol-Copolymerisate eingesetzt /56,72/. Während kohlenstoffhaltige Adsorptionsmittel mehr hydrophoben Charakter (vornehmlich zur Adsorption organischer und anderer unpolaren Verbindungen) aufweisen, zeichnen sich die oxidischen durch eine hohe Hydrophilie aus und adsorbieren bevorzugt polare Substanzen. Alle diese Adsorbentien besitzen eine große spezifische Oberfläche (zwischen 300 - 1500 m^2/g Adsorbens), die durch ein ausgeprägtes Porensystem zustande kommt. In Abhängigkeit vom Porendurchmesser unterscheidet man nach IUPAC-Norm /73/ vier verschiedene Porenarten.

Makro-Poren	$d > 25$ nm
Meso-Poren	$25 \text{ nm} > d > 2$ nm
Mikro-Poren	$2 \text{ nm} > d > 0{,}4$ nm
Submikro-Poren	$d < 0{,}4$ nm

Die Adsorptionseigenschaften der verschiedensten Adsorbentien werden im wesentlichen von der Porenstruktur, der Porengrößenverteilung, der spezifischen Oberfläche und den Oberflächeneigenschaften bestimmt. Über Eigenschaften und Anwendungsgebiete wird in Übersichtsartikeln von Seewald /74/, Mersmann /56/, Wirth /75/ und Klein /76/ ausführlich berichtet.

3.2 Charakterisierung der eingesetzten Adsorbentien

In der vorliegenden Arbeit wurden folgende Adsorbentien eingesetzt:

1. Herdofenkoks (HOK) der Firma Rheinbraun, der großtechnisch in der Rauchgasreinigung eingesetzt wird.
2. Aktivkohle (Fa. Merck) für gaschromatographische Zwecke.
3. Ein sogenannter Pyrolysekoks, der durch Pyrolyse von getrocknetem Klärschlamm am Institut für Chemische Technologie des Forschungszentrums Jülich im Rahmen einer Dissertation hergestellt wurde /77/.
4. Molekularsieb 10Å der Firma Merck.
5. Molekularsieb 5Å der Firma Merck.
6. Adsorberharz XAD-2 der Firma Serva.
7. Adsorberharz XAD-4 der Firma Serva, das wie die Variante XAD-2 auch für spätere Untersuchungen (Abschnitt 5.3.10.1) als Schadstofffänger eingesetzt werden soll.

Die Strukturdaten der eingesetzten Adsorbentien sind in Tabellen 3 und 4 aufgeführt. Die spezifische Oberfläche wurde mit Hilfe eines QUANTASORBs der Firma Quantachrome Corporation nach der BET-Methode durch Stickstoff-Adsorption bestimmt. Das spezifische Volumen der Meso- und Makro-Poren wurde mit Hilfe der Quecksilberporosimetrie gemessen. Das Verfahren beruht darauf, daß nicht benetzendes Quecksilber unter steigendem Druck (bis zu 2000 bar) in die Poren hineingepreßt wird. Aus dem Druck kann rechnerisch ein Porendurchmesser ermittelt werden, sodaß ein Zusammenhang zwischen Porenvolumen (= eingedrungenes Quecksilber) und Porendurchmesser aufgezeigt werden kann. Mit dieser Methode lassen sich bei den angewandten maximalen Drücken von 2000 bar nur Porenradien bis herab zu 30Å erfassen, d. h. die für die Adsorption wichtigen Mikroporen können nicht gemessen werden.

Tabelle 3: Eigenschaften der eingesetzten Adsorbentien

Adsorbens	Schüttdichte [g/cm^3]	Korngröße [mm]	Aschegehalt [Gew.-%]	C-Gehalt [Gew.-%]	BET-Oberfläche [m^2/g]
Aktivkohle	0,455	1,4-1,6	n.b	n.b	1125
Herdofenkoks	0,488	1,6-2,0	9,0	87,0	295
Pyrolysekoks	0,293	1,0-2,0	89,4	14,5	63
Molekularsieb 10Å	0,720	1,8-2,0	n.b	n.b	455
Molekularsieb 5Å	0,720	1,8-2,0	n.b	n.b	370
XAD-2	0,383	0,3-1,2	n.b	n.b	330
XAD-4	0,383	0,3-1,2	n.b	n.b	806

Tabelle 4: Ergebnisse der Quecksilber-Porosimetrie 1)

Adsorbens	Makroporenvolumen [cm^3/g] Porenradius: > 7500 nm	Meso-u. Makroporenvolumen [cm^3/g] Porenradius: 7500 - 3,6 nm	Gesamtvolumen [cm^3/g] Porenradius: >7500 - 3,6 nm
Aktivkohle	0,1677	0,2180	0,3857
Herdofenkoks	0,5234	0,3694	0,8928
Pyrolysekoks	0,5678	0,5543	1,1221
Molekularsieb 10Å	0,0445	0,2261	0,2706
Molekularsieb 5Å	0,0895	0,2776	0,3671
XAD-2	0,1576	0,4177	0,5753
XAD-4	0,4323	0,3675	0,7998

1) Für die Durchführung der Messungen möchte ich mich an dieser Stelle beim Institut für Reaktorwerkstoffe (IRW) des Forschungszentrums Jülich bedanken

In Abbildung 5 und 6 sind die Ergebnisse in Form von Summenverteilungskurven dargestellt.

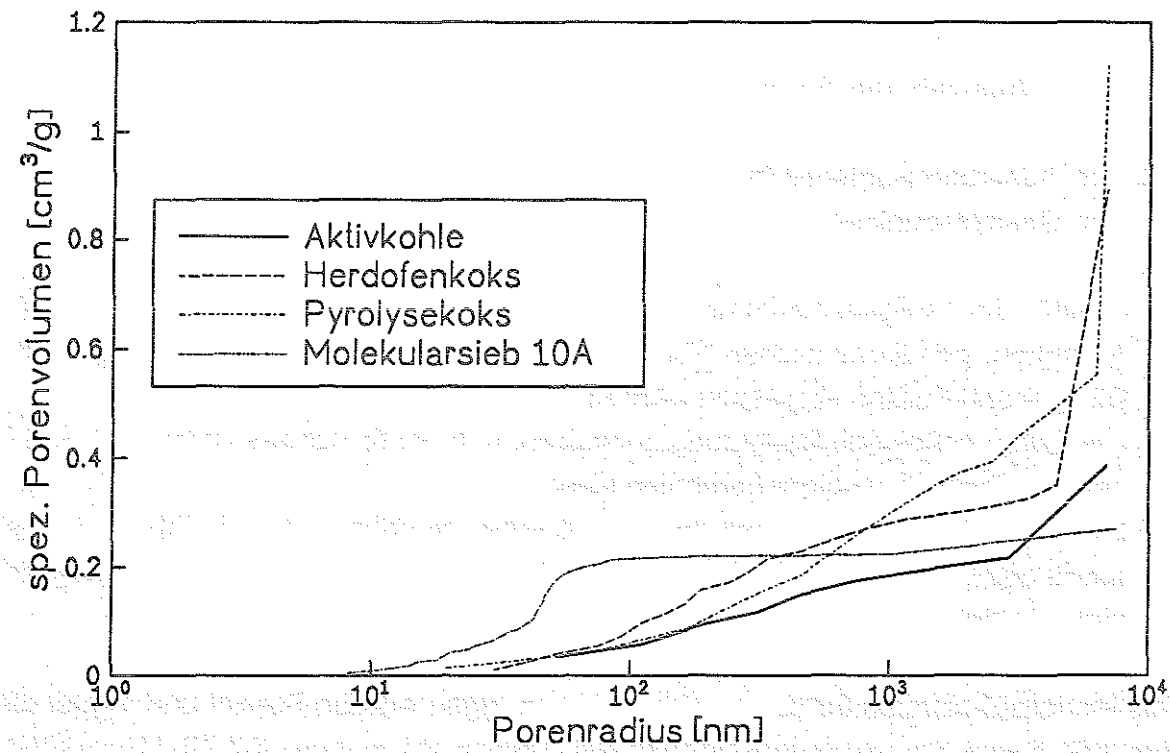


Abbildung 5: Summenverteilungskurven des Meso- und Makroporenvolumens von Aktivkohle, Herdofenkoks, Pyrolysekoks und Molekularsieb 10Å

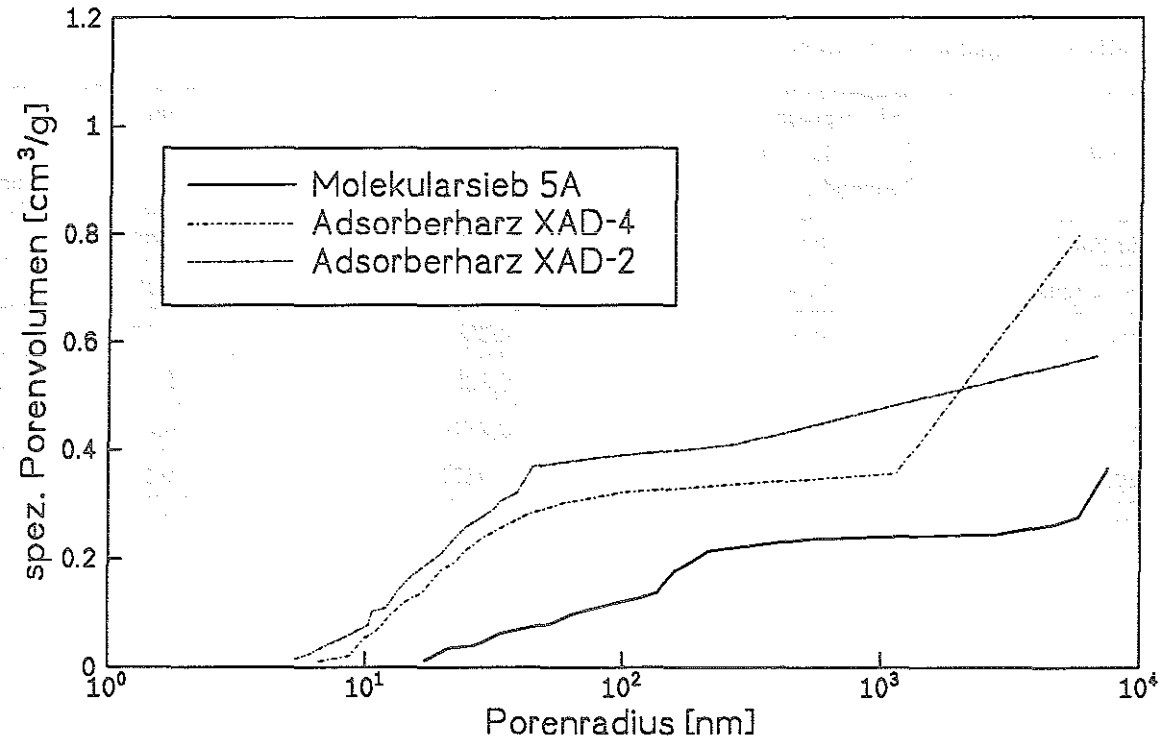


Abbildung 6: Summenverteilungskurven des Meso- und Makroporenvolumens von Molekularsieb 5Å, XAD-4 und XAD-2

3.3 Auswahl der Adsorptive

Für die Adsorptionsuntersuchungen erfolgte die Auswahl der Adsorptive nach folgenden Gesichtspunkten:

- gemäß der Aufgabenstellung sollten Modellsubstanzen aus der Klasse der Aromaten, polyaromatischen Kohlenwasserstoffe und der Schadstoffgruppe der Dioxine und Furane eingesetzt werden;
- sie sollten praktische Bedeutung aufweisen, d. h. im Rauchgas vorhanden und in der Handhabung weniger gefährlich sein;
- bei den Untersuchungen soll der Einfluß unterschiedlicher Molekülabmessungen sowie des Chlors als Substituent auf die Adsorbierbarkeit in den Vordergrund gestellt werden.

Als Modellsubstanzen für aromatische Verbindungen wurden Benzol und Toluol eingesetzt. Diese Komponenten sind vielfach untersucht worden /67,78-81/, größtenteils im Hinblick auf die Lösemittelrückgewinnung bei niedrigen Temperaturen (< 50°C). Als Vertreter für polyaromatische Kohlenwasserstoffe wurden Naphthalin, Biphenyl, Acenaphthylen, Phenanthren, Dibenzofuran und Pyren ausgewählt.

Tabelle 5: Verzeichnis der eingesetzten organischen Schadstoffe, wichtige Eigenschaften, Strukturen

Eingesetzte Substanzen	Schmelzpunkt [°C]	Siedepunkt [°C]	MG [g·mol^{-1}]	Struktur
Benzol	5,5	80	78	
Toluol	-95	111	92	
Biphenyl	70	256	154	
Naphthalin	81	218	128	
Dibenzofuran	83	287	168	

In ausgewählten Versuchen wurden als chlorierte Modellsubstanzen Hexachlorbenzol und 2,4,8-Trichlordibenzofuran eingesetzt. 2,4,8-Trichlordibenzofuran eignet sich als Modellsubstanz für PCDDs/PCDFs aufgrund ähnlicher chemischer und physikalischer Eigenschaften /82,83/, hat aber den Vorteil einer geringen Toxizität /84/. Für diese Substanzen existieren in der Literatur keine vergleichbaren Untersuchungen.

Die physikalischen Eigenschaften und Strukturen der genannten Adsorptive sind in Tabelle 5 zusammengestellt. Hier nicht aufgeführte Verbindungen werden in Tabelle 21 und Abbildung 44 (Abschnitt 5.1) charakterisiert.

Nach einer von Kuroki et al. /85/ ausgearbeiteten Vorschrift erfolgte die Synthese von 2,4,8-Trichlordibenzofuran. Im Gegensatz zu anderen Darstellungsvarianten (vergl. Abschnitt 5.4.3.1) hat diese Methode, die von Kende et al. /86/ entwickelt worden ist, den Vorteil, daß ausschließlich nur ein PCDF-Isomeres gebildet wird. Nachteilig sind jedoch die geringen Ausbeuten von weniger als 10 %.

In Abbildung 7 ist das Reaktionsschema zur Synthese von 2,4,8-Trichlordibenzofuran beschrieben. Im ersten Reaktionsschritt wird das Phenolat hergestellt, welches anschließend mit 1,4-Dichlor-2-nitrobenzol zum entsprechenden Diphenylether im Sinne einer Williamson'schen Ethersynthese umgesetzt wird. Nach Reduktion der Nitro-Gruppe mit Eisen in essigsaurer Lösung erfolgt die Zyklisierung nach Diazotierung mit Isoamylnitrit in Tetrachlorethylen. Das auf diese Weise erhaltene Produkt wird anschließend säulenchromatographisch mit n-Hexan/Kieselgel und nachfolgendem Umkristallisieren gereinigt. Die Charakterisierung erfolgte mit ^{1}H-NMR, Schmelzpunktbestimmung und GC-MS. Für die GC-MS-Messung diente als Referenz eine 2,4,8-Trichlordibenzofuran-Standardlösung der Firma Promochem. Die GC-MS-Messung ergab, daß das Produkt > 95 % rein war. Als Nebenprodukt konnte 2,4,8-Trichlordiphenylether (3 %) identifiziert werden.

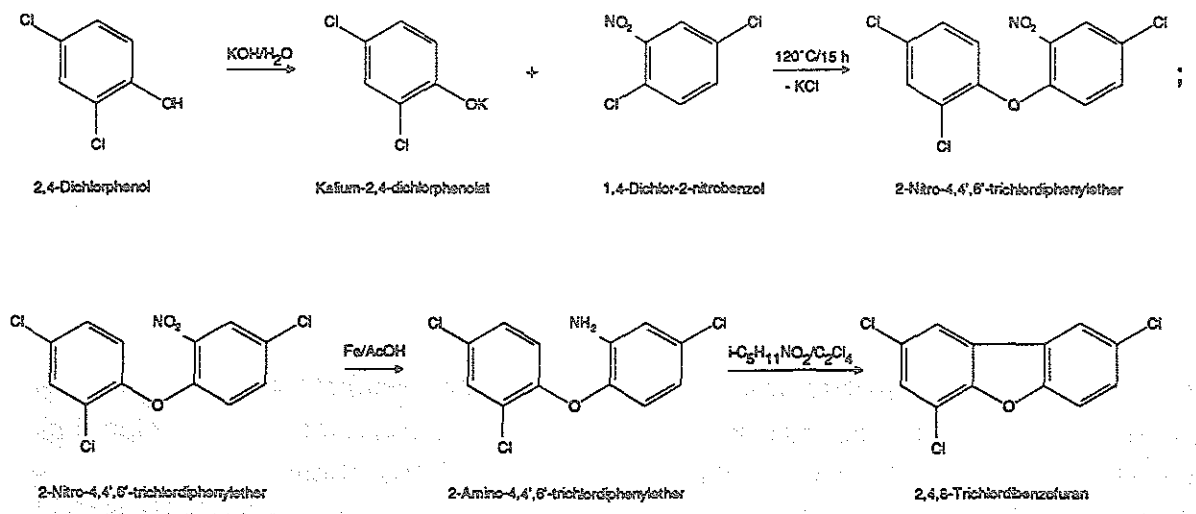


Abbildung 7: Reaktionsschema zur Synthese von 2,4,8-Trichlordibenzofuran

3.4 Anforderungen an die Versuchsanlage

Die Grundlage für die Adsorptionsuntersuchungen ist die Bestimmung der Durchbruchskurven. Über die Messung der Gaskonzentration am Adsorberausgang können wesentliche Aussagen über die Adsorptionsdynamik und das Adsorptionsgleichgewicht gemacht werden. Mit Hilfe mathematischer Modelle können gemessene Durchbruchskurven nachgerechnet werden, und auf diese Weise kann indirekt auf die Adsorptionskinetik geschlossen werden /41/.

Aus diesem Grunde ist eine quantitative Messung der Austrittskonzentration nötig. Dazu ist eine entsprechende Analysenmethode erforderlich. Die Adsorptionsappara-

tur ist so auszulegen, daß unter den gewählten Betriebsbedingungen auswertbare Durchbruchskurven erhalten werden, d.h. die Ausbildung einer stationären Stoffübergangszone (MTZ) muß gewährleistet sein. Um Randeffekte bzw. Kanalbildungen auszuschließen, sollte der Adsorberdurchmesser ein Vielfaches (> 12) des mittleren Korndurchmessers sein /65,69/.

Voraussetzung für reproduzierbare Messungen mit Rücksicht auf die langen Versuchszeiten (bis zu 500 h) sind konstante Volumenströme, konstante Schadstoffkonzentrationen und eine konstante Adsorptionstemperatur.

3.5 Versuchsapparatur

Abbildung 8 zeigt ein Schema der konzipierten Laborapparatur zur Messung der Durchbruchskurven. Die Meßapparatur (Abbildung 9) besteht im wesentlichen aus vier Hauptteilen:

- Trägergasaufbereitung
- Schadstoffverdampfer
- Adsorber
- Analysenteil

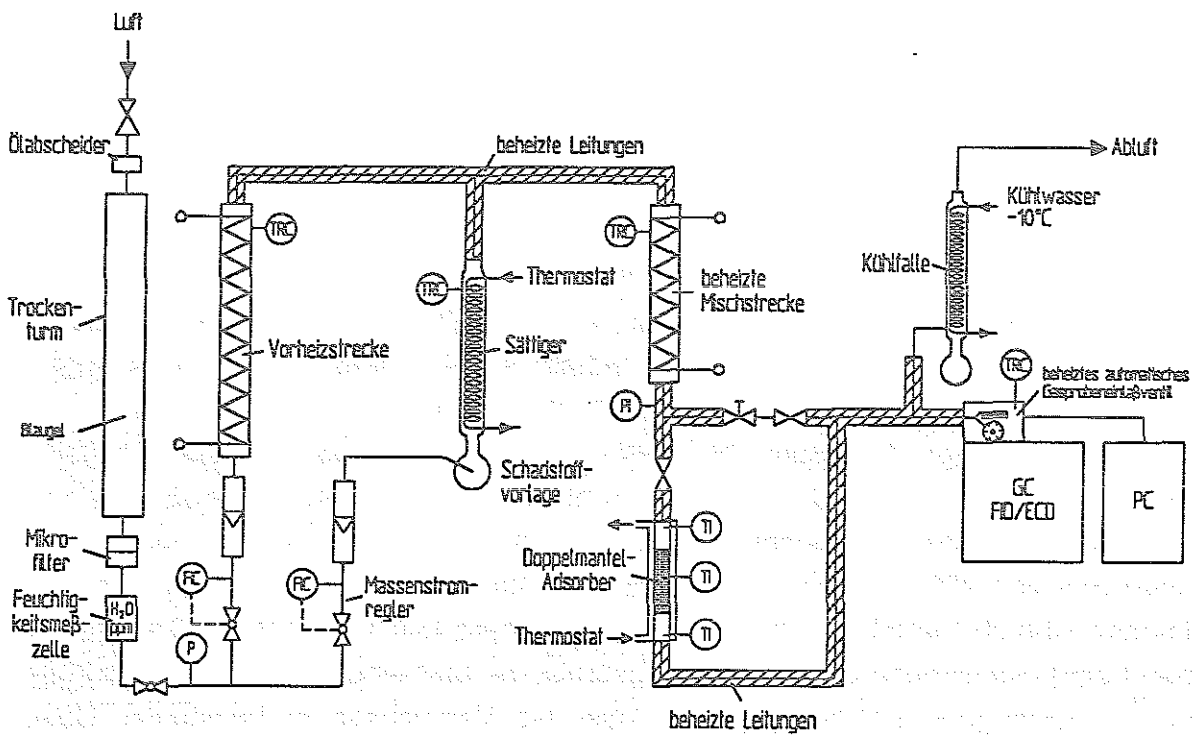


Abbildung 8: Schema der Versuchsanlage

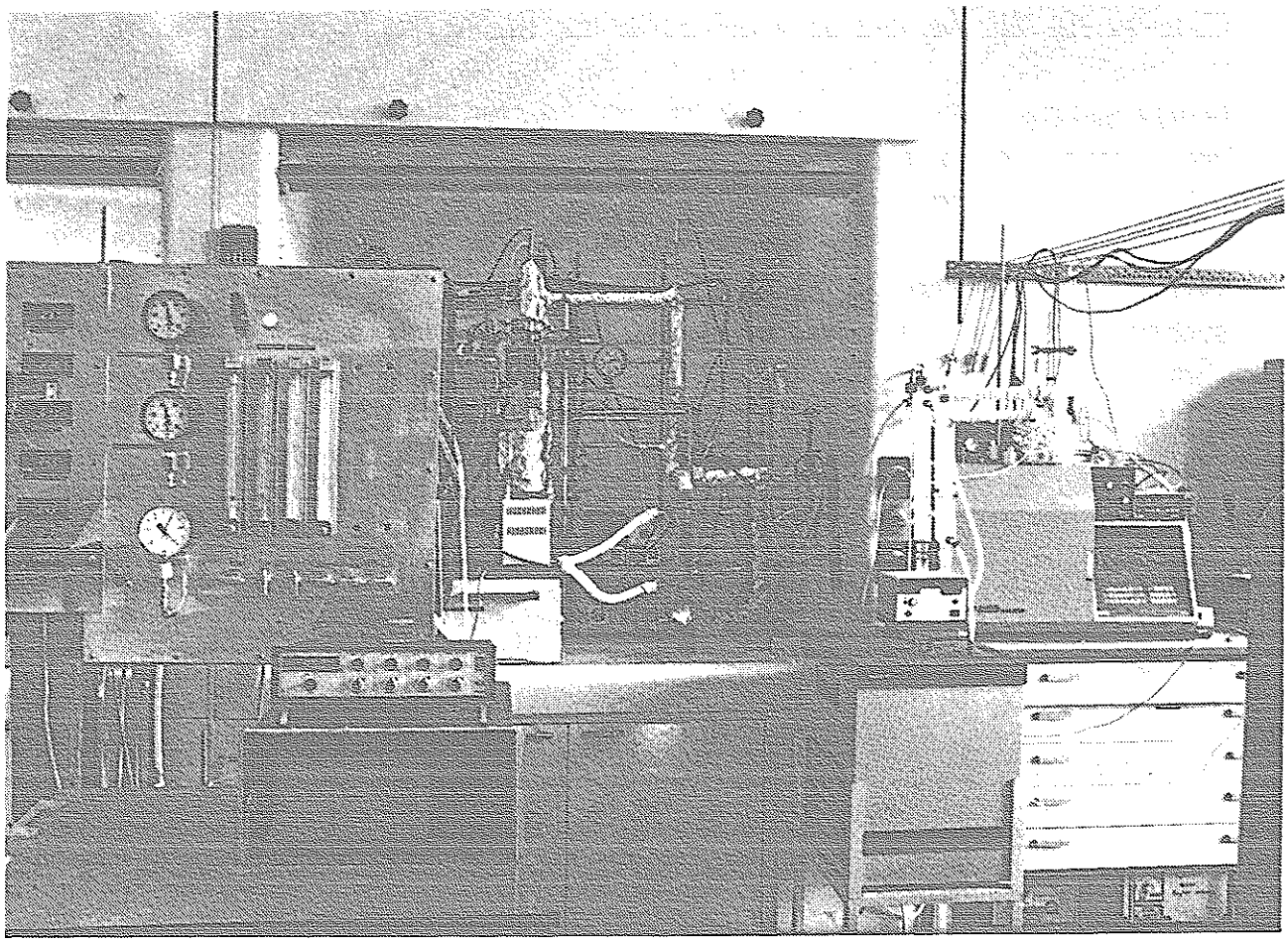


Abbildung 9: Gesamtansicht der Laborapparatur

3.5.1 Trägergasaufbereitung

Die als Trägergas verwendete Luft wurde dem Hauspressluftsystem entnommen und in einem Ölabscheider von Öldämpfen befreit. Der Wasserdampf und evtl. Verunreinigungen wurden durch einen nachgeschalteten Trockenturm, der mit Blaugel gefüllt war, abgetrennt. Der Taupunkt am Austritt lag unter - 60°C und wurde mit Hilfe eines Feuchtigkeitsmeßgerätes WMY 381 der Fa. Endress + Hauser (Meßbereich: 1 - 100 ppm) überwacht. Um einen kontinuierlichen Betrieb zu gewährleisten, wurde der Trockenturm ausreichend dimensioniert (10 cm x 100 cm). Bei einem Volumenstrom von 250 l_N/h kann der Trockenturm ca. vier Wochen bis zum Wasserdampfdurchbruch betrieben werden. Die getrocknete Luft wird anschließend über einen Feindruckminderer auf den Eingangsdruck der Massendurchflußregler gedrosselt. Zur Erzeugung unterschiedlicher, über die Versuchsdauer konstanter Gasströme, dienten thermische Massendurchflußregler (Fa. Brooks Instrument B.W.). Vorteil der Massenstrom- gegenüber Volumenstromregler (Rotameter) ist die Druck- und Temperaturunabhängigkeit des Durchsatzes.

3.5.2 Schadstoffverdampfer

Die Einstellung einer definierten Adsorptivkonzentration erfolgte durch Vermischung zweier Gasströme. Ein Teilgasstrom wurde mit dem Adsorptiv beladen und dann dem aufgeheizten Hauptstrom wieder zugeführt. Zur besseren Durchmischung werden beide Gasströme über eine mit Glaskugeln gefüllte thermostatisierte Mischstrecke dem Adsorber zugeleitet.

Die Beladung des Teilstroms mit Schadstoff erfolgte nach der Sättigungsmethode. Die zeitliche Konstanz der Adsorptivkonzentration im erzeugten Prüfgas hängt entscheidend von der Dimensionierung des Verdampfersystems und des durchgesetzten Volumenstroms ab. In Vorversuchen mit verschiedenen Verdampfer/Sättiger-Systemen zeigte das in Abbildung 10 skizzierte System hinsichtlich zeitlicher Stabilität des Prüfgases (max. 500 h) die besten Ergebnisse. Auch konnte bei Wiederholungsversuchen unter gleichen Bedingungen eine gute Reproduzierbarkeit der erzeugten Adsorptivkonzentration erreicht werden.

Dazu wurde ein Luftstrom über einen thermostatisierten mit Schadstoff gefüllten Kolben geleitet, wobei eine weitgehende, allerdings von seiner Verweilzeit abhängige Sättigung des Trägergases eintrat. Nachfolgend gelangte das Adsorptiv-Luftgemisch in einen Sättiger, dessen Temperatur gegenüber der im Kolben so weit gesenkt war, daß man eine Kondensation des Adsorptivs beobachtete. Bei flüssigen Adsorptiven konnte das Kondensat in den Kolben zurücktropfen. Bei festen (PAKs) bestand die Gefahr einer Verstopfung, sodaß hier eine Temperaturdifferenz zwischen Verdampfer und Sättiger gewählt wurde, bei der nur ein verschwindend geringer Teil kondensierte. Diese betrug bei flüssigen Adsorptiven ca. 20°C und bei festen lag das Optimum bei ca. 5°C.

Die Konzentration c_i des nach der Sättigungsmethode erzeugten Teilgasstromes kann nach /89,78/ aus bekannten Dampfdruckdaten bei Annahme des idealen Gasgesetzes nach Gleichung 9 errechnet werden.

$$c_i = \frac{m_i}{V_s} = \frac{P_i \cdot M}{R \cdot T_s} \qquad (9)$$

m_i = Masse des Schadstoffes in mg
P_i = Dampfdruck des Schadstoffes bei gegebener Sättigungstemperatur
V_s = Volumen der Gasmenge, die durch die Schadstoffvorlage geht (in ml)
M = Molekulargewicht der Substanz in g/mol
R = Allgemeine Gaskonstante = 0,082 atm·l/mol·K
T_s = Sättigungstemperatur in K

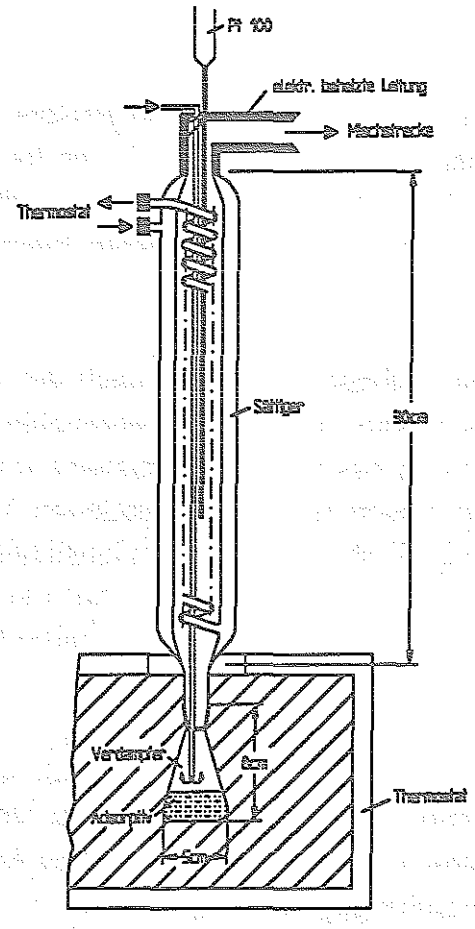


Abbildung 10: Verdampfer-Sättiger Sytem

Für die eingesetzten Adsorptive liegt jedoch in der Literatur ein unzureichendes Datenmaterial vor, welches zudem mit einer großen Fehlerbreite behaftet ist. Aus diesem Grunde wurde die Adsorptivkonzentration gravimetrisch aus den Volumenströmen, der Versuchszeit und der verdampften Adsorptivmenge bestimmt.

Alle Rohrleitungen nach dem Sättiger bestehen aus Edelstahl (D_i = 8 mm) und sind elektrisch auf ca. 120°C thermostatisiert. Damit soll einerseits eine Kondensation des Adsorptivs vermieden werden, und andererseits das Gasgemisch auf die Versuchstemperatur von 120°C gebracht werden. Der Mischteil ist weiterhin so konzipiert, daß beim Einstellen der Gaskonzentration das Adsorptionsrohr überbrückt werden konnte. In der Bypass-Schaltung wurde dabei der Druckabfall über den Adsorber mit einem Feinventil simuliert.

3.5.3 Adsorber

Der Adsorber besteht aus einem Doppelmantelgefäß aus Glas mit einem Innendurchmesser von 3 cm und einem Glasfritteneinsatz. Die Höhe des Festbettes kann bis zu 20 cm betragen. Die Einstellung einer konstanten Versuchstemperatur erfolg-

te mit einem Ölthermostaten. Mit Widerstandsthermometern (Pt-100) wurde die Temperatur am Adsorbereingang, in der Schüttungsmitte und am Adsorberaustritt gemessen. An wichtigen Stellen der Versuchsanlage befanden sich weitere neun Meßstellen, die direkt von Anzeigegeräten Typ DVM 96/2000 E der Fa. Müller & Weigert registriert und mit einem 12-Punkte-Schreiber (Linseis) kontinuierlich während des Versuches aufgezeichnet wurden.

3.5.4 Analysenteil

Die Bestimmung der Adsorptivkonzentration erfolgte mit einem Gaschromatographen (Typ HR GC 5160 Mega der Fa. Carlo Erba Instruments) mit Flammenionisationsdetektor (FID). Der schematische Aufbau der Probenaufgabe ist Abbildung 11 zu entnehmen.

Das Herzstück des automatischen Gasproben-Einlaßsystems ist ein Sechswegeventil der Fa. Valco Instruments. Es gelangt kontinuierlich ein geringer Volumenstrom (10 ml/min) aus der Abgasleitung mit der momentanen Gasmischung in das Einlaßsystem des Ventils mit Dosierschleife (100 - 500µl). Zum Analysenzeitpunkt (Umschaltung des Ventils) wird die aktuelle Gasmischung von Carriergas (Helium) zur Trennsäule in den Gaschromatographen transportiert und am FID detektiert. Zur quantitativen Auswertung stand ein Personalcomputer mit Chromatographie-Datenerfassungssystem Baseline 810 der Fa. Waters-Dynamic Solutions zur Verfügung. Im untersuchten Konzentrationsbereich konnte eine Linearität zwischen der eingestellten Konzentration und der nachgewiesenen Peakfläche durch umfangreiche Voruntersuchungen bestätigt werden.

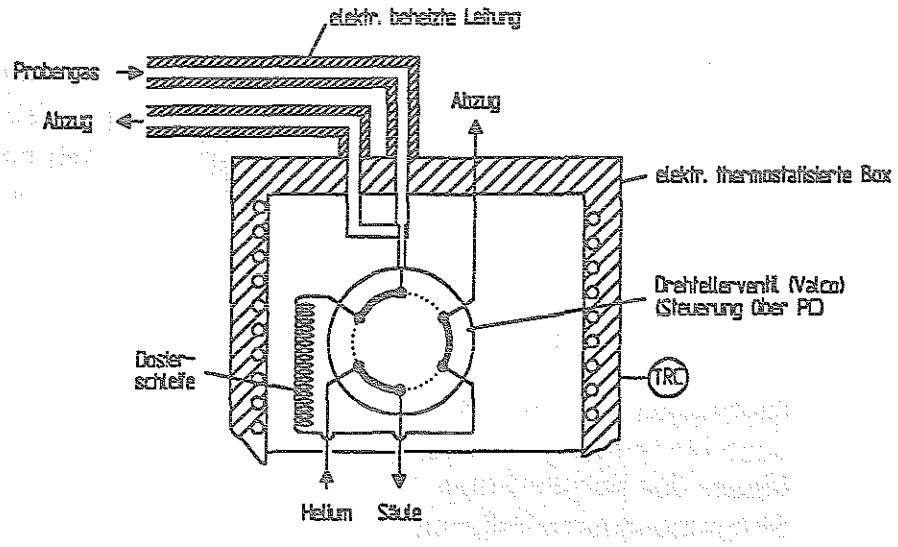


Abbildung 11: Gasprobeneinlaßsystem

Anfängliche Messungen zeigten, daß insbesondere bei den PAKs Adsorptionseffekte an den Wänden der Dosierschleife sowie in den Zuleitungen zum Injektorsystem des Gaschromatographen auftraten. Dies äußerte sich durch geringe Nachweisgrenzen und breite Peakformen. Daraufhin wurde das Einlaßsystem in einen auf 130°C elektrisch thermostatisierten Probenraum untergebracht. Da jeweils nur eine Substanz dem GC zur Analyse zugeführt wurde und eine Trennung deshalb nicht erforderlich war, konnte die Länge der Kapillarsäule von 30 m auf 1 m reduziert werden. Durch diese Maßnahme stieg die Nachweis-Empfindlichkeit der Bestimmung um etwa 10^2, da die Signalform wesentlich günstiger wurde. Mit dieser Methode konnten Nachweisgrenzen < 1mg Adsorptiv pro m^3 Luft (< 1ppm) erzielt werden.

3.6 Versuchsdurchführung

Vor Beginn der Messungen wurden die eingesetzten Adsorbentien bei 120°C 24 Stunden ausgeheizt, um Restbeladung von Wasser zu desorbieren. Nach Abkühlen im Exsikkator wurde eine definiert eingewogene Menge des Sorptionsmaterials in die Adsorptionssäule gefüllt. Die Einstellung der gewünschten Konzentration mittels Verdampfer-/Sättigertemperatur und der Volumenströme wurde über das Bypass-System mit dem GC überprüft. Nachdem sich im Bett eine konstante Versuchstemperatur eingestellt hatte, wurde der Versuch durch Umschalten des Adsorbereinlaßsystems und Beginn der automatischen Probenahme gestartet. Der Versuch wurde beendet, wenn die Adsorberaustrittskonzentration der Adsorbereintrittskonzentration entsprach. Letztere wurde nach Versuchsende zusätzlich über die Bypaßschaltung überprüft.

3.7 Versuchsauswertung

Die Gleichgewichtsbeladung konnte aus der gemessenen Durchbruchskurve aus der Massenbilanz der in das Festbett eintretenden und verlassenden Adsorptivkonzentration berechnet werden. Diese erhält man durch Integration nach der Gleichung (10) und entspricht anschaulich der in Abbildung 12 schraffierten Fläche.

$$X_{Gl} = \frac{m_j}{m_A} = \frac{\dot{V} \cdot c_0}{m_A} \cdot \int_{t_0}^{t_s} \left(1 - \frac{c(t)}{c_0}\right) \cdot dt = \frac{\dot{V} \cdot c_0}{m_A} \cdot \sum_n \left(1 - \frac{c(t)}{c_0}\right)_n \cdot \Delta t_n \qquad (10)$$

X_{Gl} = Gleichgewichtsbeladung
m_j = adsorbierte Menge der Schadstoffkomponente j
m_A = Masse des Sorptionsmaterials
$\dot{V}$ = Strömungsgeschwindigkeit
c_0 = Eingangskonzentration
$c_{(t)}$ = gemessene Konzentration am Adsorberausgang zur Zeit t

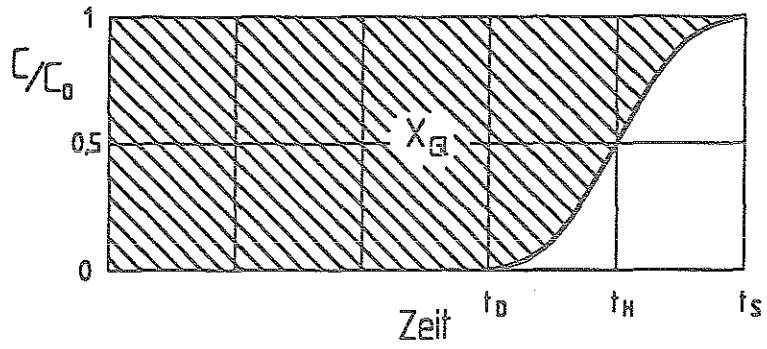


Abbildung 12: Verfahren zur Berechnung der Gleichgewichtsbeladung X_{Gl} aus der Durchbruchskurve

Aufgrund der diskontinuierlichen Messung der Austrittskonzentration mußte die Berechnung durch numerische Integration erfolgen. Die Beladung konnte auch gravimetrisch durch Berechnung der Massedifferenz vom Adsorbens vor und nach der Beladung bestimmt werden. Die gravimetrische Methode diente auch zur Überprüfung der berechneten Adsorptivkonzentration.

Zur Beschreibung der Adsorptionsdynamik werden folgende Größen direkt aus der Durchbruchskurve bestimmt. Als Durchbruchszeit t_D wird die Zeit definiert bei der $c/c_0 = 0{,}05$ ist. Als Sättigungszeit t_S wird die Zeit definiert bei der $c/c_0 = 0{,}95$ ist.

Die Durchbruchsbeladung X_D berechnet sich nach (11):

$$X_D = \frac{\dot{V} \cdot c_0 \cdot t_D}{m_A} \tag{11}$$

Als Wirkungsgrad η wird das Verhältnis von Durchbruchsbeladung und Gleichgewichtsbeladung bezeichnet (12):

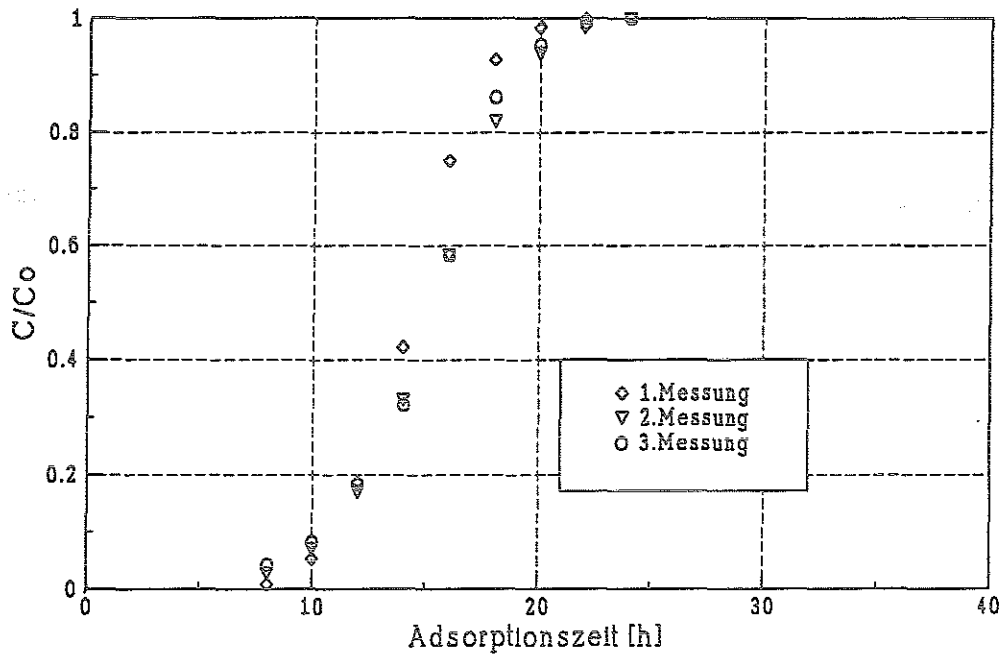
$$\eta = \frac{X_D}{X_{Gl}} \tag{12}$$

3.8 Meßfehler und Reproduzierbarkeit der Messungen

Die zur Berechnung der Gleichgewichtsbeladung nach Gleichung (10) benötigten Versuchsparameter sind durch die angewendeten Meßverfahren mit Abweichungen behaftet.

- Eingangskonzentration: ± 2%
- Ausgangskonzentration: ± 2%
- Volumenströme: ≤ 1%
- Einwaage Adsorbens: ± 0,01g
- Einwaage Adsorptiv: ± 0,01g
- Sättigertemperatur: ± 0,2°C
- Verdampfertemperatur: ± 1°C
- Adsorptionstemperatur: ± 1°C

Die nach Gleichung (10) berechneten Gleichgewichtsbeladungen sind mit einem relativen prozentualen Fehler von ± 6 % behaftet. Die Reproduzierbarkeit der Messungen geht aus Abbildung 13 hervor. Es sind drei Durchbruchskurven des Systems Naphthalin/Herdofenkoks aufgeführt die zu verschiedenen Zeiten, aber unter den gleichen Versuchsbedingungen aufgenommen wurden. Aus dem Kurvenverlauf erkennt man, daß eine Reproduzierbarkeit gewährleistet ist.



c_0 = 290 mg·m^{-3} HOK-Einwaage = 20 g Adsorptionstemperatur = 120°C

Abbildung 13: Reproduzierbarkeit der Messungen am System Naphthalin/Herdofenkoks

3.9 Ergebnisse und Diskussion

3.9.1 Versuchsbedingungen

Insgesamt sind 73 Durchbruchskurven ausgewertet worden. Die reine Meßzeit von 5558 Stunden verdeutlicht den hohen apparativen und zeitlichen Aufwand der Messungen.

Die Versuchsbedingungen sind:

Adsorptionstemperatur:	120°C
Volumenstrom:	250 $l_N \cdot h^{-1}$
Adsorberdurchmesser:	3 cm
Leerrohrgeschwindigkeit:	9,85 $cm \cdot sec^{-1}$ (bei 25°C)
Adsorbenseinwaage:	10 - 40 g

Der Einfluß der Betthöhe, Leerrohrgeschwindigkeit und der Adsorptionstemperatur ist exemplarisch am System Herdofenkoks/Naphthalin untersucht worden.

Die Adsorptionstemperatur und die Strömungsgeschwindigkeit sind so ausgewählt, daß sie den in der Praxis innerhalb der Rauchgasreinigung auftretenden Bedingungen entsprechen. Die Adsorptivkonzentration entsprach nicht den realen Verhältnissen (ng - µg/m³ Rohgas), sondern lag aus meßtechnischen Gründen zwischen 30 - 5000 mg/m³. Niedrigere Adsorptivkonzentrationen hätten den Meßaufwand über den Umweg Anreicherung, Extraktion bzw. Desorption und nachfolgender Analyse erheblich gesteigert. Zudem hätten sich die ohnehin langen Meßzeiten vergrößert, so daß dieser Aufwand angesichts des zu erzielenden Ergebnisses nicht zu rechtfertigen wäre.

Die Adsorptionsuntersuchungen hatten nicht zum Ziel, die im Labormaßstab erhaltenen Ergebnisse auf einen technischen Adsorber zu übertragen, sondern es sollten nur grundsätzliche Aussagen über das Adsorptionsverhalten organischer Schadstoffe an verschiedenen Adsorbentien unter praxisnahen Bedingungen gemacht werden.

Die Auftragung des Verhältnisses der gemessenen Austrittskonzentration c zur aufgegebenen Eingangskonzentration c_0 gegen die Adsorptionszeit t entspricht den in dieser Arbeit dargestellten Durchbruchskurven. Die darauf folgenden Resultattabellen enthalten die wichtigsten Versuchsdaten.

Zur Charakterisierung der gemessenen Durchbruchskurven werden folgende Größen verwendet:

c_0 = Eingangskonzentration des verwendeten Adsorptivs
m_{Ads} = Adsorbenseinwaage
h_{Ads} = Höhe der Schüttung
t_D = Durchbruchszeit
t_S = Sättigungszeit
X_D = Durchbruchsbeladung
X_S = Sättigungsbeladung (≡ Gleichgewichtsbeladung)
η = Wirkungsgrad
w = Leerrohrgeschwindigkeit
h_{MTZ} = Höhe der Massenübergangszone
v_{MTZ} = Geschwindigkeit der Massenübergangszone

3.9.2 Adsorptionsuntersuchungen mit Benzol

Es ist die Adsorption von Benzol an Herdofenkoks, Aktivkohle, Molekularsieb 10Å und Pyrolysekoks untersucht worden. Die zugehörigen Durchbruchskurven sind in den Abbildungen 14 - 16 dargestellt. Tabelle 6 enthält eine Zusammenstellung der erhaltenen Ergebnisse.

Bei den Adsorbentien XAD-2, XAD-4 und Molekularsieb 5Å konnten aufgrund des geringen Adsorptionsvermögens keine auswertbaren Durchbruchskurven erhalten werden; der vollständige Durchbruch erfolgte unter den gegebenen Bedingungen bereits nach wenigen Minuten.

In den Abbildungen 14 und 15 ist der Einfluß der Eintrittskonzentration auf die Form der Durchbruchskurven ersichtlich. Mit sinkenden Eintrittskonzentrationen werden die Durchbruchskurven flacher und damit technisch ungünstiger, da ein geringerer Teil der Adsorptionskapazität des Festbettes zur Adsorption genutzt werden kann; der Wirkungsgrad nimmt folglich ab (Tabelle 6).

Umgekehrt beobachtet man, daß mit zunehmender Konzentration bei sonst konstanten Versuchsbedingungen der Durchbruch früher beginnt und die Durchbruchskurven steiler werden, was eine Beschleunigung des Diffusionsvorganges bedeutet.

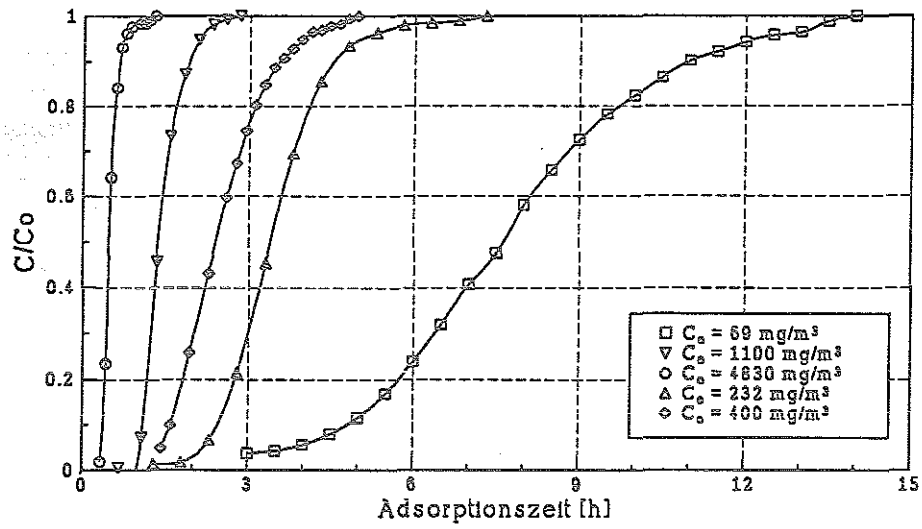


Abbildung 14: Durchbruchskurven von Benzol an Herdofenkoks

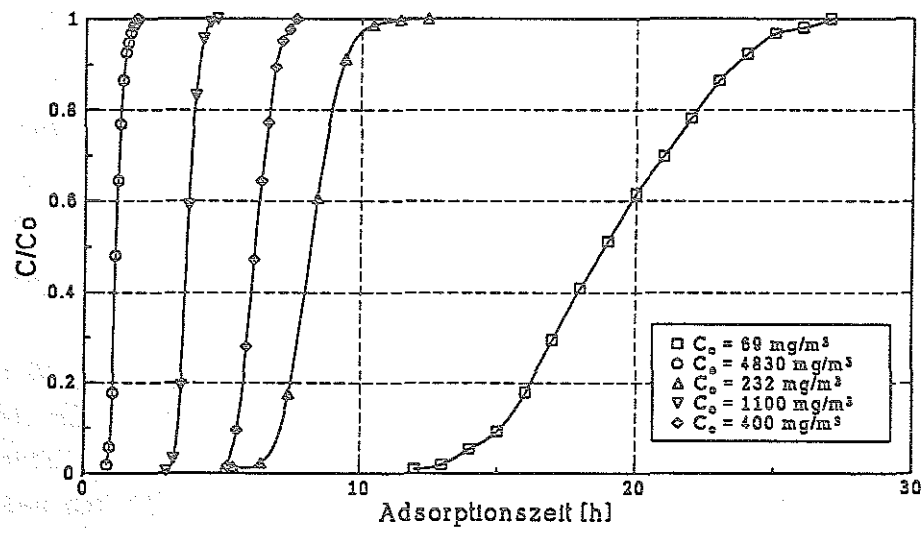


Abbildung 15: Durchbruchskurven von Benzol an Aktivkohle

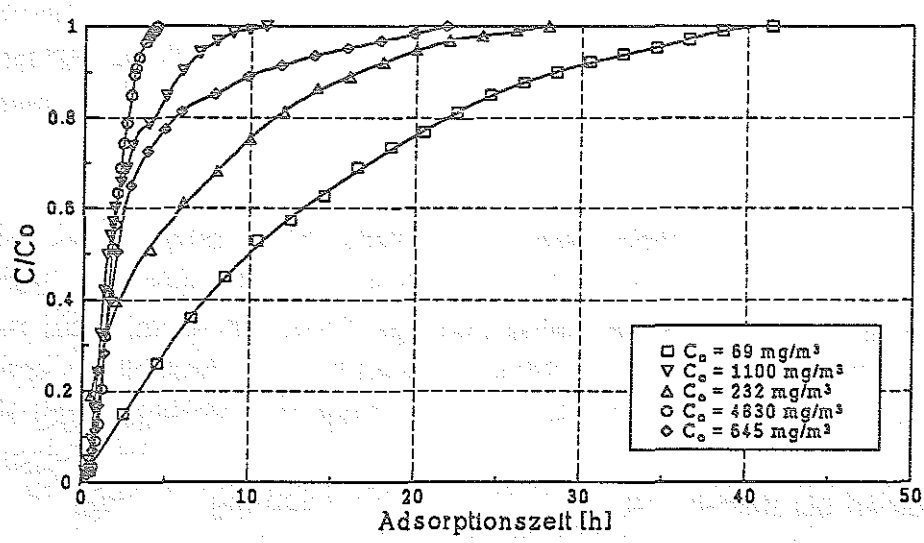


Abbildung 16: Durchbruchskurven von Benzol an Molekularsieb 10Å

Tabelle 6: Ergebnisse der Adsorptionsuntersuchungen mit Benzol

Adsorbens	c_0 [mg/m³]	m_{Ads} [g]	h_{Ads} [cm]	t_D [h]	t_S [h]	X_D [mg/g]	X_S [mg/g]	η
HOK	69	30	9,3	4,0	13,0	2,2	4,4	0,50
HOK	232	30	9,3	2,0	6,0	3,8	6,6	0,57
HOK	400	30	9,3	1,4	4,0	4,6	8,2	0,56
HOK	1100	40	12,4	1,0	2,0	5,8	9,8	0,59
HOK	4830	40	12,4	0,3	0,8	9,9	14,7	0,67
Aktivkohle	69	30	9,9	14,0	25,0	7,9	10,8	0,73
Aktivkohle	232	30	9,9	6,4	10,0	12,3	15,7	0,78
Aktivkohle	400	30	9,9	5,3	7,1	17,1	20,5	0,83
Aktivkohle	1100	40	13,2	3,3	4,3	22,4	25,4	0,88
Aktivkohle	4830	30	9,9	0,9	1,5	37,1	46,1	0,80
MS 10Å	69	30	7,5	0,5	35,0	0,3	7,2	0,04
MS 10Å	232	30	7,5	0,1	20,0	0,1	11,7	0,01
MS 10Å	645	40	10,0	0,5	16,0	1,9	15,1	0,12
MS 10Å	1100	40	10,0	0,4	7,0	2,7	16,0	0,17
MS 10Å	4830	30	7,5	0,7	3,5	27,1	74,0	0,36
Pyrolysekoks	69	30	14,7	0,5	4,0	0,3	0,9	0,33

Der S-förmige Verlauf der Durchbruchskurven deutet darauf hin, daß es unter den gewählten Bedingungen zur Ausbildung eines Konzentrationsprofils (MTZ) gekommen ist. Eine völlig verschiedene Adsorptionscharakteristik ist in Abbildung 16 dargestellt; zu keiner Zeit bildet sich eine MTZ aus, die kürzer als die gesamte Adsorberlänge ist. Nach Pratsch /68/ ergibt sich diese Form der Durchbruchskurven bei überwiegendem Einfluß der Kinetik. Bereits aus dem Kurvenverlauf lassen sich Rückschlüsse auf die zugehörigen Isothermen machen. Ein Durchbruchsverhalten wie in den Abbildungen 14 und 15 liefert in der Regel eine "günstige" Isotherme, das in Abbildung 16 ersichtliche läßt umgekehrt eine ungünstige Isothermenform erwarten.

Aus den in Tabelle 6 aufgelisteten c_0-X_S-Wertepaaren erhält man die in Abbildung 17 dargestellten Adsorptionsisothermen für eine Temperatur von 120°C. Wie man sieht, weisen alle Isothermen eine günstige Form auf. Bereits bei niedrigen Eingangskonzentrationen wird der Sättigungswert erreicht. Anschließend erfolgt mit zunehmender Konzentration ein schwach ansteigender Verlauf. Beim Molekularsieb tritt im Sättigungsbereich bei höheren Konzentrationen ein nochmaliger Anstieg auf. Bei kleinen bis mittleren Konzentrationen (bis 1100 mg/m³) steigt die Beladung in der Reihe Herdofenkoks < Molekularsieb 10Å < Aktivkohle.

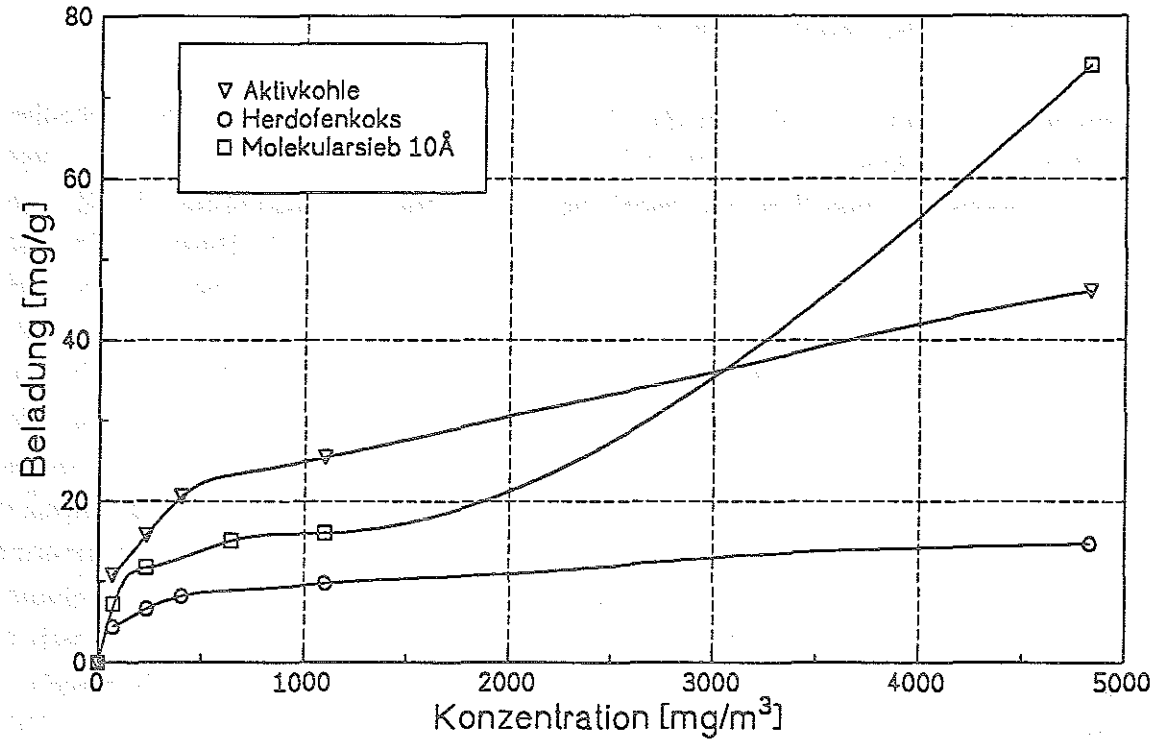


Abbildung 17: Adsorptionsisothermen von Benzol an Herdofenkoks, Aktivkohle und Molekularsieb 10Å bei einer Temperatur von 120°C

Legt man als Erklärung die spezifische Oberfläche der Adsorbentien (Tabelle 3) zugrunde, ist diese Abstufung verständlich. Im Vergleich zur Aktivkohle erreicht das Molekularsieb bei höherer Konzentration trotz der kleineren spezifischen Oberfläche jedoch eine größere Beladung.

Die Ergebnisse zeigen, daß es zur Charakterisierung eines Adsorbens-Adsorptiv-Systems bezüglich eines Trenn- oder Reinigungsprozesses nicht ausreicht, die Adsorptionseigenschaften im Gleichgewicht zu ermitteln; vielmehr muß der zeitliche Verlauf der Beladung berücksichtigt werden. Aus den gemessenen Durchbruchskurven geht hervor, daß das Adsorptionsverhalten von Benzol an HOK im gesamten Konzentrationsbereich günstiger einzustufen ist (besserer Wirkungsgrad, späterer Durchbruch), als vergleichsweise das an Molekularsieb 10Å, obwohl die Adsorptionsisothermen (Gleichgewicht) das umgekehrte Bild wiedergeben.

3.9.3 Adsorptionsuntersuchungen mit Toluol

In den Abbildungen 18 - 20 sind die Durchbruchskurven von Toluol an Herdofenkoks, Aktivkohle und Molekularsieb 10Å dargestellt. Tabelle 7 enthält die Ergebnisse der dynamischen Adsorptionsuntersuchungen. Anhand der Durchbruchszeiten und der Sättigungsbeladungen erkennt man, daß Toluol stärker als Benzol adsorbiert wird. Bei annähernd gleichen Eingangskonzentrationen verdreifachen sich die Durchbruchszeiten an HOK und Aktivkohle; die Sättigungsbeladungen verdoppeln sich ungefähr. Die für das System Toluol/Molekularsieb 10Å gefundenen Meßergebnisse unterscheiden sich deutlich von denen der Benzoladsorption. Im Gegensatz zum Benzol wird Toluol sehr gut adsorbiert; dies drückt sich nicht nur im günstigen Kurvenverlauf (S-förmig), sondern auch in der größeren Beladungskapazität aus. Die Beobachtung, daß Benzol an Molekularsieb 10Å nur bei hohen Konzentrationen besser als auf HOK und Aktivkohle adsorbiert wird, trifft für das System Toluol/Molekularsieb 10Å für den gesamten untersuchten Konzentrationsbereich zu. Aufgrund des unsymmetrischen Molekülaufbaus besitzt Toluol im Vergleich zu Benzol ein geringes Dipolmoment. Da Molekularsiebe sich durch ihre Hydrophilie auszeichnen, werden daher alle polaren oder polarisierbaren Moleküle bevorzugt adsorbiert, sofern sie in die Hohlräume eindringen können (Molekularsiebeffekt).

Tabelle 7: Ergebnisse der Adsorptionsuntersuchungen mit Toluol

Adsorbens	C_0 [mg/m³]	m_{Ads} [g]	h_{Ads} [cm]	t_D [h]	t_S [h]	X_D [mg/g]	X_S [mg/g]	η
HOK	65	30	9,3	12,0	28,0	6,2	9,5	0,65
HOK	161	30	9,3	6,0	14,0	7,9	12,4	0,64
HOK	432	30	9,3	3,0	5,5	10,7	14,5	0,74
HOK	1018	40	12,4	2,0	4,0	13,3	18,0	0,74
Aktivkohle	65	30	9,9	30,0	47,0	15,8	21,4	0,74
Aktivkohle	161	30	9,9	18,0	28,0	23,9	31,2	0,77
Aktivkohle	432	30	9,9	10,5	13,5	37,5	41,6	0,90
Aktivkohle	1018	40	13,2	8,5	10,5	51,1	57,1	0,89
MS 10Å	65	30	7,5	34,0	134,0	18,1	44,5	0,41
MS 10Å	161	30	7,5	19,0	80,0	25,1	70,7	0,36
MS 10Å	432	30	7,5	9,0	35,0	31,7	81,2	0,39
MS 10Å	1018	40	10,0	7,3	22,0	46,0	96,1	0,48

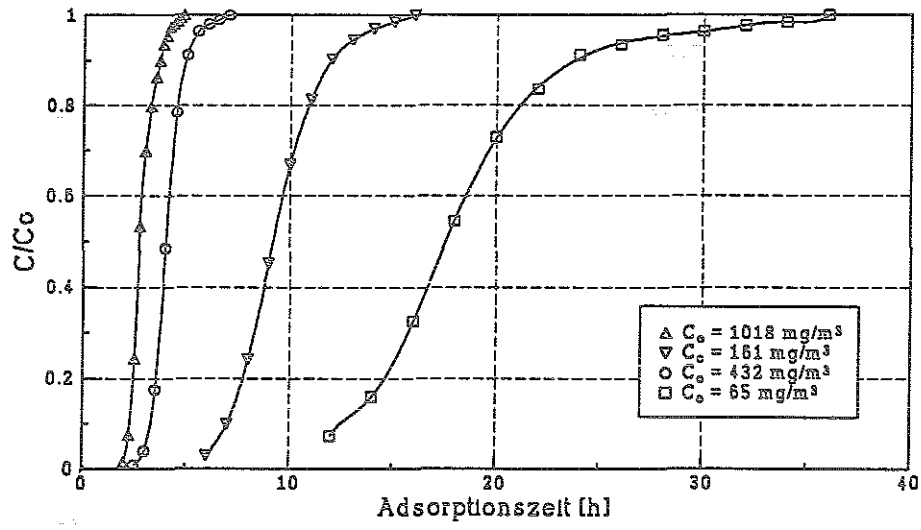


Abbildung 18: Durchbruchskurven von Toluol an Herdofenkoks

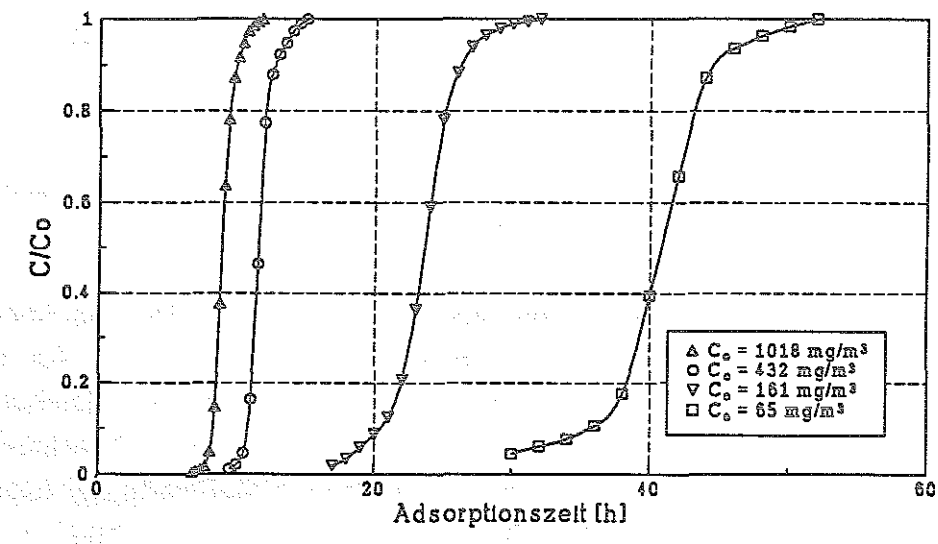


Abbildung 19: Durchbruchskurven von Toluol an Aktivkohle

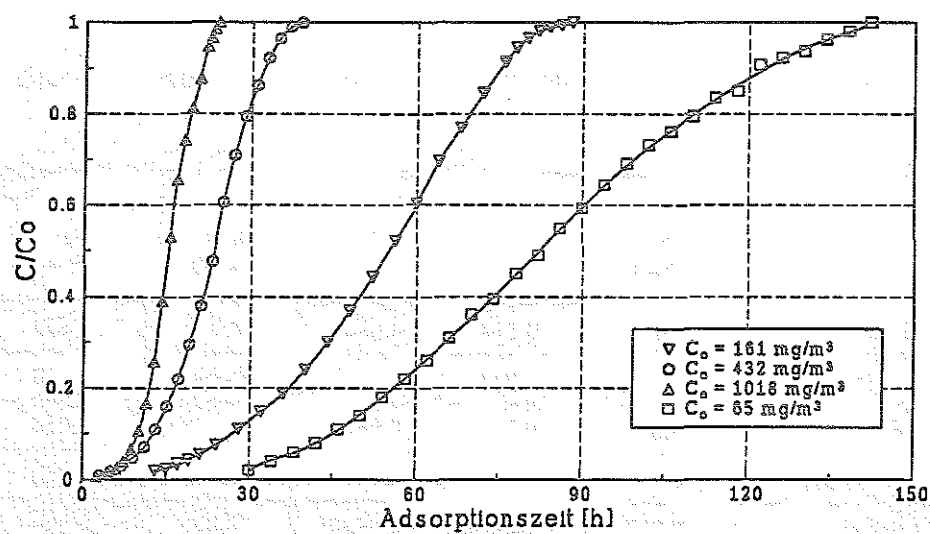


Abbildung 20: Durchbruchskurven von Toluol an Molekularsieb 10Å

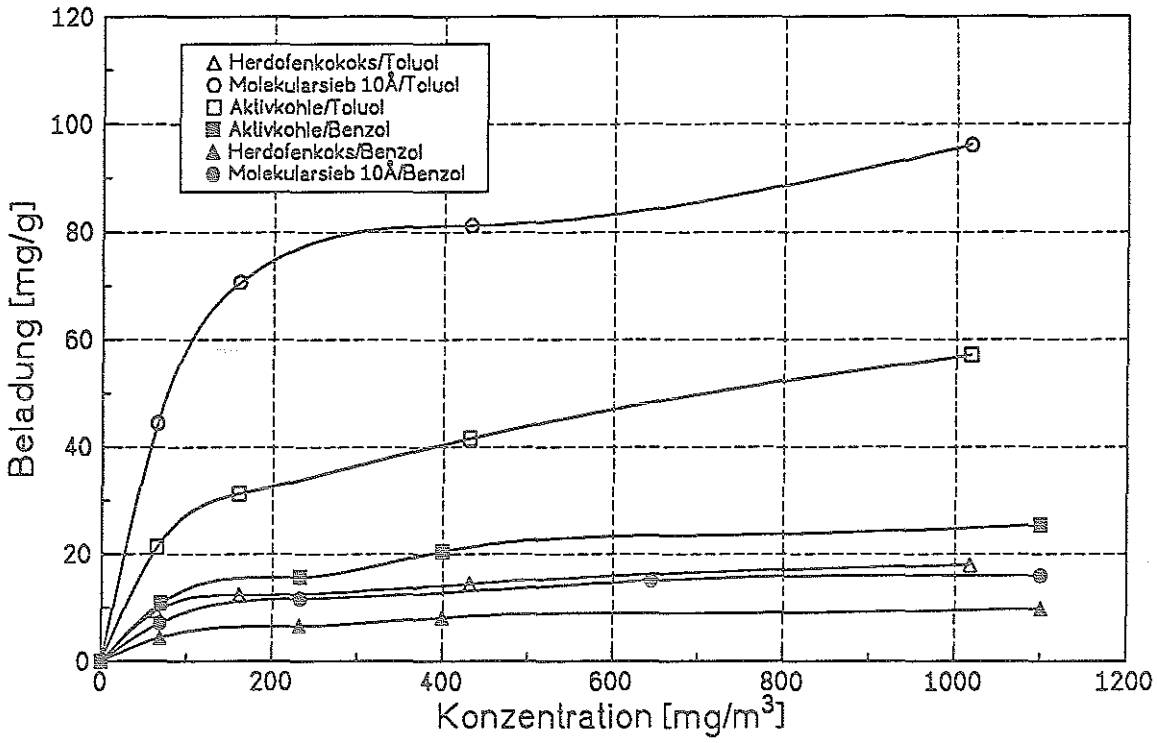


Abbildung 21: Adsorptionsisothermen von Toluol und Benzol an Herdofenkoks, Aktivkohle und Molekularsieb 10Å

Differenziertere Aussagen zum Adsorptionsverhalten lassen sich aus Abbildung 21 entnehmen, in der die Gleichgewichtsisothermen dargestellt sind. Zur mathematischen Beschreibung der Adsorptionsisothermen wurden die Gleichungen von Freundlich (3) und Langmuir (4) herangezogen. Die Isothermenparameter erhält man durch lineare Regressionsanalyse, indem man die Meßwerte der experimentell bestimmten Isothermen in die linearisierten Formen der Gleichungen (3) und (4) einsetzt. Tabelle 8 enthält die berechneten Parameter und die Korrelationskoeffizienten.

Tabelle 8: Ergebnisse der Auswertung der experimentell bestimmten Isothermen nach Freundlich und Langmuir

System	Freundlich-Parameter			Langmuir-Parameter		
	K_F [$m^3 \cdot g^{-1}$]	n	R	X_{mon} [$g \cdot g^{-1}$]	K_L [$m^3 \cdot g^{-1}$]	R
Herdofenkoks / Benzol	0,010	0,277	0,9931	0,011	9,100	0,9638
Aktivkohle / Benzol	0,026	0,337	0,9959	0,030	7,829	0,9404
Molekularsieb 10Å / Benzol	0,023	0,515	0,9330	0,023	6,256	0,9052
Herdofenkoks / Toluol	0,018	0,224	0,9936	0,017	18,183	0,9792
Aktivkohle / Toluol	0,057	0,348	0,9973	0,055	9,499	0,9867
Molekularsieb 10Å / Toluol	0,101	0,265	0,9564	0,102	12,019	0,9943

3.9.4 Adsorptionsuntersuchungen mit Naphthalin

Am System Naphthalin/Herdofenkoks sind Parameterstudien durchgeführt worden, die nachfolgend beschrieben werden. Die Auswertung der erhaltenen Durchbruchskurven erfolgte nach dem Zonenmodell von Michaels (Abschnitt 3.1.3). Die charakteristischen Größen, wie die Höhe und Geschwindigkeit der Massenübergangszone wurden mit Hilfe der Gleichungen (6) und (7) berechnet. Da alle gemessenen Durchbruchskurven einen annähernd symmetrischen Verlauf besaßen, wurde der Symmetriefaktor F = 0,5 gesetzt.

3.9.4.1 Einfluß der Schütthöhe

Die Abbildung 22 zeigt den Einfluß der Schütthöhe. Es wurden Versuche mit drei verschieden Schütthöhen bei einer Eingangskonzentrationen von 290 mg/m³ durchgeführt. Aus den Meßwerten in Tabelle 9 ist ersichtlich, daß mit zunehmender Schütthöhe zunächst eine Verbreiterung der Massentransferzone stattfindet, diese sich aber nach einer gewissen Anlaufstrecke kaum mehr ändert. Es stellt sich ein sogenanntes "konstantes Muster" ein, d. h. die Massentransferzone wandert mit konstanter Höhe und konstanter Geschwindigkeit durch das Adsorberbett.

Nach Empfehlung verschiedener Autoren /69/ sollte daher die Schütthöhe größer als ein vielfaches der Höhe der Massentransferzone sein. Wie man der Tabelle 9 entnehmen kann, trifft dies hier schon für eine Schütthöhe von 6,2 cm (1,5fach) zu.

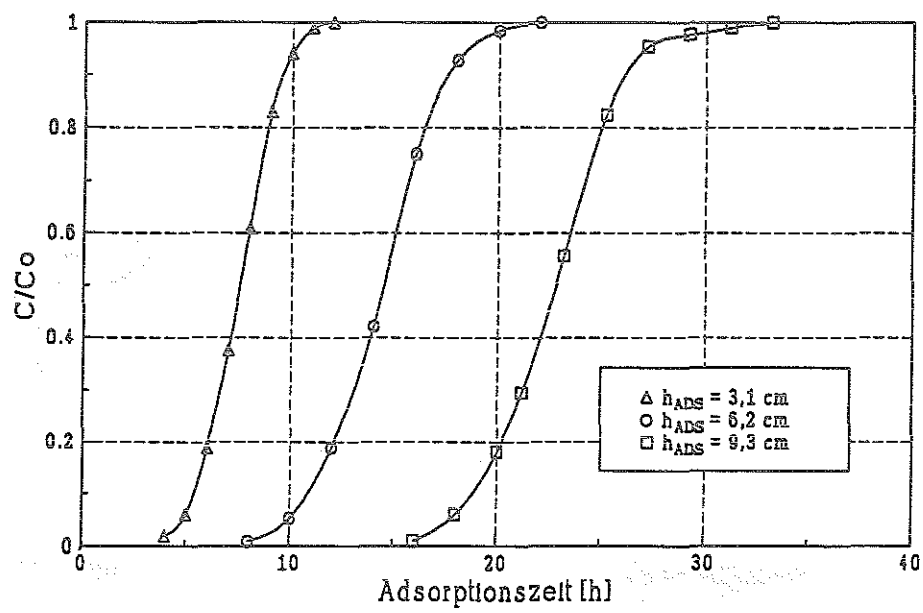


Abbildung 22: Abhängigkeit der Durchbruchskurven von der Schütthöhe am System Naphthalin/HOK

Tabelle 9: Ergebnisse der Adsorptionsuntersuchungen mit Naphthalin an HOK in Abhängigkeit von der Schütthöhe h_{ADS}.
c_0 = 290 mg/m³ w = 9,85 cm/s

h_{ADS} [cm]	h_{MTZ} [cm]	v_{MTZ} [cm/h]	t_S-t_D [h]	t_D [h]	t_S [h]	X_D [mg/g]	X_S [mg/g]	η
3,1	2,1	0,41	5,0	5,0	10,0	35,7	53,8	0,66
6,2	4,1	0,41	10,0	10,0	20,0	35,8	51,7	0,69
9,3	4,7	0,43	11,0	16,0	27,0	38,4	54,4	0,70

3.9.4.2 Einfluß der Leerrohrgeschwindigkeit

Die Abbildung 23 zeigt die Abhängigkeit der Durchbruchskurven von der Leerrohrgeschwindigkeit im Geschwindigkeitsbereich 7,5 - 15 cm/s. Die in der Praxis üblichen Leerrohrgeschwindigkeiten liegen im gleichen Bereich (10 - 30 cm/s). Der Versuch mit einer Leerrohrgeschwindigkeit von 22,1 cm/s muß bei der Interpretation der Ergebnisse gesondert betrachtet werden, weil der Adsorberquerschnitt geändert wurde. Aus Abbildung 23 und Tabelle 10 ist ersichtlich, daß mit zunehmender Leerrohrgeschwindigkeit die Durchbruchszeiten abnehmen und die Höhe sowie die Geschwindigkeit der Massentransferzone zunehmen. Aus den Zahlenwerten geht hervor, daß zwischen der Leerrohrgeschwindigkeit und der Durchbruchszeit ein umgekehrt proportionaler Zusammenhang besteht.

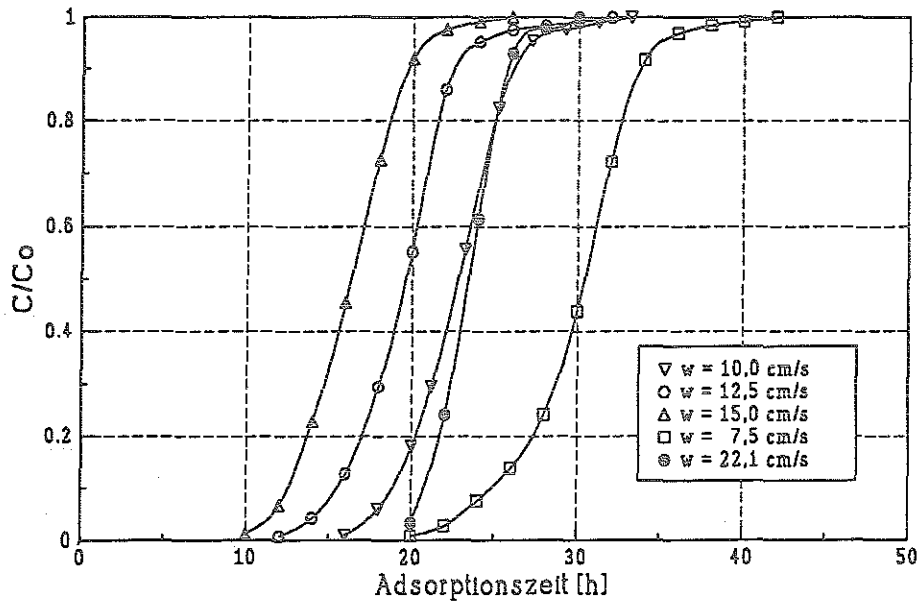


Abbildung 23: Abhängigkeit der Durchbruchskurven von der Leerrohrgeschwindigkeit am System Naphthalin/HOK

Tabelle 10: Ergebnisse der Adsorptionsuntersuchungen mit Naphthalin an HOK in Abhängigkeit von der Leerrohrgeschwindigkeit w.

c_0 = 290 mg/m³ h_{Ads} = 9,3 cm m_{Ads} = 30 g

w [cm/s]	h_{MTZ} [cm]	v_{MTZ} [cm/h]	t_S-t_D [h]	t_D [h]	t_S [h]	X_D [mg/g]	X_S [mg/g]	η
7,5	4,1	0,32	13,0	23,0	36,0	41,8	54,7	0,76
10,0	4,7	0,43	11,0	16,0	27,0	38,4	54,4	0,71
12,5	4,9	0,49	10,0	14,0	24,0	39,7	54,5	0,73
15,0	5,5	0,55	10,0	12,0	22,0	38,8	57,7	0,67
[1] 22,1	6,3	0,89	7,0	20,0	27,0	47,5	55,6	0,85

[1] Adsorberdurchmesser = 2 cm, h_{ADS} = 21 cm

Weiterhin erkennt man, daß im untersuchten Geschwindigkeitsbereich die Gleichgewichtsbeladung im Rahmen der Fehlerbreite konstant bleibt. Vergleicht man die Versuche mit einer Leerrohrgeschwindigkeit von 10 (h_{Ads} = 9,3 cm) und 22,1 cm/s (h_{Ads} = 21 cm), die bei gleichem Volumenstrom von 250 l_N/h und identischer Adsorbereinwaage, jedoch mit unterschiedlichem Adsorberdurchmesser durchgeführt worden sind, ist folgendes zu erkennen: Da in beiden Versuchen die pro Zeit durchgesetzte Adsorptivmenge identisch ist, sind die Durchbruchskurven annähernd gleich. Jedoch mit zunehmender Leerrohrgeschwindigkeit werden die Kurven steiler (gilt für alle gemessen Kurven) infolge zunehmender Stofftransportkoeffizienten. Daher erfolgt der Durchbruch bei der höheren Leerrohrgeschwindigkeit später.

3.9.4.3 Einfluß der Adsorptivkonzentration

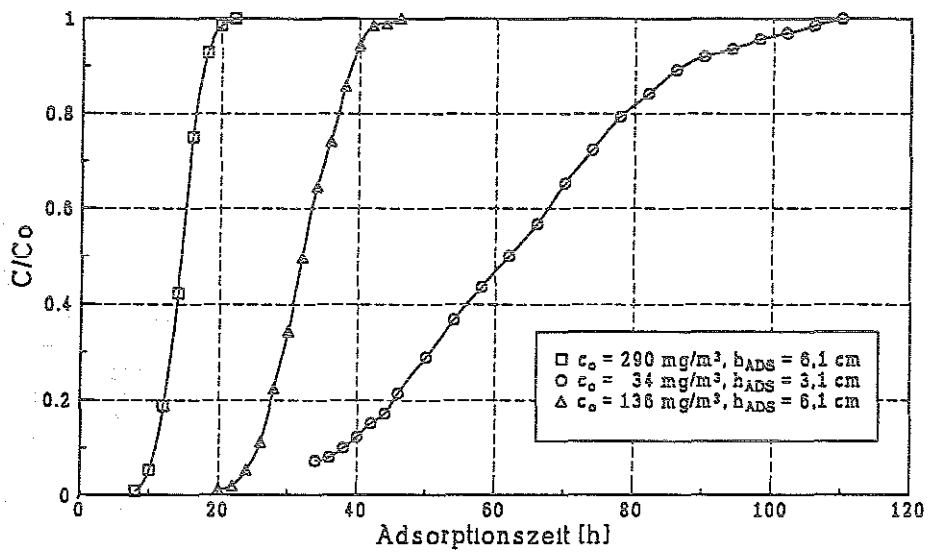


Abbildung 24: Abhängigkeit der Durchbruchskurven von der Adsorptivkonzentration am System Naphthalin/HOK

Tabelle 11: Ergebnisse der Adsorptionsuntersuchungen mit Naphthalin an HOK in Abhängigkeit von der Adsorptivkonzentration c_0.
$w = 9{,}85$ cm/s $T = 120°C$ $h_{ADS} = 6{,}2$ cm, [1] = 3,1 cm

c_0 [mg/m³]	h_{MTZ} [cm]	v_{MTZ} [cm/h]	t_S-t_D [h]	t_D [h]	t_S [h]	X_D [mg/g]	X_S [mg/g]	η
290	4,1	0,41	10,0	10,0	20,0	35,8	51,7	0,69
136	3,1	0,19	16,0	24,0	40,0	40,5	54,4	0,74
[1] 34	3,0	0,05	64,0	34,0	98,0	28,0	52,2	0,54

Der Einfluß der Adsorptivkonzentration auf die Form der Durchbruchskurven ist in Abbildung 24 zu erkennen. Der Zusammenhang wurde bereits am System Benzol/Herdofenkoks ausführlich diskutiert. Ergänzend sei angemerkt, daß mit sinkenden Eintrittskonzentrationen die Höhe der Massentransferzone nahezu unbeeinflußt bleibt, wohingegen die Geschwindigkeit starkt abnimmt. Die aus den gemessenen Durchbruchskurven ermittelten Gleichgewichtsbeladungen (Tabelle 11) zeigen, daß schon bei relativ niedrigen Eingangskonzentrationen ein Sättigungswert von ca. 53 $mg \cdot g^{-1}$ erreicht wird.

3.9.4.4 Einfluß der Adsorptionstemperatur

Abbildung 25 und Tabelle 12 zeigen den Einfluß der Adsorptionstemperatur. Da die Diffusionsgeschwindigkeit mit zunehmender Temperatur ansteigt, werden die Durchbruchskurven steiler und die Wanderungsgeschwindigkeiten der Massentransferzonen nehmen zu. Entsprechend der Temperaturabhängigkeit der Adsorptionsisothermen nehmen die Gleichgewichtsbeladungen mit steigender Temperatur ab; infolge der geringeren Beladung erfolgt daher der Durchbruch früher.

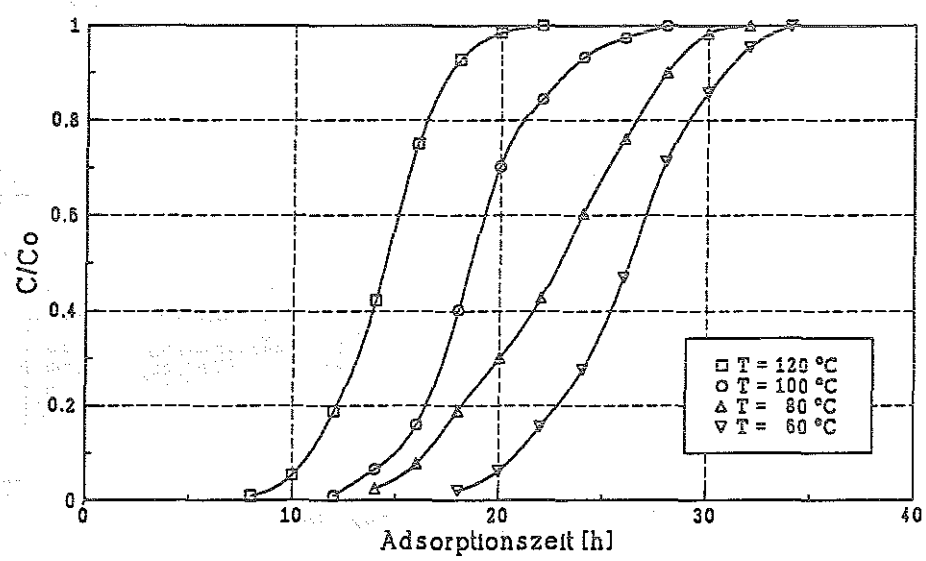


Abbildung 25: Abhängigkeit der Durchbruchskurven von der Adsorptionstemperatur am System Naphthalin/HOK

Tabelle 12: Ergebnisse der Adsorptionsuntersuchungen mit Naphthalin an HOK in Abhängigkeit von der Adsorptionstemperatur T.
c_0 = 290 mg/m³ h_{Ads} = 6,2 cm m_{Ads} = 20 g w = 9,85 cm/s

T [°C]	h_{MTZ} [cm]	v_{MTZ} [cm/h]	t_S-t_D [h]	t_D [h]	t_S [h]	X_D [mg/g]	X_S [mg/g]	η
60	2,9	0,24	12,0	20,0	32,0	71,5	93,4	0,77
80	3,6	0,27	13,0	16,0	29,0	53,6	80,6	0,67
100	3,9	0,32	12,0	13,0	25,0	46,7	67,7	0,69
120	4,1	0,41	10,0	10,0	20,0	35,8	51,7	0,69

Für die Adsorption von Naphthalin an HOK bei einer Eingangskonzentration von 290 mg/m³ besteht im untersuchten Temperaturbereich ein streng linearer Zusammenhang zwischen der Temperatur und der Gleichgewichtsbeladung. Dies geht aus der Adsorptionsisobare in Abbildung 24 hervor. Die Adsorptionsisobaren sind in der Regel stark von der Konzentration abhängig und nicht immer linear /69,87/

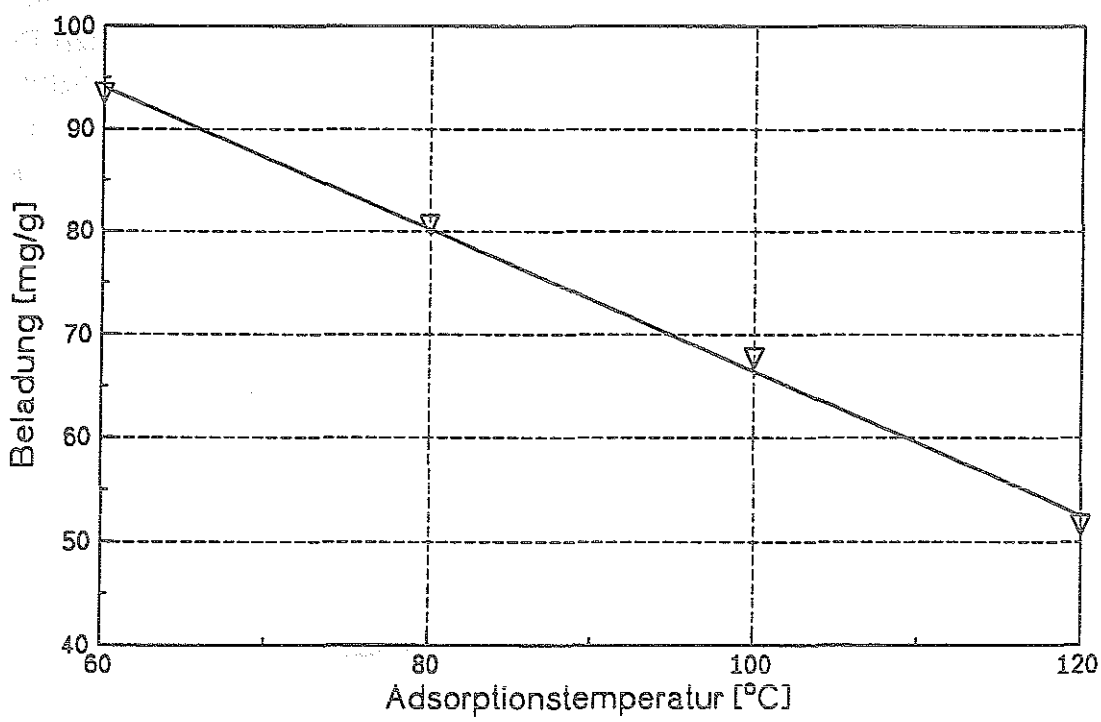


Abbildung 26: Adsorptionsisobare von Naphthalin an Herdofenkoks

3.9.4.5 Einfluß des Adsorbens

Wie aus den vorangegangenen Abschnitten hervorgeht, haben die äußeren Bedingungen wie Schütthöhe, Leerrohrgeschwindigkeit, Adsorptivkonzentration und die Temperatur einen großen Einfluß auf den Beladungsverlauf eines Festbettadsorbers. Der entscheidende Einfluß ergibt sich aber aus der Wechselwirkung zwischen Adsorbens und Adsorptiv, die durch die Adsorptionsstärke und den Diffusionsvorgang beschrieben wird. In Abbildung 27 sind die unter konstanten Bedingungen aufgenommenen Durchbruchskurven von Naphthalin an Herdofenkoks, Aktivkohle und Molekularsieb 10Å dargestellt.

Im Vergleich zur Aktivkohle und zum Molekularsieb 10Å besitzt HOK eine kleinere Beladungskapazität (Tabelle 13); daher erfolgt der Durchbruch wesentlich früher. Der Vergleich zwischen Aktivkohle und Molekularsieb 10Å zeigt, daß beide Adsorbentien eine gleichhohe Beladungskapazität besitzen, jedoch aufgrund der steileren Durchbruchskurve und folglich größerem Wirkungsgrad, besitzt Aktivkohle das günstigere Adsorptionsverhalten. Aus dem Verlauf der Durchbruchskurve von Naphthalin an Molekularsieb 10Å erkennt man, daß der Adsorptionsvorgang stark diffusionskontrolliert ist. Dieses Verhalten resultiert aus der unterschiedlichen Porenstruktur beider Adsorbentien und damit in der unterschiedlichen Zugänglichkeit der Mikropren für das untersuchte Naphthalin. Im Gegensatz zu Molekularsieb 10Å, daß in der differentiellen Porenverteilung ein scharfes Maximum beim Radius der Mikroporen und ein weiteres für die Makroporen besitzt /65/, weist die Aktivkohle eine breite Verteilung der Mikro- und Makroporen auf.

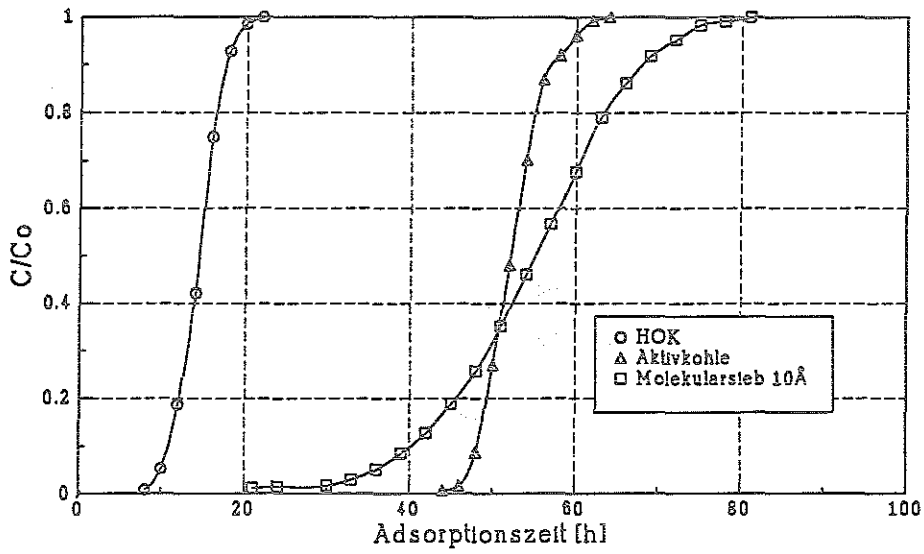


Abbildung 27: Abhängigkeit der Durchbruchskurven vom Adsorbens

Tabelle 13: Ergebnisse der Adsorptionsuntersuchungen mit Naphthalin in Abhängigkeit vom Adsorbens.
$c_0 = 290\ mg \cdot m^{-3}$ $m_{Ads} = 20\ g$ $w = 9{,}85\ cm \cdot s^{-1}$
T = 120°C

Adsorbens	h_{MTZ} [cm]	v_{MTZ} [cm/h]	t_S-t_D [h]	t_D [h]	t_S [h]	X_D [mg/g]	X_S [mg/g]	η
HOK	4,1	0,41	10,0	10,0	20,0	35,8	51,7	0,69
Aktivkohle	1,6	0,12	13,0	47,0	60,0	170,1	189,2	0,90
MS 10Å	3,3	0,09	36,0	36,0	72,0	128,8	196,4	0,66

Kennzeichnend für Molekularsiebe ist ihre typische Hohlraumstruktur, die aus sogenannten Käfigen (bestehend aus SiO_4- und AlO_4-Tetraedern) zusammengesetzt ist, die untereinander durch Kanäle mit definiertem Durchmesser verbunden sind /88/. Diese genau definierten Porenöffnungen haben den Molekularsieben ihren Namen gegeben, da Moleküle mit einem kleineren (kritischen) Durchmesser in die Käfige eindringen können, während größere Moleküle keinen Zugang finden. Bei Molekularsieb 10Å werden daher nur Moleküle mit einem effektiven Durchmesser von ca. 10Å adsorbiert. Die Tatsache, daß die Molekülgröße von Naphthalin nur knapp unterhalb der Porengröße liegt, zeigt sich in einem geringeren Diffusionskoeffizienten, der sich in einer breiten Massenübergangszone äußert (Tabelle 13).

3.9.5 Adsorptionsuntersuchungen mit Phenanthren

In diesem Kapitel wird die Adsorption von Phenanthren an allen ausgewählten Adsorbentien beschrieben. Zur Vergleichbarkeit der Ergebnisse sind die Durchbruchskurven unter identischen Eingangsbedingungen gemessen worden (Tabelle 14). Abbildung 28 zeigt die Durchbruchskurven von Phenanthren an Aktivkohle, HOK und Molekularsieb 10Å. Bei Eingangskonzentrationen von 37 mg/m³ und Adsorbereinwaagen von 10 g werden Versuchszeiten bis zu 500 Stunden erreicht. Aus dem S-förmigen Verlauf (Aktivkohle und HOK) erkennt man, daß trotz der niedrigen Schütthöhe von ca. 3 cm sich eine MTZ ausgebildet hat. Im Vergleich zu Naphthalin wird Phenanthren aufgrund seines größeren kritischen Moleküldurchmessers langsamer an Molekularsieb 10Å adsorbiert, wobei allerdings noch eine Beladung von 17,4 % erreicht wird. Das zeigt, daß die Adsorptionszentren noch zugänglich sind, der Diffusionskoeffizient aber weiter abnimmt. Praktisch unmittelbar nach Versuchsbeginn bricht Phenanthren durch, gefolgt von einem langsamen Konzentrationsanstieg bis zum völligen Durchbruch bei etwa 350 h.

Tabelle 14: Ergebnisse der Adsorptionsuntersuchungen mit Phenanthren

Adsorbens	C_0 [mg/m³]	m_{Ads} [g]	h_{Ads} [cm]	t_D [h]	t_S [h]	X_D [mg/g]	X_S [mg/g]	η
HOK	116	20	6,2	44,0	84,0	62,8	92,5	0,68
HOK	37	10	3,1	45,0	154,0	41,6	87,8	0,47
Aktivkohle	37	10	3,3	190,0	490,0	177,5	318,9	0,56
MS 10Å	37	10	2,5	22,0	332,0	19,5	174,4	0,11
MS 5Å	37	10	2,5	<1,0	21,0	0,8	5,9	0,13
Pyrolysekoks	37	10	4,9	12,0	18,0	10,8	13,5	0,80
XAD-2	37	10	3,7	3,0	11,0	2,7	5,9	0,45
XAD-4	37	10	3,7	13,0	29,0	11,7	18,5	0,63

An Molekularsieb 5Å, Pyrolysekoks, XAD-2 und XAD-4 wird Phenanthren verhältnismäßig schwach adsorbiert. In Abbildung 29 ist deutlich der Molekularsiebeffekt zu erkennen. Molekularsieb 5Å besitzt Porenöffnungen von ca. 5Å, in die das größere Phenanthren nicht mehr eindringen kann, so daß nur ein geringerer Anteil an der äußeren Oberfläche adsorbiert wird. Die im Vergleich zu Herdofenkoks (BET = 295 m²/g) und Aktivkohle (BET = 1125 m²/g) geringe Adsorption von Phenanthren an Pyrolysekoks läßt sich aufgrund der kleineren spezifischen Oberfläche von 63 m²/g erklären. Bei XAD-2 (BET = 330 m²/g) und XAD-.4 (BET = 806 m²/g) ist das Adsorptionsverhalten nicht auf die Oberfläche und die Porenstruktur zurückzuführen, sondern entscheidend ist die zu geringe Hydrophobie.

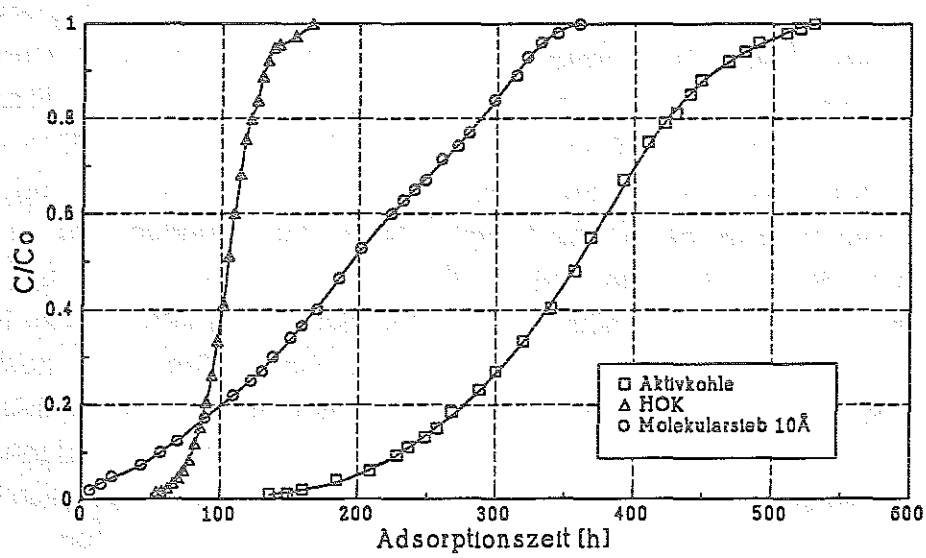


Abbildung 28: Durchbruchskurven von Phenanthren an Aktivkohle, Herdofenkoks und Molekularsieb 10Å

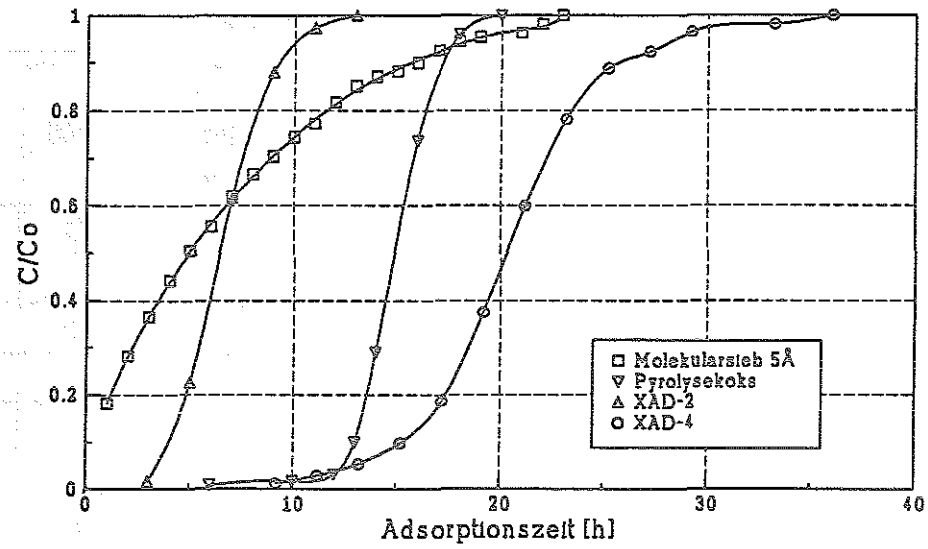


Abbildung 29: Durchbruchskurven von Phenanthren an Molekularsieb 5Å, Pyrolysekoks, XAD-2 und XAD-4

3.9.6 Adsorptionsuntersuchungen mit Dibenzofuran und Pyren

In Tabelle 15 sind die Ergebnisse der dynamischen Adsorptionsuntersuchungen mit Dibenzofuran aufgeführt. Aus den gemessenen Durchbruchskurven (Abbildung 30) und den berechneten Gleichgewichtsbeladungen ist ersichtlich, daß Dibenzofuran ein zu Phenanthren vergleichbares Adsorptionsverhalten besitzt. Dieses resultiert daher, daß beide Adsorptive eine ähnliche Molekülstruktur (3-Ring-Aromat) und vergleichbare physikalische Eigenschaften besitzen.

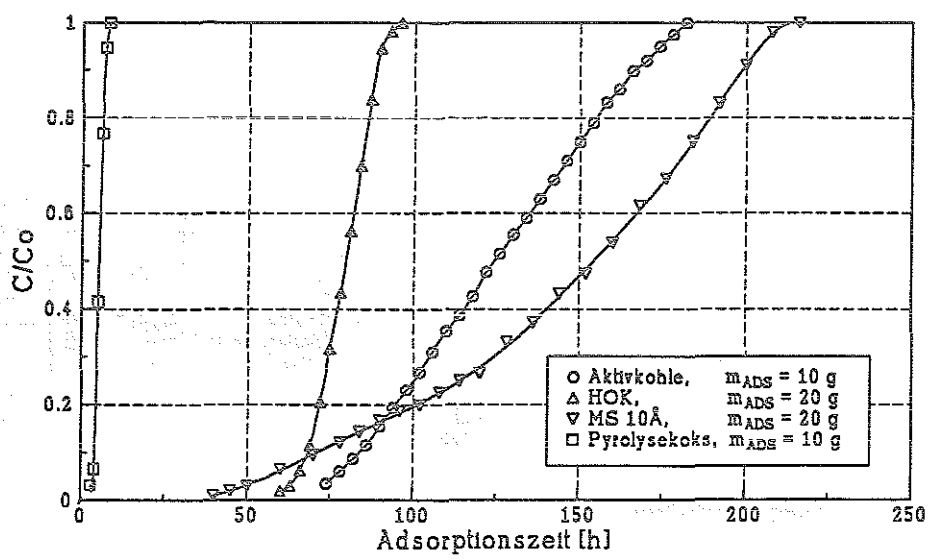


Abbildung 30: Durchbruchskurven von Dibenzofuran an Aktivkohle, Herdofenkoks, Molekularsieb 10Å und Pyrolysekoks.

Tabelle 15: Ergebnisse der Adsorptionsuntersuchungen mit Dibenzofuran

Adsorbens	C_0 [mg/m³]	m_{Ads} [g]	h_{Ads} [cm]	t_D [h]	t_S [h]	X_D [mg/g]	X_S [mg/g]	η
HOK	287	20	6,2	15,0	39,0	53,2	94,6	0,56
HOK	90	20	6,2	65,0	90,0	71,5	87,9	0,81
HOK	35	10	3,1	51,0	132,0	43,9	82,9	0,53
Aktivkohle	90	10	3,3	74,0	174,0	163,5	278,1	0,58
MS 10Å	90	20	5,0	55,0	205,0	60,1	162,6	0,37
Pyrolysekoks	90	10	4,9	3,0	7,0	6,6	11,7	0,56
XAD-2	35	10	3,7	1,0	3,0	0,6	1,5	0,40
XAD-4	35	10	3,7	4,0	12,0	3,7	5,7	0,65

Die mit Pyren gemessenen Durchbruchskurven sind in Abbildung 31 dargestellt. Die wichtigsten Ergebnisse zeigt Tabelle 16. Im Vergleich zu den bisher untersuchten Adsorptiven nehmen die Gleichgewichtsbeladungen weiter zu. Beachtenswert ist die hohe Beladung von 42,7 % bei der Aktivkohle. Selbst bei niedrigeren Adsorptionstemperaturen und wesentlich höheren Eingangskonzentrationen gibt es wenige Adsorptiv/Adsorbens-Systeme mit vergleichbaren Sättigungsbeladungen. Nach Brauer /43/ ist die Sättigung des Adsorbers erreicht, wenn die Masse des Adsorptivs das 0,35fache der Masse des Adsorbens erreicht. Beim System Pyren/Aktivkohle wird dieses Verhältnis mit 0,43 sogar noch überschritten.

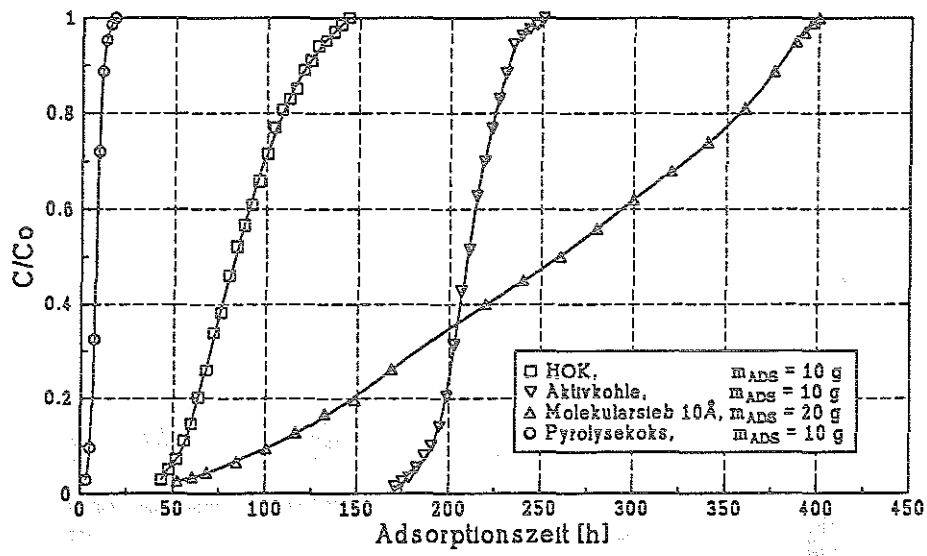


Abbildung 31: Durchbruchskurven von Pyren an Aktivkohle, Herdofenkoks, Molekularsieb 10Å und Pyrolysekoks

Tabelle 16: Ergebnisse der Adsorptionsuntersuchungen mit Pyren

Adsorbens	C_0 [mg/m³]	m_{Ads} [g]	h_{Ads} [cm]	t_D [h]	t_S [h]	X_D [mg/g]	X_S [mg/g]	η
HOK	58	10	3,1	48,0	132,0	68,2	122,8	0,56
Aktivkohle	82	10	3,3	182,0	238,0	370,1	426,8	0,86
MS 10Å	64	20	5,0	69,0	388,0	54,1	199,7	0,27
Pyrolysekoks	94	10	4,9	3,0	13,0	6,9	18,5	0,37

3.9.7 Adsorption an Herdofenkoks

In diesem Abschnitt erfolgt eine zusammenfassende Darstellung der Adsorptionsuntersuchungen an Herdofenkoks. Tabelle 17 zeigt die Ergebnisse der Adsorption von Biphenyl, Acenaphthylen, Hexachlorbenzol und 2,4,8-Trichlordibenzofuran. Die Durchbruchskurven sind in den Abbildungen 32-35 aufgeführt. Mit Hexachlorbenzol wurde nur ein Versuch durchgeführt, weil sich aufgrund des niedrigen Dampfdruckes keine wesentlich höheren Adsorptivkonzentrationen unter den Versuchsbedingungen einstellen ließen. Die synthetisierte Menge von ca. 4 g 2,4,8-TriCDF reichte lediglich für einen Adsorptionsversuch aus. In Abbildung 36 sind die Adsorptionsisothermen der eingesetzten Adsorptive an HOK im Konzentrationsbereich bis 500 mg/m³ dargestellt. Die gezeigten Adsorptionsisothermen zeichnen sich dadurch aus, daß bereits im Bereich niedriger Adsorptivkonzentrationen hohe Beladungen erreicht werden. Untereinander weisen alle Isothermen einen nahezu parallelen Verlauf zur Abszisse auf. Ein derartiges Adsorptionsverhalten ist besonders bei der Rauchgasreinigung vorteilhaft, da hier die Konzentrationen des zu adsorbierenden Schadstoffes im Rauchgas sehr gering sind (ng - µg/m³)

Tabelle 17: Ergebnisse der Adsorptionsuntersuchungen von Biphenyl, Acenaphthylen, Hexachlorbenzol und 2,4,8-Trichlordibenzofuran an Herdofenkoks

Adsorptiv	C_0 [mg/m³]	m_{Ads} [g]	h_{Ads} [cm]	t_D [h]	t_S [h]	X_D [mg/g]	X_S [mg/g]	η
Biphenyl	62	20	6,2	57,0	109,0	43,6	66,4	0,66
Biphenyl	120	20	6,2	32,0	60,0	47,5	71,2	0,67
Biphenyl	339	20	6,2	11,0	24,0	46,2	72,2	0,64
Acenaphthylen	38	20	6,2	88,0	144,0	41,1	56,0	0,73
Acenaphthylen	89	20	6,2	34,0	76,0	37,5	58,6	0,64
Acenaphthylen	468	20	6,2	8,0	16,0	46,3	69,7	0,66
Hexachlorbenzol	52	10	3,1	40,0	104,0	51,4	98,2	0,52
2,4,8-TriCDF	252	10	3,1	7,5	26,5	46,4	93,7	0,49

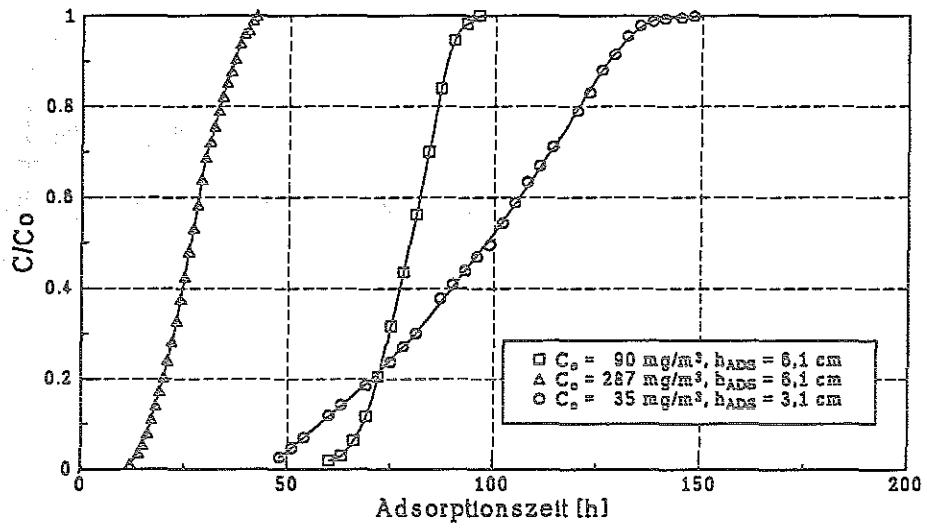


Abbildung 32: Durchbruchskurven von Dibenzofuran an Herdofenkoks

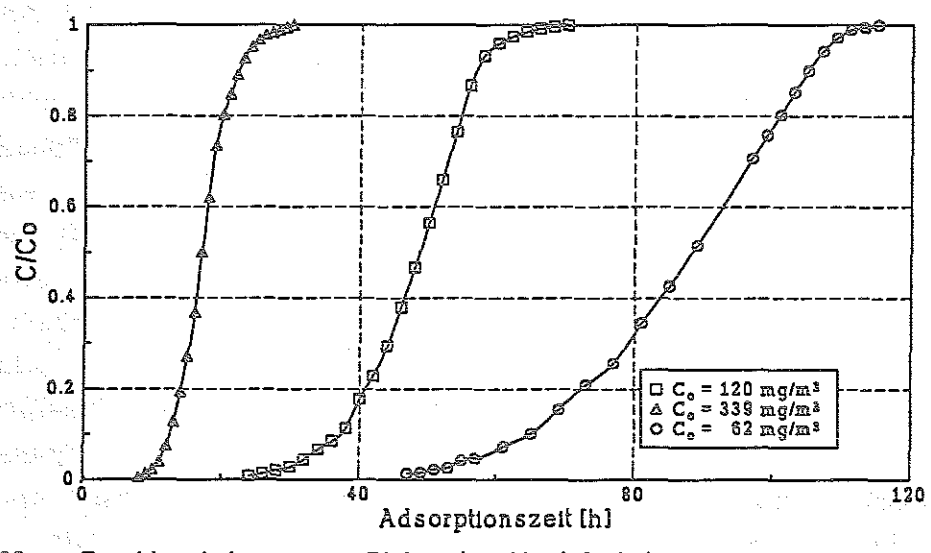


Abbildung 33: Durchbruchskurven von Biphenyl an Herdofenkoks

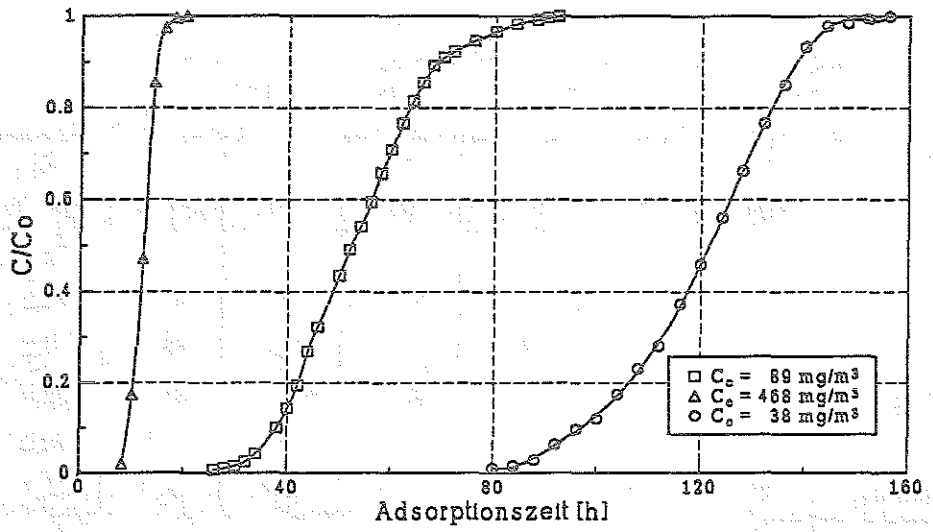


Abbildung 34: Durchbruchskurven von Acenaphthylen an Herdofenkoks

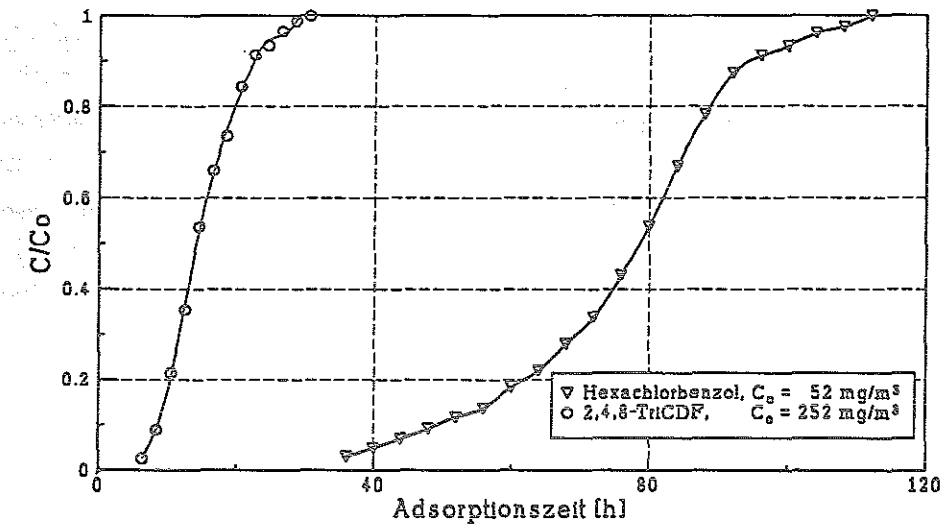


Abbildung 35: Durchbruchskurven von Hexachlorbenzol und 2,4,8-TriCDF an Herdofenkoks

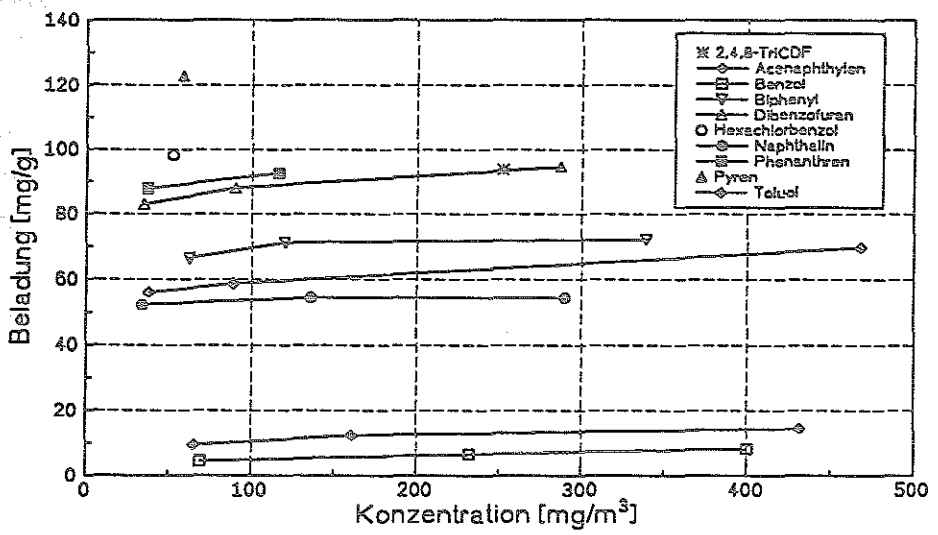


Abbildung 36: Adsorptionsisothermen von organischen Schadstoffen an Herdofenkoks (Gewichtsmengen-bezogene Beladung in Abhängigkeit von der Konzentration)

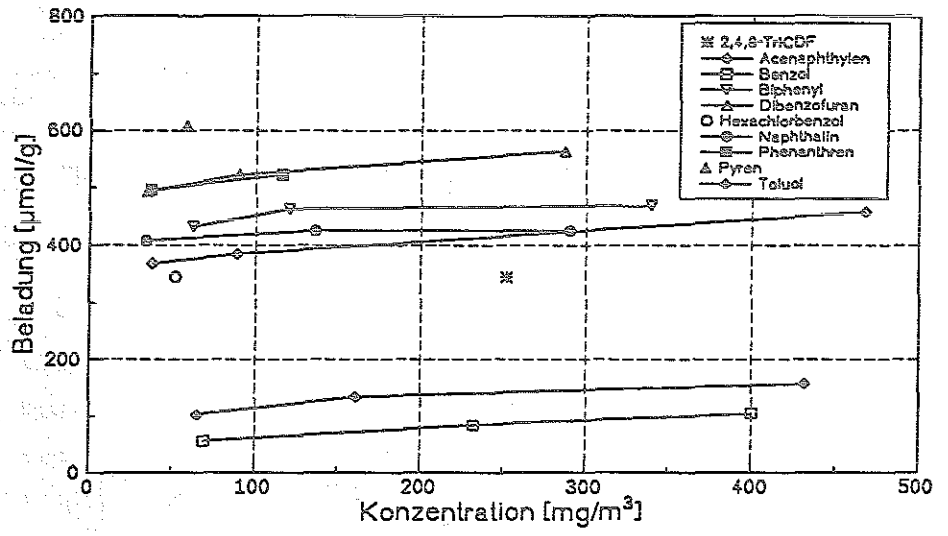


Abbildung 37: Adsorptionsisothermen von organischen Schadstoffen an Herdofenkoks (Stoffmengen-bezogene Beladung in Abhängigkeit von der Konzentration)

Es kann vermutet werden, daß zu niedrigeren Konzentrationen hin (< 50 mg/m³) die Isothermen zunächst leicht und dann bei niedrigsten Konzentrationen steil abfallen. Der so erhaltene Kurvenverlauf ließe sich durch eine Isotherme beschreiben, die aus zwei Gliedern zusammengesetzt ist: bei niedrigsten Konzentrationen durch eine Henry-Isotherme mit großer Steigung, die bei höheren Konzentrationen sprungartig in eine Sättigungsisotherme übergeht. Die hohen Beladungen bei einer Temperatur von 120°C sind auf die Wirkung starker molekularer Bindungskräfte zwischen den Adsorptiven aus der Klasse der aromatischen Kohlenwasserstoffe und Herdofenkoks zurückzuführen.

Wie aus den Isothermen in Abbildung 36 ersichtlich, steigen die Massen-bezogenen Adsorptionskapazitäten (mg/g) mit zunehmender Molekülgröße an. Aus der Stoffmengen-bezogenen (µmol/g) Darstellung in Abbildung 37 geht aber hervor, daß beim Pyren ein Beladungsmaximum erreicht wird. Die mit Hexachlorbenzol und 2,4,8-Trichlordibenzofuran erzielten Beladungen liegen bei dieser Form der Darstellung sogar unter denen von Biphenyl und Naphthalin. Dieses Verhalten deutet darauf hin, daß bei größeren Molekülen auch ein sterischer Effekt zu berücksichtigen ist (ähnlich wie bei den Molekularsieben), so daß diese nicht mehr in die Mikroporen (< 10Å) eindringen können, die ein Großteil der Adsorptionsfläche ausmachen.

Untersuchungen von Frambach /90/ zeigen, daß mit aliphatischen Schadstoffen im Vergleich zu aromatischen nicht so hohe Beladungen erreicht werden, weil hier die Wechselwirkungskräfte schwächer sind. Das geht aus den Meßwerten in Tabelle 18 hervor, die nach dynamischer Beladung bei einer Adsorptionstemperatur von 20°C an Herdofenkoks erzielt wurden.

Tabelle 18: Ergebnisse dynamischer Adsorptionsuntersuchungen von Ethanol, Formaldehyd, Toluol, Styrol und Chlorbenzol an HOK bei einer Adsorptionstemperatur von 20°C /90/.

Adsorptiv	C_o [mg/m³]	X_s [mg/g]
Ethanol	20	4,0
Ethanol	191	14,6
Ethanol	486	20,0
Ethanol	1004	27,0
Formaldehyd	22	0,8
Formaldehyd	81	3,3
Formaldehyd	147	4,5
Formaldehyd	553	22,7
Toluol	12	71,0
Toluol	107	87,0
Toluol	520	112,0

Adsorptiv	C_o [mg/m³]	X_s [mg/g]
Toluol	1075	115,0
Toluol	10574	136,0
Styrol	13	69,8
Styrol	122	76,1
Styrol	462	85,4
Styrol	968	88,2
Chlorbenzol	23	69,2
Chlorbenzol	203	98,5
Chlorbenzol	614	143,5
Chlorbenzol	1126	202,7
Chlorbenzol	5372	465,4

3.9.8 Vergleich von Adsorbentien zur Rauchgasreinigung

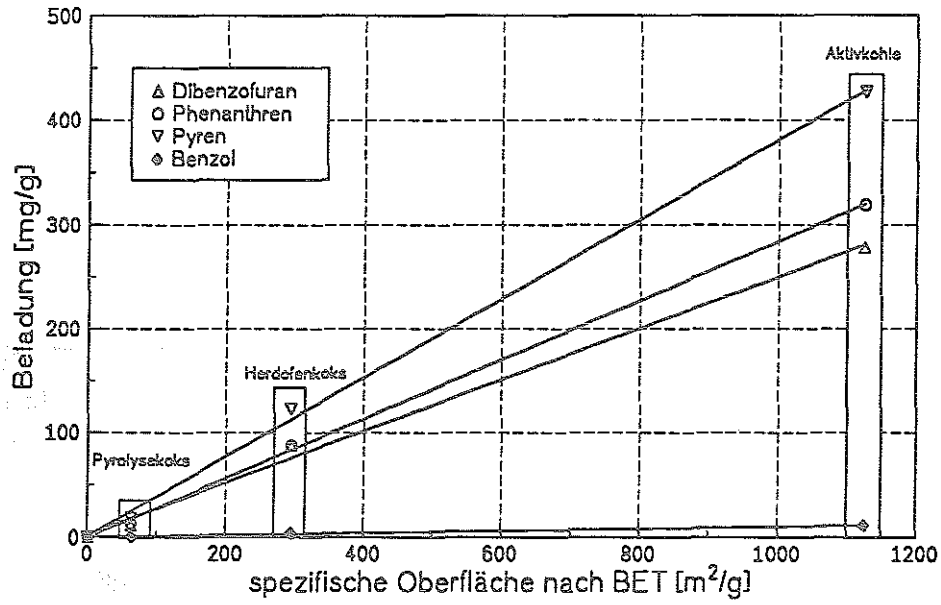


Abbildung 38: Abhängigkeit der Beladung von der spezifischen Oberfläche (BET) kohlenstoffhaltiger Adsorbentien

In den Adsorptionsversuchen wurden drei kohlenstoffhaltige Adsorbentien eingesetzt, die sich im wesentlichen in ihren spezifischen Oberflächen unterscheiden. Die Aktivkohle besitzt die größte Oberfläche mit 1125 gefolgt von HOK mit 295 und Pyrolysekoks mit 63 m^2/g. Anhand der Abbildung 38 zeigen die Ergebnisse der Untersuchungen, daß unter identischen Versuchsbedingungen ein linearer Zusammenhang zwischen der BET-Oberfläche und der erzielten Gleichgewichtsbeladung bei verschiedenen Adsorptiven besteht.

Beispielsweise benötigt das Pyren-Molekül nach /91/ einen Platzbedarf von 90 $Å^2$. Unter der Vorstellung, daß Pyren mit seinen aromatischen Ringen parallel zur Oberfläche angelagert wird, kann man aus der Anzahl der adsorbierten Pyren-Moleküle, die man aus der gemessenen Gleichgewichtsbeladung berechnen kann, die benötigte Adsorbensoberfläche nach Gleichung (13) berechnen:

$$A = B \cdot \frac{X_S}{M} \cdot N_A \qquad (13)$$

A	=	spezifische Oberfläche in $m^2 \cdot g^{-1}$
B	=	Platzbedarf des Moleküls in m^2 ($90 \cdot 10^{-20}$ für Pyren)
X_S	=	Gleichgewichtsbeladung in $g \cdot g^{-1}$
M	=	Molekulargewicht in $g \cdot mol^{-1}$ (202 für Pyren)
N_A	=	Avogadro-Konstante $6.022 \cdot 10^{23} \cdot mol^{-1}$

Tabelle 19: Berechnung der spezifischen Oberfläche A bei der Adsorption Pyrens an Aktivkohle, Herdofenkoks und Pyrolysekoks (Vergleich mit der spezifischen Oberfläche nach BET)

Adsorbens	Xs [$g \cdot g^{-1}$]	BET [$m^2 \cdot g^{-1}$]	A [$m^2 \cdot g^{-1}$]
Aktivkohle	0,427	1125	1146
Herdofenkoks	0,123	295	323
Pyrolysekoks	0,019	63	50

Der für Aktivkohle, HOK und Pyrolysekoks berechnete spezifische Flächenbedarf des adsorbierten Pyrens stimmt recht gut mit der nach der BET-Methode ermittelten spezifischen Oberfläche überein (Tabelle 19); d.h. die Belegung der Adsorbensoberfläche scheint bei Pyren ähnlich zu sein wie bei Stickstoff.

Wie die hohen Schadstoffbeladungen an Molekularsieb 10Å zeigen, sind die zeolithischen Materialien, die hauptsächlich zur Adsorption von polaren Verbindungen eingesetzt werden, auch zur Adsorption von aromatischen Kohlenwasserstoffen geeignet. Voraussetzung ist allerdings, daß der kritische Moleküldurchmesser der Schadstoffe unterhalb des Porendurchmessers liegt. Aus den Untersuchungen geht hervor, daß bereits Benzol mit einem kritischen Durchmesser von 6,7Å /41/ an Molekularsieb 5Å nicht mehr adsorbiert wird; an Molekularsieb 10Å dagegen erfolgt eine schwache Adsorption. Aufgrund seines polaren Charakters wird Toluol besonders gut an Molekularsieb 10Å adsorbiert. Bei der Adsorption der größeren Moleküle Naphthalin, Phenanthren, Dibenzofuran und Pyren steigt zwar die Beladung an Molekularsieb 10Å an, jedoch wird die Adsorptionskinetik (flache Durchbruchskurven, früher Durchbruch) zunehmend schlechter; wahrscheinlich werden wesentlich grössere Moleküle als Pyren nicht mehr adsorbiert.

Von allen untersuchten Adsorbentien weisen die Adsorberharze für die untersuchten Adsorptive die geringste Adsorptionsfähigkeit aus. Betrachtet man aber die erreichten Beladungen von 2 - 18 mg/g Adsorbens bei einer Temperatur von 120°C, so ist verständlich, daß diese Adsorbentien in der Probenahmetechnik zur Messung von PAKs, PCDDs und PCDFs in Abgasen von Feuerungsanlagen eingesetzt werden; dort liegen die Schadstoffkonzentrationen auch sehr viel niedriger als bei den eigenen Untersuchungen. Gegenüber Aktivkohlen besitzen Adsorberharze bei der Probenahme den Vorteil, daß die adsorbierten Schadstoffe bei der Probenaufbereitung vollständig extraktiv zurückgewonnen werden; bei kohlenstoffhaltigen Adsorbentien treten dagegen aufgrund von irreversibler Adsorption Minderbefunde auf (5.4.1.1).

Bei den Adsorptionsuntersuchungen ist der Einfluß von Wasser nicht untersucht worden. Bei den hydrophoben kohlenstoffhaltigen Adsorbentien werden sich die Adsorptionseigenschaften auch bei hohen Wasserdampfdrücken nicht wesentlich ändern /67/. Dies gilt nicht für die hydrophilen Molekularsiebe, die in feuchter Luft bevorzugt Wasser adsorbieren.

Der Vergleich der Adsorptionseigenschaften verschiedener typischer Adsorbentien zeigt, daß für die Rauchgasreinigung zur Abscheidung organischer Stoffe (PAKs, PCDDs, PCDFs u. a.) nur kohlenstoffhaltige Adsorbentien in Frage kommen. Aus den eigenen Untersuchungen geht hervor, daß der bereits großtechnisch in der Rauchgasreinigung eingesetzte Herdofenkoks besonders geeignet ist. Zwar können mit Aktivkohlen (größere Oberfläche) größere Schadstoffbeladungen erzielt werden, jedoch ist der wesentlich höhere Preis zu berücksichtigen. Zu beachten ist auch, daß die adsorptive Rauchgasreinigung ein Multi-Funktionsverfahren ist, wo neben organische auch anorganische Schadstoffe abzuscheiden sind. Wegen der deutlich höheren Basizität der Ascheanteile in HOK gegenüber herkömmlichen Aktivkohlen werden besonders gut saure Rauchgasbestandteile wie HCl, HF und SO_2 chemisorbiert, d. h. unter Salzbildung auf den HOK fixiert.

4. Untersuchungen zum Desorptionsverhalten beladener Adsorbentien

4.1 Voruntersuchungen

Wie in Abschnitt 3 beschrieben sind verschiedene Adsorbentien mit ausgewählten Schadstoffen dynamisch bis zum Gleichgewichtszustand beladen worden. Um zusätzliche Informationen über den Adsorbatzustand zu erhalten, erfolgte im Anschluß daran die Desorption bzw. Regeneration des Adsorbens. Unter Regeneration bezeichnet man den Prozeß, durch den die adsorbierten Schadstoffe von einem beladenen Adsorptionsmittel entfernt werden, so daß das Adsorbens erneut zur Adsorption eingesetzt werden kann. Prinzipiell werden drei Verfahren angewendet, die in /41,111/ ausführlich beschrieben sind:

- Temperaturwechselverfahren
- Druckwechselverfahren
- Verdrängungsdesorption

Nach Pratsch /68/ erhält man bereits eine erste Aussage über die Desorptionseigenschaften eines Adsorbens-Adsorptiv-Systems dadurch, daß nach der Aufnahme einer Durchbruchskurve der Adsorber so lange mit reinem Trägergas gleicher Strömungsgeschwindigkeit und Temperatur durchströmt wird, bis er annähernd vollständig desorbiert ist. Exemplarisch wurde dies am System Herdofenkoks/Phenanthren durchgeführt. In Abbildung 39 sind die Adsorptions- und Desorptionsdurchbruchskurven dargestellt, die bei einer Temperatur von 120°C und einer Leerrohrgeschwindigkeit von 0,1 m/s aufgenommen wurden.

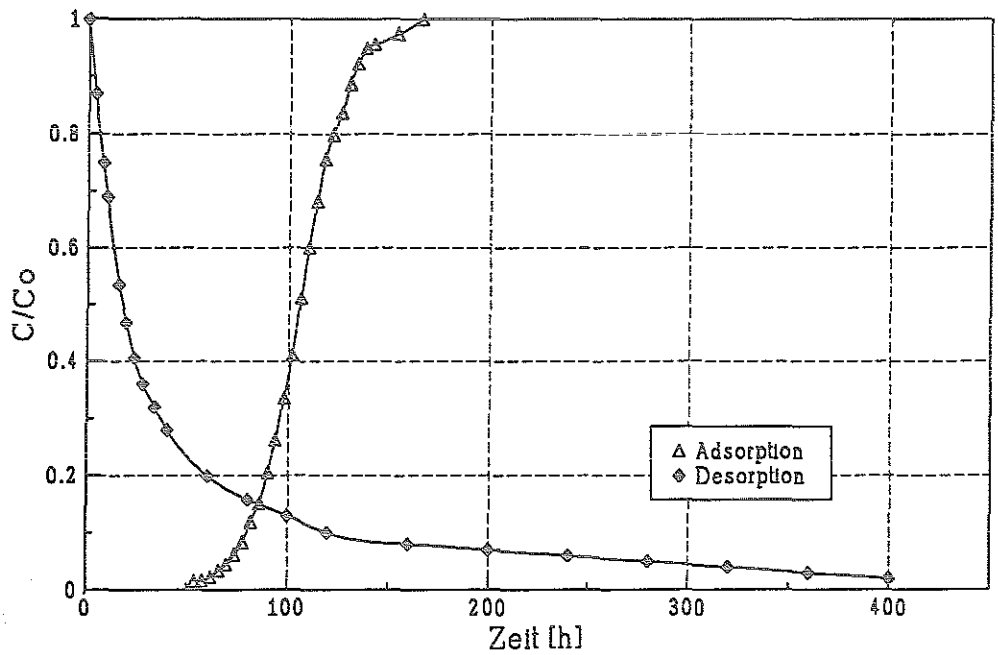


Abbildung 39: Adsorptions- und Desorptions-Durchbruchskurve am System HOK/Phenanthren

Da die Desorption die Umkehrung der Adsorption ist, erwartet man zunächst einen spiegelbildlichen Verlauf. Wie das Beispiel aber zeigt, verläuft die Desorption wesentlich langsamer und ist erst bei der dreifachen Adsorptionszeit abgeschlossen. Dieses Verhalten ist im wesentlichen auf die Sättigungsisotherme und die starke Wechselwirkung zwischen Adsorptiv und Adsorbens zurückzuführen. Dagegen beobachtete Polte /147/ in vergleichbaren Untersuchungen am System Molekularsieb 5Å/Ethan, wo keine hohen Bindungskräfte wirken und eine lineare Isotherme vorliegt, daß Adsorptions- und Desorptionsverläufe nahezu spiegelbildlich sind. Schadl /65/ zeigte ebenfalls, daß die Isothermenform ausschlaggebend ist; gekrümmte, d. h. für die Adsorption günstige Isothermentypen, besitzen für die Desorption einen ungünstigen Verlauf. Daher sind mit der Spülgasdesorption nur sehr langsame Beladungsänderungen möglich; nur bei schwächer gebundenen Adsorptionssystemen ist dieses Desorptionsverfahren praktikabel. Hohe Desorptionsgrade in relativ kurzer Zeit sind nur durch thermische Desorption, d. h. bei erhöhten Temperaturen möglich.

Diese Untersuchungen konnten nicht in der für die Adsorption konzipierten Laboranlage durchgeführt werden, weil die Thermostatisierung des Adsorbers keine Temperaturen > 200°C zuließ. Aus diesem Grunde wurde das Desorptionsverhalten von PAKs-beladenen Adsorbentien mit Hilfe einer Thermowaage untersucht; diese Untersuchungen werden im folgenden Kapitel beschrieben.

4.2 Thermogravimetrische Untersuchungen

4.2.1 Einführung

Die thermische Analyse umfaßt eine Vielzahl von Verfahren zur Messung von Stoffeigenschaften oder deren Änderung in Abhängigkeit von der Temperatur und auch von der Zeit. Zu den wichtigsten Verfahren gehören die Thermogravimetrie (TG) und die Differenz-Thermo-Analyse (DTA). Grundlagen, Verfahren und Anwendungsbeispiele werden ausführlich in /148/ abgehandelt.

In der vorliegenden Arbeit wurde zur Untersuchung des Desorptionsverhaltens beladener Adsorbentien die Thermogravimetrie herangezogen. Bei der Thermogravimetrie wird die Gewichtsänderung der Probe und die zeitliche Änderung des Gewichts (DTG-Signal) während des vorgegebenen Temperatur-Zeit-Programms in einer definierten Atmosphäre gemessen. Nachteilig an der Methode ist, daß nicht die komplexen Vorgänge bei der thermischen Behandlung beladener Adsorbentien erfaßt werden können. So ist z. B. aus der Literatur /101,106/ bekannt, daß PAKs bei erhöhten Temperaturen zu Polymerisation und Zersetzung neigen, so daß die resultierende Gewichtsänderung beim Aufheizen der Probe nicht eindeutig der Desorption von unzersetztem oder zersetztem PAK zuzuordnen ist. Zur Abhilfe die-

ses Problems bedient man sich heutzutage sogenannter simultaner Methoden, d. h. man kombiniert die Thermowaage mit einem zusätzlichen Meßgerät, welches weitere Informationen liefert. So stellt die Thermogravimetrie gekoppelt mit einem Massenspektrometer ein ausgezeichnetes System zur Untersuchung der Desorption von organischen und anorganischen Schadstoffen an festen Sorptionsmaterialien dar. Von der Waage wird die Änderung des Gewichts registriert und simultan erfolgt die massenspektrometrische Identifikation der desorbierten Komponenten. Aus dem aufgenommenen Desorptionsspektrum lassen sich dann bei nicht-isothermer Reaktionsführung die kinetischen Größen (Aktivierungsenergie, Frequenzfaktor und Reaktionsordnung) ermitteln /149/.

Mit dieser Gerätekombination untersuchte Seewald /113/ das Desorptionsverhalten phenol-beladener und Hörner /115/ das von tri- und tetrachlorethylen-beladener Aktivkohlen. Seewald stellte fest, daß neben Phenol, daß im Temperaturbereich zwischen 100 und 200°C desorbiert wird, zwei weitere Komponenten (Oxydiphenylether und Dibenzofuran), die durch katalytische Reaktion von adsorbiertem Phenol auf der Aktivkohleoberfläche entstanden sind, bei höheren Temperaturen desorbiert werden. Weiterhin beobachtet er, daß die Desorption unvollständig ist, so daß eine Restbeladung auf dem Adsorbens zurückbleibt, wodurch dessen Adsorptionskapazität verringert wird. Untersuchungen von Hörner zeigen, daß leichtflüchtige Verbindungen wie Tri- und Tetrachlorethylen schon bei Temperaturen unter 400°C im wesentlichen unzersetzt von der Aktivkohle desorbieren. Eine gewisse Sorptivzersetzung wird allerdings auch beobachtet. Die dabei entstehenden Produkte desorbieren ebenfalls noch unterhalb 400°C.

4.2.2 Versuchsbedingungen

Die Desorptionsuntersuchungen wurden mit einem Thermoanalysengerät (Netzsch STA 409) mit Kompensationswaage und Datenverarbeitungseinheit durchgeführt. Das Gerät erlaubt die simultane TG- und DTA-Messung. Für die Interpretation der Versuchsergebnisse wurden nur die TG-Messungen herangezogen. Bei der Versuchsdurchführung wurden etwa 70 mg beladenes Sorptionsmaterial in einem Probenträger aufgegeben und das System ca. 20 min. mit Stickstoff gespült. Probenträger und Probentiegel bestehen aus Aluminiumoxid. Anschließend erfolgte eine lineare Aufheizung mit einer Aufheizrate von 5°C/min und einer Endtemperatur von 1000°C. Bei den quasi-isothermen Versuchen wurde mit 5°C/min auf 320, 420 und 520°C erhitzt und anschließend isotherm gehalten. Der Stickstoffdurchsatz betrug 20 ml/min.

4.2.3 Ergebnisse und Diskussion

Die bei den Desorptionsuntersuchungen eingesetzten Adsorbentien wurden zuvor unter definierten Bedingungen (Kap. 3) mit ausgewählten Adsorptiven dynamisch in der Gasphase beladen. In den Abbildungen 40 - 42 sind die Thermogramme von PAKs-beladenem Herdofenkoks, Aktivkohle und Molekularsieb 10Å, die unter pyrolytischen Bedingungen aufgenommen wurden, dargestellt. Zum Vergleich wurden auch die unbeladenen Adsorbentien thermisch behandelt.

Aus Abbildung 40 ist zu entnehmen, daß Herdofenkoks bei etwa 160°C entgast und bei 600°C ein Gewichtsverlust von 2,5 % zu verzeichnen ist, der bei weiterer Steigerung der Temperatur zunimmt und bei 1000°C etwa 9 % beträgt. Die Aktivkohle (Abbildung 41) ist dagegen bis 600°C thermisch stabil. Beim Molekularsieb 10Å, welches zuvor wie alle anderen Sorbentien bei 120°C ausgeheizt wurde, zeigt sich ein eigenartiges Verhalten. Bereits bei 130°C beginnt eine starke Gewichtsabnahme, die wahrscheinlich auf die Desorption von Kristallwasser zurückzuführen ist, welches erst bei erhöhten Temperaturen vollständig freigesetzt wird.

Aus den Thermogrammen ist zu entnehmen, daß die Desorption der PAKs bei etwa 200°C beginnt und bei 600°C abgeschlossen ist. Zu höheren Temperaturen hin zeigen die Kurven nach Durchlaufen eines Wendepunkts bei etwa 650°C einen nochmaligen Gewichtsverlust, der bei den kohlenstoffhaltigen Adsorbentien auf CO_2- bzw. CO-Verlust zurückzuführen ist. Betrachtet man die prozentualen Beladungen [(g Adsorptiv / g Adsorbat)·100] der untersuchten Adsorbens-/Adsorptiv-Systeme, die in den zugehörigen Legenden in Klammern aufgeführt sind, so ist aus den Abbildungen zu entnehmen, daß der Gewichtsverlust nach der thermischen Desorption geringer als die anfängliche Beladung ist.

Wie bereits erwähnt, kondensieren PAKs bei höheren Temperaturen (> 300°C) zu größeren Molekülen bis hin zur vollständigen Verkohlung /150,151/, so daß die Reaktionsprodukte aufgrund der hohen Bindungskräfte auch bei höheren Temperaturen (> 700°C) nicht mehr desorbiert werden. Beim Molekularsieb 10Å kann man sich sogar vorstellen, daß aufgrund der Polymerisation die Porenöffnungen verstopft werden und dadurch die Freisetzung von unzersetztem PAK behindert wird. Bei derartigen Vorgängen, die zu einer irreversiblen Restbeladung führen, kann die ursprüngliche Adsorptionsfähigkeit der Sorptionsmaterialien nur durch eine chemische Behandlung wiedererlangt werden. Häufig führt die Behandlung unter reaktivierenden Bedingungen, z. B. mit Wasserdampf bei 700 - 900°C, zum Erfolg. Dabei wird die Substanz, die die Oberfläche blockiert, zunächst vollständig verkohlt und anschließend selektiv vergast /153,154/.

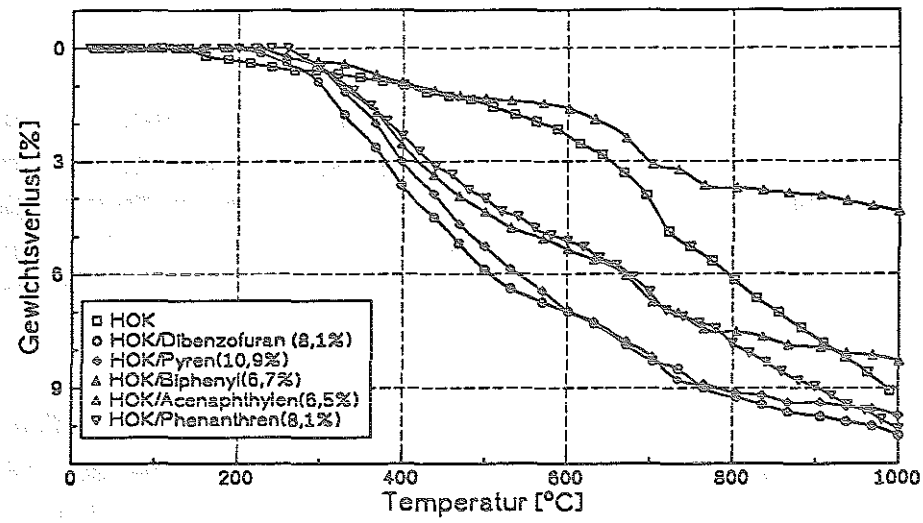


Abbildung 40: Thermogramme von PAKs-beladenem HOK

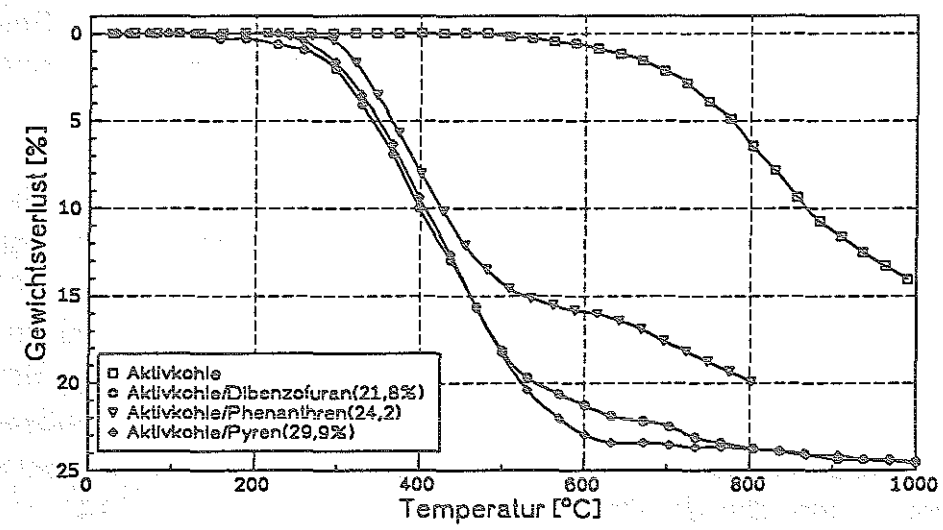


Abbildung 41: Thermogramme von PAKs-beladener Aktivkohle

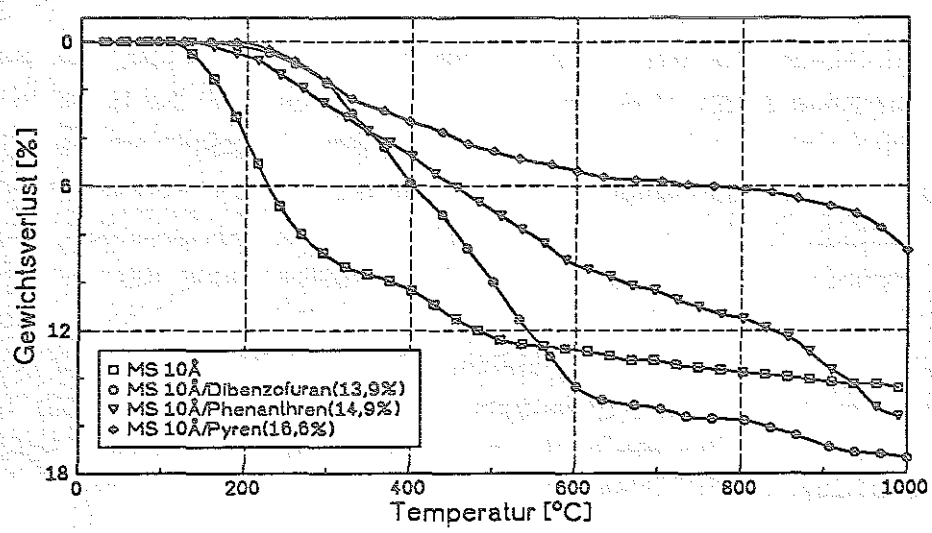


Abbildung 42: Thermogramme von PAKs-beladenem Molekularsieb 10Å

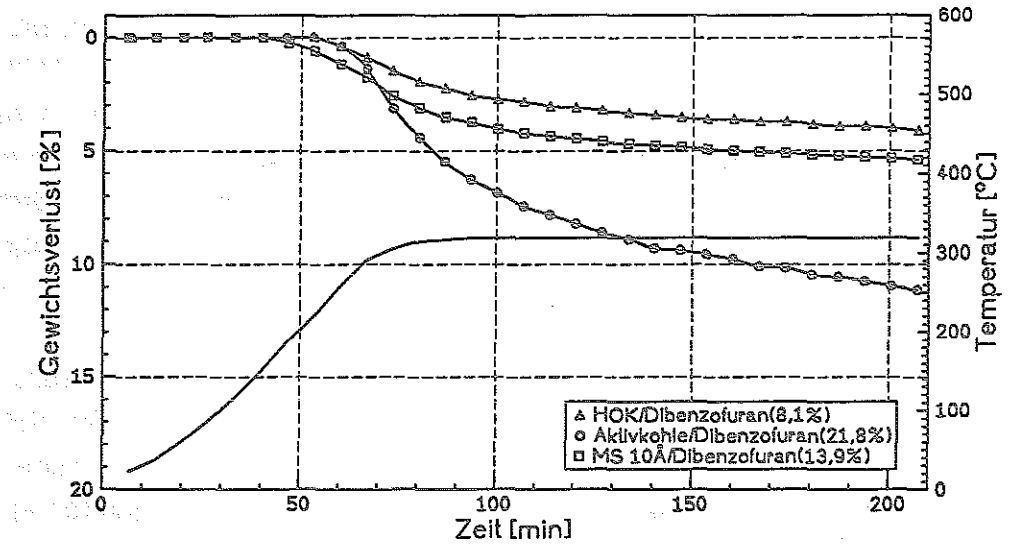
Vergleicht man die Desorptionskurven von Biphenyl und Acenaphthylen an HOK, erkennt man deutlich, daß trotz gleicher Adsorptivbeladung am System HOK/Acenaphthylen eine größere Restbeladung zurückbleibt. Beim Acenaphthylen handelt es sich um einen besonders reaktiven PAK-Vertreter, dessen komplexe thermische Zersetzung ausführlich in /154/ beschrieben ist. Die Polymerisation findet bereits bei niedrigen Temperaturen nach Überschreiten des Schmelzpunktes statt und führt daher im Vergleich zu Biphenyl zu einem größeren irreversiblen gebundenen Anteil.

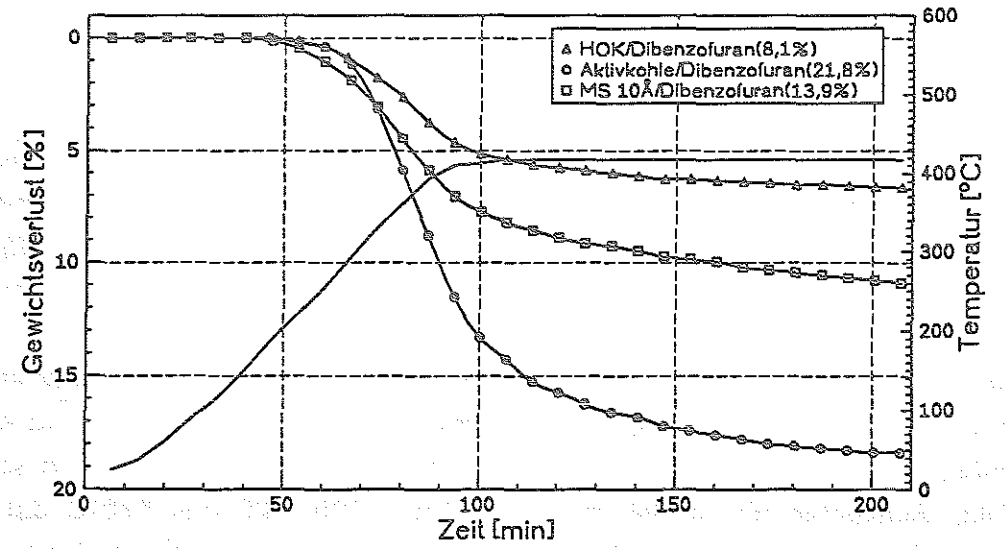
Interessant ist auch der Vergleich zwischen Phenanthren und Dibenzofuran; letzteres wird von allen Sorptionsmaterialien deutlich besser desorbiert. Da es sich beim Dibenzofuran aufgrund der zusätzlichen Sauerstoffbrücke um keinen typischen PAK-Vertreter handelt, ist offensichtlich die Polymerisation nicht die dominierende Reaktion bei der thermischen Behandlung. Möglicherweise kann auch eine Zersetzung des Dibenzofurans durch homolytische Spaltung der Etherbindung und Freisetzung der relativ flüchtigen Bruchstücke für die nahezu vollständige Desorption verantwortlich sein.

Aus den Abbildungen 40 - 42 ist zu entnehmen, daß zur Desorption der PAKs Temperaturen von etwa 600°C genügen. Bei höheren Temperaturen findet insbesondere bei den kohlenstoffhaltigen Adsorbentien eine Schädigung des Kohlenstoffgerüstes statt, welches die Adsorptionseigenschaften für einen nochmaligen Einsatz mindert.

Bei den Desorptionsuntersuchungen interessierte daher auch das Desorptionsverhalten der PAKs bei isothermer Versuchsdurchführung. In Abbildung 43 sind die Beladungsverläufe nach quasi-isothermer Desorption von Dibenzofuran an Herdofenkoks, Aktivkohle und Molekularsieb 10Å bei 320, 420 und 520°C dargestellt. Alle anderen Adsorbens/Adsorptiv-Systeme zeigen ein gleichsinniges Verhalten, so daß zur Veranschaulichung nur die mit Dibenzofuran als Adsorptiv herangezogen worden sind. Man erkennt deutlich, daß zu höheren Temperaturen hin die Gewichtsverluste pro Zeiteinheit größer werden. Im niedrigen Temperaturbereich (320°C) werden noch sehr lange Desorptionszeiten benötigt. Dagegen entnimmt man dem stufenförmigen Verlauf der Desorptionskurven bei 520°C, daß die Desorption von Dibenzofuran innerhalb der Versuchszeit von 210 min abgeschlossen ist.

Die hier vorgelegten Ergebnisse der Thermogravimetrischen Analyse sind nur zu interpretieren, wenn weitere Untersuchungen durchgeführt werden. So kann z. B. eine simultane massenspektroskopische Analyse tiefere Einblicke in das Reaktionsgeschehen geben.





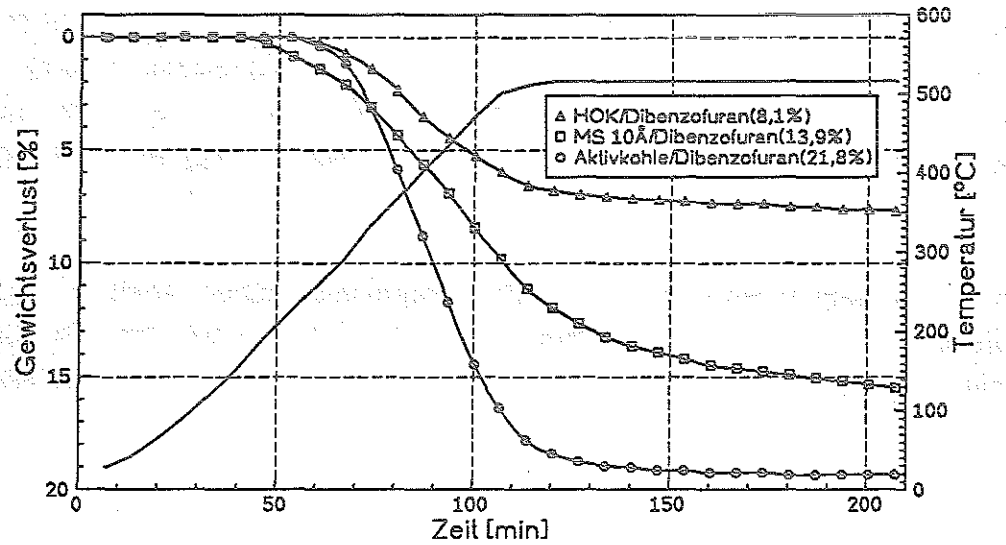


Abbildung 43: Beladungsverläufe nach quasi-isothermer Desorption Dibenzofuran-beladener Adsorbentien bei 320, 420 und 520°C unter Stickstoffatmosphäre

5. Untersuchungen zur thermischen Stabilität an Herdofenkoks adsorbierter organischer Verbindungen

5.1 Einleitung und Versuchsrahmen

Herdofenkoks (HOK) aus Braunkohle wird zur Rauchgasnachreinigung zukünftig bei Müllverbrennungsanlagen (MVA) im wachsendem Maße eingesetzt. Damit kann die nahezu vollständige Abscheidung der Schadgase SO_2, HCl, HF, HBr, H_2S und NH_3 ebenso wie der gasförmigen und partikelgebundenen Schwermetalle erzielt werden. Zunehmend wird aber auch das sehr gute Abscheidevermögen des HOK für organische Verbindungen, wie aromatische Kohlenwasserstoffe, polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAKs), polychlorierte Benzole und Aliphate, polychlorierte Phenole (PCPs) und für polychlorierte Dibenzodioxine (PCDDs) und Dibenzofurane (PCDFs) zur Anwendung von HOK führen. Dabei stellt sich die Frage nach welchen Mechanismen die organischen Verbindungen abgeschieden werden, und wie sich die abgeschiedenen Komponenten auf HOK bei erhöhten Temperaturen unter Rauchgasbedingungen verhalten. Bei kohlenstoffhaltigen Adsorptionsmaterialien besteht nämlich die Gefahr der Entstehung eines Glimmbrandes. So könnte unter ungünstigsten Bedingungen eine Freisetzung von Schadstoffen, die adsorptiv auf dem Koks gebunden sind, an die Umgebung erfolgen.

Gegenstand der hier durchzuführenden Untersuchungen ist daher die Ermittlung der Adsorptions-, vor allem aber der Desorptionscharakteristika organischer Schadstoffe unter simulierten Bedingungen von Normalbetrieb und Betriebsstörungen. Im folgenden soll der Untersuchungsgegenstand kurz beschrieben werden:

1. Es ist eine Apparatur zu konzipieren, in der Herdofenkoks bei einer Temperatur von 100°C bzw. 150°C mit organischen Schadstoffen belegt wird. Als Trägergas dient ein MVA-Rauchgassimulat der Zusammensetzung 11 Vol.-% O_2, 12 Vol.-% CO_2, 25 Vol.-% H_2O, Rest N_2, Leerrohrgeschwindigkeit = 0,1 $m \cdot s^{-1}$.
2. Anschließend erfolgt die Charakterisierung der mit Schadstoff dotierten HOK-Proben.
3. Weiterhin ist eine Laborapparatur zu erstellen, in der Koksproben unter praxisnahen Bedingungen thermisch behandelt werden. Der Einfluß der Trägergaszusammensetzung, Strömungsgeschwindigkeit, Verweilzeit und der Temperatur auf die Desorptionscharakteristik ist zu untersuchen.
4. Schließlich ist das Desorptionsverhalten von PCDDs- und PCDFs-beladenen HOK-Proben aus unterschiedlichen MVA-Anlagen zu untersuchen.

In den Versuchen ist ein Referenz-Herdofenkoks der Fa. Rheinbraun eingesetzt worden, der wie folgt (Tabelle 20) spezifiziert ist.

Tabelle 20: Analysenergebnisse des Referenzkokses

		wf	waf
Wassergehalt	0,2		
Aschegehalt	9,1	9,1	
Reinkoks	90,7	90,9	100,0
Flüchtige Bestandteile	2,4	2,4	2,6
C-fix	88,3	88,6	97,4
Kohlenstoff	89,7	90,0	98,9
Wasserstoff	0,3	0,3	0,3
Stickstoff	0,2	0,2	0,3
Schwefel (Gesamt)	0,6	0,6	
Chlor	0,1	0,1	
BET-Oberfläche [m^2g^{-1}]		297,0	
RF-Analyse Asche			
SiO_2		7,2	
Fe_2O_3		24,4	
Al_2O_3		2,5	
CaO		37,5	
MgO		8,7	
Na_2O		1,2	
K_2O		0,3	
SO_3		17,4	
MnO		0,7	
BaO		0,2	
TiO_2		0,3	
P_2O_5		< 0,5	
Cl		< 0,5	
Summe		100,4	

alle Angaben in Gewichtsprozent
wf = wasserfrei
waf = wasser- und Aschefrei

Aus der Vielzahl der im Rauchgas vorkommenden, oder bereits identifizierten organischen Verbindungen wurden als Modellsubstanzen einige Vertreter der toxikologisch wichtigsten Substanzklassen der polyaromatischen Kohlenwasserstoffe (PAKs), polychlorierten Dibenzofurane (PCDFs), polychlorierten Dibenzodioxine (PCDDs) und außerdem Hexachlorbenzol (HCB) ausgewählt. Auswahlkriterien für die genannten Verbindungen (Tabelle 21, Abbildung 44) waren:

- Vorkommen im Rauchgas
- die Handhabung erleichternde relativ geringe Toxizität

Tabelle 21: Verzeichnis der eingesetzten organischen Schadstoffe, wichtige Eigenschaften, Abkürzungen

Eingesetzte Substanzen	Schmelzpunkt [°C]	Siedepunkt [°C]	MG [g·mol^{-1}]	Abkürzung
Acenaphthylen	89	270	152	ACE
Acenaphthen	94	279	154	A
Fluoren	114	293	166	F
Phenanthren	97	338	177	PHE
Fluoranthen	110	383	202	FLU
Pyren	157	393	202	PHE
Benzo(e)pyren	177	493	252	BeP
Benzo(a)anthracen	158	437	228	BaA
Indeno(1,2,3-cd)pyren	-	524	276	IND
Hexachlorbenzol	230	322	284	HCB
2,4,8-Trichlordibenzofuran	154	393	272	2,4,8-TriCDF
1,2,3,4-Tetrachlordibenzodioxin	189	419	322	1,2,3,4-TetraCDD

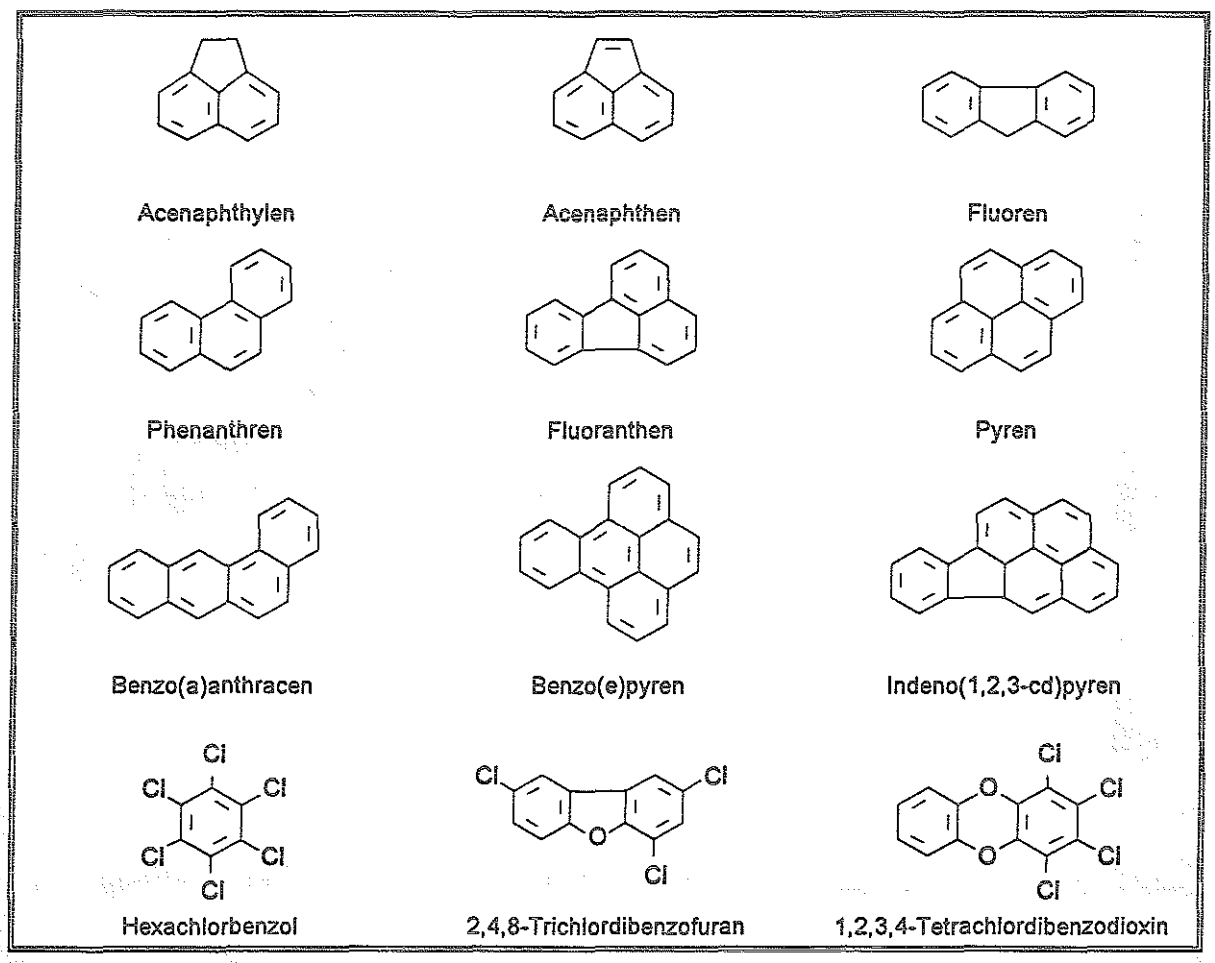


Abbildung 44: Strukturformeln der eingesetzten organischen Schadstoffe

5.2 Versuchsanlagen

5.2.1 Anlage zur dynamischen Beladung von HOK

Die aufgebaute Adsorptionsapparatur ist schematisch in Abbildung 45 dargestellt.

Die Rauchgaskomponenten O_2, CO_2 und N_2 werden getrennten Druckgasflaschen entnommen und nach Druckminderung über eine Mengenmeßstrecke und Regeleinrichtung (Massendurchflußregler) geleitet, mit deren Hilfe die gewünschten Konzentrationen eingestellt werden. In einem Puffergefäß werden die Ströme vereint und über eine beheizte Mischstrecke, bestehend aus einem Reaktor mit Glaskugelschüttung, auf Adsorptionstemperatur gebracht. Anschließend erfolgt die Wasserzugabe. Aus einem Vorratsbehälter wird Wasser mit einer Membranpumpe durch eine beheizte Stahlkapillare ($\varnothing_i$ = 0,3 mm) transportiert. Ein dazwischen angebrachtes Puffergefäß gewährleistet eine kontinuierliche Wasserdosierung.

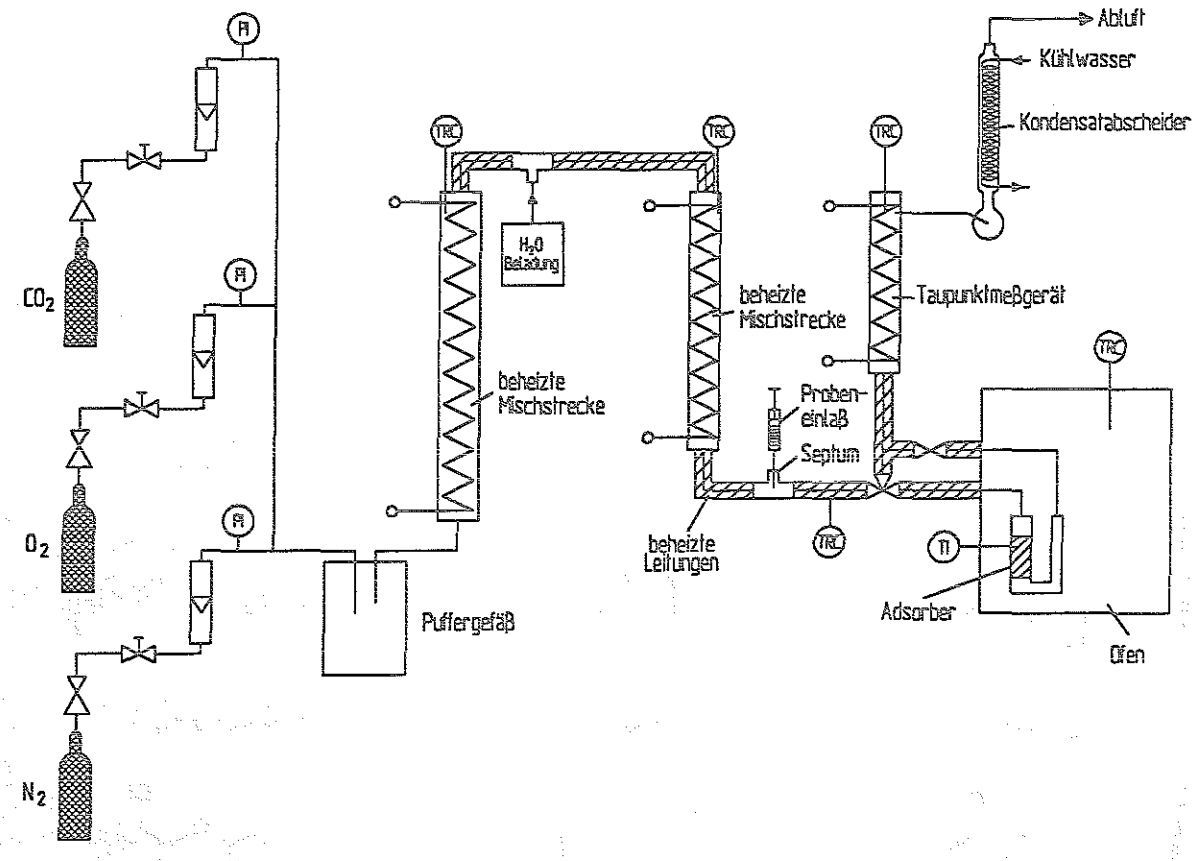


Abbildung 45: Adsorptionsapparatur zur dynamischen Beladung von HOK mit organischen Schadstoffen.

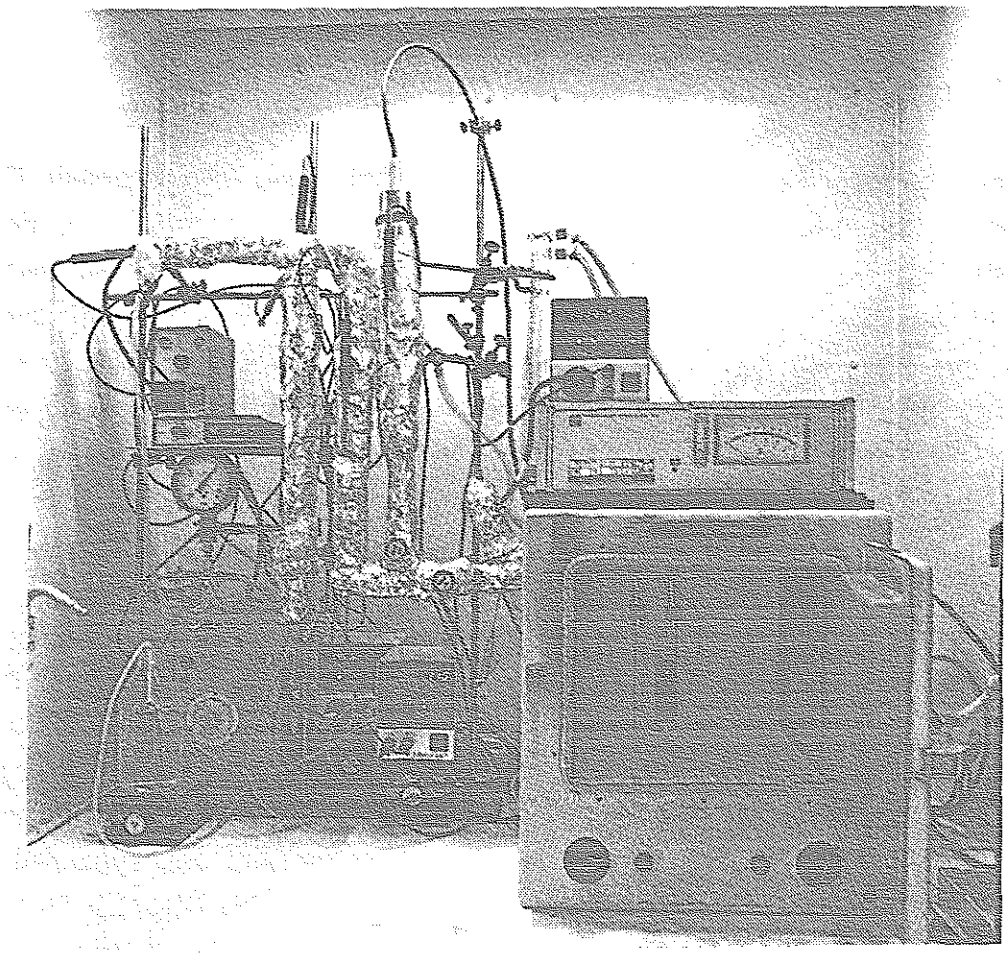


Abbildung 46: Fotographische Darstellung der Adsorptionsapparatur

Nach der Wasserzugabe wird das Rauchgassimulat erneut durch eine beheizte Mischstrecke geleitet. Alle Leitungen bis zum Adsorber werden beheizt, um ein Kondensieren des Wassers zu vermeiden. Die über die gesamte Strecke angebrachten Temperaturmeßfühler (Pt-100, NiCr-Ni) ermöglichen eine kontinuierliche Überwachung der Rauchgastemperatur.

Das Rauchgassimulat wird zuerst über einen Bypass durch ein Feuchtemeßgerät geleitet, bis die Gemischkonzentrationen, insbesondere der Wasserdampfanteil, sichergestellt sind. Nach Einstellung der gewünschten Konzentrationen wird auf den Adsorber geschaltet. Das Adsorberrohr ($\varnothing_i$ = 3 cm) mit einem Glasfritteneinsatz befindet sich in einem thermostatisierten Ofen.

Die Schadstoffaufgabe erfolgt diskontinuierlich durch Einspritzen einer Lösung über ein Septum. Mit dieser Methodik wird erreicht, daß eine Koksmatrix mit definierter Schadstoffmenge erhalten wird. Somit ist für vergleichende Desorptionsmessungen unter erheblicher Zeitersparnis ein reproduzierbares Material herstellbar.

5.2.2 Desorptionsapparatur

Die aufgebaute Desorptionsanlage ist schematisch in Abbildung 47 dargestellt. Die Anlage besteht aus drei Hauptkomponenten: einer Gasversorgungsstation, dem Desorptionsreaktor mit Schadstoffauffangsystem, sowie einem Anlagenteil zur kontinuierlichen Messung der Permanentgase CO, CO_2 und O_2 im Abgas. Das Gasversorgungssystem entspricht dem für die Adsorptionsapparatur verwendeten. Der aus Quarzglas bestehende Desorptionsreaktor ($\varnothing_i$ = 50 mm) ist in einem Tiegelofen eingebaut, der bis 1100°C aufheizbar ist. Mit Hilfe von Thermoelementen (NiCr-Ni), die in Glasröhrchen eingelassen sind, wird die Mitten- und Wandtemperatur in der Kokssschüttung gemessen und auf einem Schreiber kontinuierlich registriert.

Das Rauchgassimulat wird von unten über eine Fritte geleitet. Der mit Schadstoff beladene Koks wird aus einem Vorratsgefäß zugegeben. Damit stehen zwei Betriebsweisen zur Auswahl: der Koks kann in den kalten Reaktor vorgelegt und dann auf Reaktionstemperatur gebracht, oder über ein Dosierventil in den bereits vorgeheizten Reaktor gegeben werden. Das Rauchgas strömt dann durch eine Schadstoff-Falle, die aus einem mit speziell gereinigtem Adsorberharz des Typs XAD-2 oder XAD-4 gefüllten Rohr besteht. Um ein Auskondensieren des Wassers zu vermeiden, wird das Rohr auf 120°C thermostatisiert. Unter Pyrolysebedingungen (Desorption mit N_2) können mit flüssigem N_2 gekühlte Fallen verwendet werden.

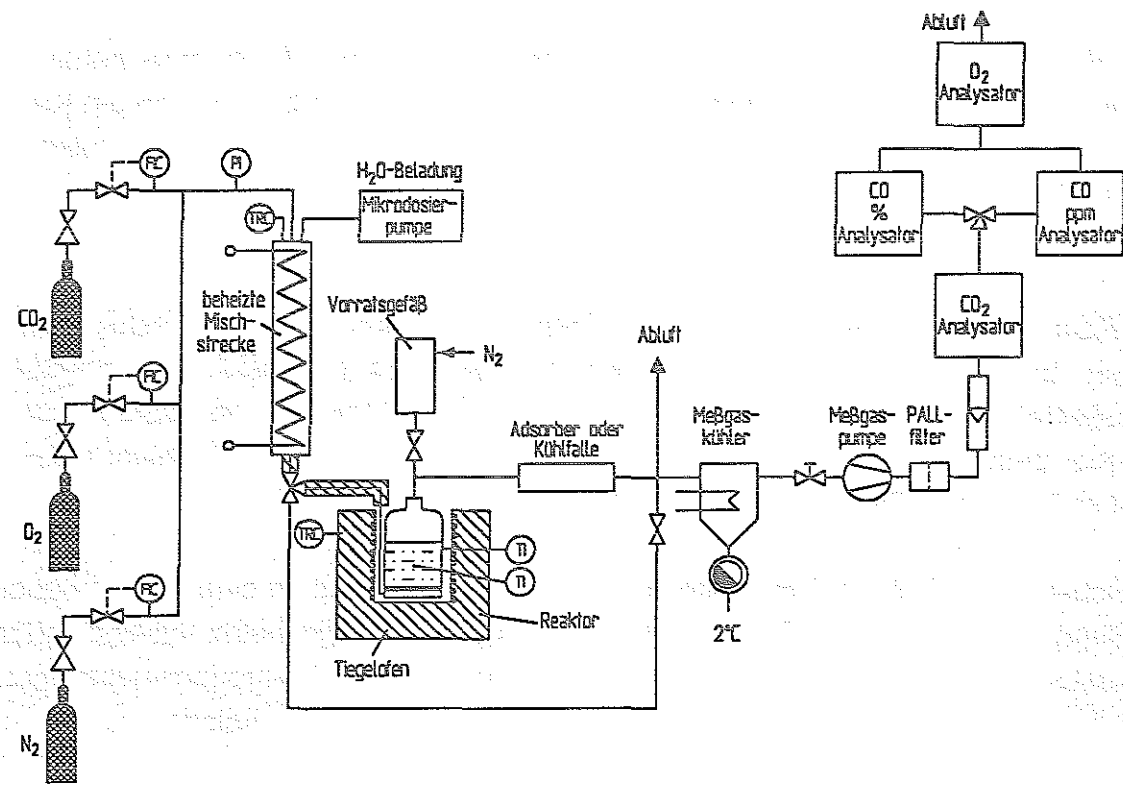


Abbildung 47: Apparatur zur thermischen Schadstoffdesorption von HOK.

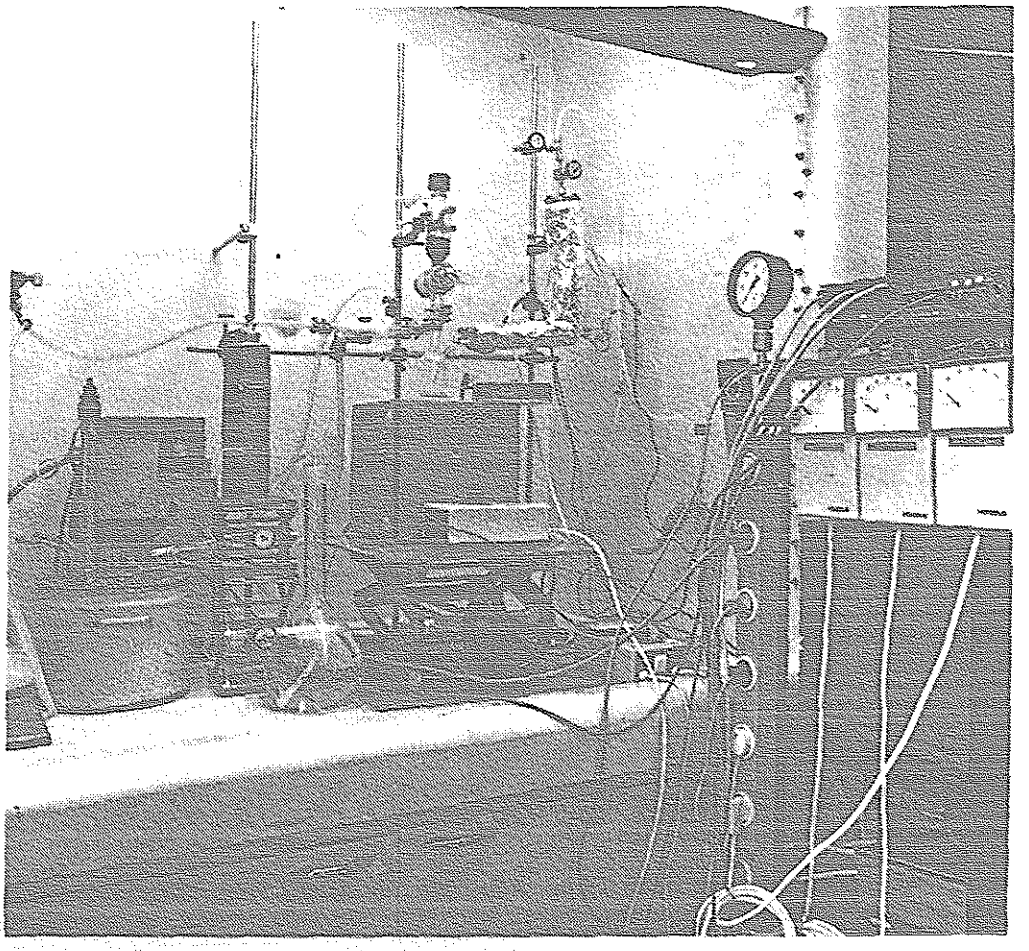


Abbildung 48: Fotographische Darstellung der Desorptionsapparatur

Für die on-line-Messung der Rauchgaskomponenten CO und CO_2 stehen kontinuierlich messende IR-Spektrometer zur Verfügung. Zur O_2-Messung wird dessen Paramagnetismus genutzt. Mit Hilfe einer Meßgaspumpe wird dem Abgas ein Teilstrom (60 $l \cdot h^{-1}$) entnommen, der zuvor in einem Kühler auf eine Taupunkttemperatur von 2°C getrocknet wurde, und dann über ein PALL-Filter zu den in Reihe geschalteten Analysatoren geleitet. Die analogen Ausgangssignale der Analysatoren werden von einem Schreiber aufgezeichnet.

Verwendete Geräte:

- Meßgaspumpe
- Meßgasfilter (Pall)
- Meßgaskühler der Fa. Bühler, Ratingen
- CO-Infrarot-Gasanalysator der Fa. Leybold-Heraeus, Köln, MB: 0 - 1000 ppm
- CO-Infrarot-Gasanalysator der Fa. Leybold-Heraeus, Köln, MB: 0 - 20 %
- CO_2-Infrarot-Gasanalysator der Fa.Leybold-Heraeus, Köln, MB: 0 - 20 %
- O_2- Gasanalysator der Fa. Leybold-Heraeus, Köln, MB: 0 - 25 %
- 6-Kanal-Schreiber

5.2.3 Pyrolyseapparatur

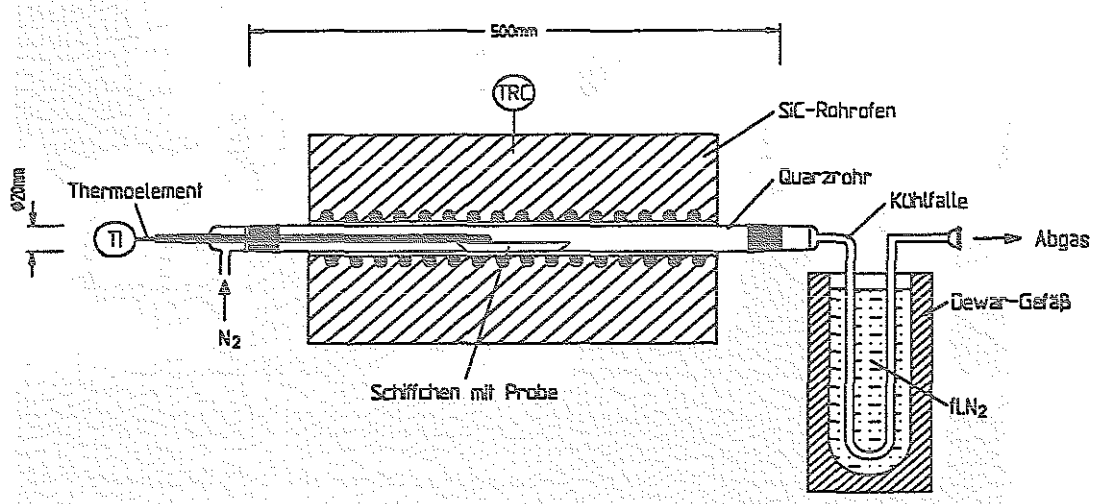


Abbildung 49: Pyrolyseapparatur

Zusätzlich zu der in Abbildung 47 dargestellten "Desorptionsapparatur" zur thermischen Desorption von 30 g Koks wurde eine kleinere und vereinfachte "Pyrolyseapparatur" für eine Koksmenge von nur etwa 7 g gebaut. Mit dieser Apparatur (Abbildung 49) sollte ein rascherer Probendurchsatz für Parameterstudien erreicht werden. Sie besteht im wesentlichen aus einem waagerecht angeordneten Quarzglasrohr mit 20 mm Innendurchmesser und 500 mm Länge, das von einem SiC-Rohrofen ummantelt wird. Die zu pyrolysierende HOK-Probe befindet sich in einem Schiffchen, das mit einer Vorschubstange in den Ofen plaziert wird. Die Temperaturkontrolle erfolgt mit einem in ein Glasröhrchen eingelassenen Thermoelement. Die Meßstelle befindet sich unmittelbar über dem Probenschiffchen. Die Pyrolysegase werden in einer U-förmigen, mit flüssigem N_2 gekühlten Falle aufgefangen. Die Betriebsparameter für diese Apparatur sind in Tabelle 22 aufgeführt.

Tabelle 22: Kenndaten der Pyrolyse

Pyrolysetemperaturen :	RT - 900°C
Volumenstrom :	133 $ml \cdot min^{-1}$
Probeneinwaage :	7 g HOK
Pyrolyserohr :	500 mm Länge/ 20 mm Durchmesser
Kühlfalle :	400 mm Länge/ 5 mm Durchmesser
Trägergas :	Stickstoff (5.0)

5.3 Experimenteller Teil

5.3.1 Reinigung der Glasgeräte

Alle verwendeten Glasgeräte werden vor ihrer Verwendung ins Chrom-Schwefelsäurebad gelegt, dann mit Wasser, dest. Wasser und mit Aceton p. A. gespült. Die Trocknung der Glasgeräte erfolgt im Trockenschrank bei ca. 250°C. 12 Stunden vor dem Einsatz wird die Soxhletapparatur mit Extraktionshülse und Glaswolle mit dem entsprechenden Lösungsmittel in Betrieb genommen (12 h); das Lösungsmittel wird anschließend erneuert.

5.3.2 Extraktion

Die Extraktion der Proben erfolgt in einer Soxhletapparatur bestehend aus Soxhletextraktor (50 ml), 100 ml-Rundkolben und Rückflußkühler. Die Probe wird in eine vorextrahierte Extraktionshülse überführt und nach Vorlage von 80 ml Lösungsmittel wird zwischen 24 und 72 h unter hohem Rückfluß (ca. 70 Zyklen/h) extrahiert. Der Extrakt wird im Rotationsverdampfer bei 75 mbar (320 mbar) und 45°C Badtemperatur auf ca. 5 ml eingeengt. Nach Überführung der Lösung in ein Probenglas wird das Lösungsmittel in einem Stickstoffstrom bis auf das gewünschte Endvolumen (100 µl - 1 ml) abgeblasen.

5.3.3 Reinigung der Adsorberharze

Amberlite® XAD-Harze sind neutrale Polystyrol-divinylbenzol-Copolymere, mesh size 20-60, Porendurchmesser / spezifische Oberfläche 90 Å / 300 $m^2 \cdot g^{-1}$ (XAD-2) bzw. 40 Å / 725 $m^2 \cdot g^{-1}$ (XAD-4).

Die verfügbaren Adsorberharze XAD-2 und XAD-4 (reinst) sind für die direkte Verwendung zu stark verunreinigt und bedürfen daher einer Vorbehandlung. Das Harz wird zunächst mehrmals mit Methanol gewaschen, bis das Filtrat nicht mehr trüb ist, anschließend in einem Soxhletextraktor während mehrerer Tage mit Toluol extrahiert, wobei das Extraktionsmittel mehrmals erneuert wird. Der Reinigungserfolg wird am benutzten Extraktionsmittel mittels GC/FID bzw. GC/ECD überprüft. Das gereinigte Produkt wird bei 60°C an der Luft getrocknet und in Glasflaschen mit Schliffstopfen aufbewahrt.

5.3.4 Entfernung von Schwefel aus HOK-Probenextrakte

Zur Entfernung des bei der ITD- und ECD-Messung störenden Schwefels (breite Peaküberlagerung) wurde der Extrakt mit Tetrabutylammoniumhydrogensulfat (TBA) nach folgender Vorschrift gereinigt:

-Ansetzen der TBA-Lösung:
3.39 g TBA werden in einem 250 ml Erlenmeyerkolben vorgelegt und mit 100 ml gereinigtem Wasser (Seralpur-Qualität) aufgefüllt. Anschließend wird 3 x mit 20 ml n-Hexan gewaschen, wobei die organische Phase verworfen wird. Schließlich wird die wäßrige Lösung mit 25 g Natriumsulfit gesättigt.

-Reinigung des Extrakts:
Je nach Verschmutzungsgrad wird 1-2 ml Extrakt mit 1 ml Isopropanol sowie 1 ml TBA-Lösung versetzt. Zur Sicherheit wird noch eine Spatelspitze Na_2SO_3 zugegeben. Nach der Zugabe von 5 ml dest. H_2O wird 2 min geschüttelt, zur besseren Trennung der organischen von der wäßrigen Phase wird mit 3000 min^{-1} zentrifugiert, ein Aliquot mit internem Standard (HCB) versetzt und mit GC/MS auf Reinheit untersucht.

5.3.5 Probenaufbereitung zur Isolierung von PCDDs/PCDFs (Clean-up)

Nach Desorptionsende wurden der desorbierte Koks bzw. das XAD-4 mit Toluol im Soxhlet 24 h extrahiert. Parallel dazu erfolgte die Bestimmung des PCDD/PCDF-Gehaltes in 10 g des Ausgangsmaterials. Vor der Extraktion wurden die Proben mit 500 µl bzw. 200 µl (5 bzw. 2 ng/Komponente) einer ^{13}C-markierten PCDD/PCDF-Standardlösung versetzt. Diese enthält 15 der 2,3,7,8-substituierten PCDD/PCDF-Kongenere (mindestens 1 pro Homologengruppe). Die Extrakte wurden im Rotationsverdampfer bei 75 mbar und 45°C Badtemperatur auf ca. 1 ml eingeengt. Die säulenchromatographische Reinigung der Extrakte erfolgte mit basischem Aluminiumoxid nach folgendem Verfahren /131/:

25 g Alumina B-Super I werden in ca. 50 ml n-Hexan aufgeschlämmt und in eine Glassäule (3 x 55 cm) gefüllt. Anschließend wird das Aluminiumoxid mit 10 g wasserfreiem Natriumsulfat überschichtet. Nach dem Vorwaschen der Säule mit 100 ml n-Hexan erfolgt die Probenaufgabe. Das Probengefäß wird zweimal mit je 2 ml Toluol nachgespült. Dann wird wie folgt eluiert:

1. 80 ml Benzol,
2. 200 ml n-Hexan/Dichlormethan (98 : 2),
3. 150 ml n-Hexan/Dichlormethan (1 : 1).

Die dritte Fraktion enthält die PCDDs/PCDFs. Diese wird im Rotationsverdampfer unter Vakuumkontrolle gerade bis zur Trockne eingeengt. Nach Aufnehmen mit n-Hexan und Überführung der Lösung in ein Probenglas wird das Lösungsmittel in einem Stickstoffstrom bis auf ein Endvolumen von 100 µl abgeblasen. Die analytische Bestimmung der PCDDs/PCDFs erfolgte mit HRGC/HRMS.

5.3.6 Zusammensetzung von HOK-Proben

Es ist der Wasser- und Aschegehalt der Proben bestimmt worden. In Anlehnung an bestehende DIN-Richtlinien (DIN 38406-E22, DIN 38414-S7) erfolgt die Elementanalyse nach Veraschung und anschließendem HNO_3/HF-Druckaufschluß mit Hilfe der Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (AES-ICP).

In einem Porzellantiegel wird die HOK-Probe bei 110°C im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Nach der Trocknung erfolgt die Veraschung bei 850°C (3h). 100 mg der veraschten Probe werden im Tefloneinsatz eines Druckgefäßes (Bombe) der Fa. Kürner, Rosenheim eingewogen. Nach Zugabe von 2 ml HF (40%) und 4 ml HNO_3 (65%) und Verschließen der Bombe wird 5 h bei 160°C aufgeschlossen. Nach Abkühlen wird 20 ml H_3BO_3 (4%) zugegeben und erneut 2 h bei 160°C behandelt. Über Nacht wird abgekühlt und nach Zugabe von 50 ml dest. Wasser erfolgt die Analyse am AES-ICP (Typ 3520 B der Fa. ARL/Fisons).

5.3.7 Geräte und Betriebsmittel für die Probenaufbereitung und Analyse

Geräte:

-GC-ITD-System bestehend aus:

Gaschromatograph	SiCHROMAT 1
Hersteller	Siemens
Säule	25 m x 0,32 mm ID x 0,10 µm FD, HT5
Säulenvordruck	62 kPa Helium
Probeaufgabe	1 µl, on column
Temperaturprogramm 1	40°C - 3 min - 5°C·min^{-1} - 90°C - 1 min - ball. - 180°C - 1 min - 4°C·min^{-1} - 280°C - 20°C·min^{-1} - 300°C - 10 min
Temperaturprogramm 2	90°C - 2 min - ball. -180°C - 1 min - 4°C·min^{-1} - 280°C - 20°C·min^{-1} - 300°C - 15 min
Detektor	ITD 800, 270°C
Detektor	Ion Trap Detektor, ITD 800
Hersteller	Finnigan MAT
Transferline	1,25 m x 0,15 mm ID x 0,25 µm FD, DB5
Scanbereich	70 - 320 (420) Masseneinheiten
Scanzeit	1 s pro Scan

-GC-FID bestehend aus:

Gaschromatograph	SiCHROMAT 2
Hersteller	Siemens
Säule	25 m x 0,32 mm ID x 0,10 µm FD, HT5
Säulenvordruck	61 kPa Helium
Probeaufgabe	1 µl, on column
Temperaturprogramm 1	40°C - 3 min - 5°C·min^{-1} - 90°C - 4°C·min^{-1} - 300°C -7 min
Temperaturprogramm 2	90°C - 2,5 min - ball. -180°C - 0,5 min - 4°C·min^{-1} - 300°C - 10 min
Detektor	FID, 300°C

-GC-ECD_A/FID_A/ECD_B/FID_B bestehend aus:

Gaschromatograph	GC 8160
Hersteller	Carlo Erba Innstruments / Fisons
Säule A	50 m x 0,25 mm ID x 0,25 µm FD, CP-Sil 13
Säule B	50 m x 0,25 mm ID x 0,20 µm FD, CP-Sil 8
Säulenvordruck	150 kPa Wasserstoff
Probeaufgabe	2 µl, on column = 1 µl pro Säule
Temperaturprogramm 1	50°C - 3 min - 5°C·min^{-1} - 100°C - 8°C·min^{-1} - 275°C -16 min
Temperaturprogramm 2	90°C - 3 min - 49,9°C·min^{-1} -180°C - 3°C·min^{-1} - 275°C - 22 min
Detektor A1 +B1	ECD, 320°C
Detektor A2 +B2	FID, 280°C

Die analytische Bestimmung der PCDDs/PCDFs erfolgte mit HRGC/HRMS am Institut für Wasserchemie der TU München mit nachfolgender Gerätekombination:

Gaschromatograph	HP 5890 Series II
Hersteller	Hewlett Packard, Frankfurt am Main
Säule	60 m x 0,25 mm ID x 0,10 µm FD, DB5
Säulenvordruck	160 kPa Helium
Injektortemperatur	270°C
Probeaufgabe	1 µl, splitlos
Temperaturprogramm	130°C - 2 min - 40°C·min^{-1} - 200°C - 10 min - 10°C/min. - 280°C - 20 min - 20°C·min^{-1} - 300°C - 8 min
Detektor	Massenspektrometer VG Autospec
Hersteller	Fisons, Mainz
Transferlinetemperatur	280°C
Ionisation	EI, 31 eV
Ionenquellentemperatur	270°C

- Umwälzthermostat, Fa. Bühler, Tübingen
- Rotationsverdampfer mit Vakuumkonstanthalter, Fa. Büchi, Göppingen
- Heizpilz, Fa. Horst, Lindenfels

Laborhilfsmittel

- Soxhlet, 50 ml, 250 ml Volumen
- Pasteurpipetten
- Spitzbodengläser, kalibriert 10 ml
- Extraktionshülsen, 22 x 80 mm, Fa. Schleicher & Schuell, Dassel
- Glaswolle, Fa. Merck, Darmstadt
- Glassäule mit Fritteneinsatz für die Säulenchromatographie, Länge 55 cm, Innendurchmesser 3 cm, mit Teflonhahn, Eigenbau
- Rundkolben (100, 250, 500 ml)

Chemikalien

- Acenaphthen, Reinheit > 99 %, Fa. Schmidt, Ahrensburg
- Acenaphthylen, Reinheit > 99 %, Fa. Schmidt, Ahrensburg
- Aceton, p. A., Fa. Merck, Darmstadt
- Benzol, p. A., Fa. Merck, Darmstadt
- Benzo(a)anthracen, Reinheit > 99 %, Fa.Schmidt, Ahrensburg
- Benzo(e)pyren, Reinheit > 99 %, Fa. Schmidt, Ahrensburg
- 2,2'- Binaphthyl, Reinheit > 99 %, Fa. Schmidt, Ahrensburg
- $^{13}C_{12}$-Standard-Mix EDF-8999, Fa. Promochem, Wesel
  Chlorbenzolstandard, eigene Herstellung
- Cyclohexan, destilliert in Glas, Fa. Burdick & Jackson (Fluka), Neu-Ulm
- Dichlormethan, destilliert in Glas, Fa. Burdick & Jackson (Fluka), Neu-Ulm
- Fluoranthen, Reinheit > 99 %, Fa. Schmidt, Ahrensburg
- Fluoren, Reinheit > 99 %, Fa. Schmidt, Ahrensburg
- Helium, Stahlflasche, Reinheit 99,999 %, Fa. Messer-Griesheim, Frankfurt
- Hexachlorbenzol, Reinheit > 99 %, Fa. Aldrich, Steinheim
- n-Hexan, destilliert in Glas, Fa. Burdick & Jackson (Fluka), Neu-Ulm
- HOK, 200 l-Faß, Fa. Rheinbraun
- ICN Alumina-B-Super-I, Fa. ICN-Biomedicals, Eschwege
- Indeno(1,2,3-c,d)pyren, Reinheit > 99 %, Fa. Schmidt, Ahrensburg
- Natriumsulfat, p.A., Fa. Merck, Darmstadt
- Phenanthren, Reinheit > 99 %, Fa. Schmidt, Ahrensburg
- Pyren, Reinheit > 99 %, Fa. Schmidt, Ahrensburg
- SRM 2260, 24 PAKs in Toluol, Fa. Promochem, Wesel
- Stickstoff, Stahlflasche, Reinheit 99,999 %, Fa. Messer-Griesheim, Frankfurt
- Synthetische Luft, Stahlflasche, Reinheit 99,999 %, Fa. Messer-Griesheim, Frankfurt
- Tetrabutylammoniumhydrogensulfat (TBA), p.A., Fa. Fluka, Neu-Ulm
- 1,2,3,4-TetraCDD, Reinheit > 99 %, Fa. Promochem, Wesel
- 2,4,8-TriCDF), Reinheit > 95 %, eigene Herstellung
- 2-MonoCDF, 50 $\mu g \cdot ml^{-1}$ in Toluol, Fa. Promochem, Wesel
- 2,4-DiCDF, 50 $\mu g \cdot ml^{-1}$ in Toluol, Fa. Promochem, Wesel
- 1-MonoCDF, 50 $\mu g \cdot ml^{-1}$ in Toluol, Fa. Promochem, Wesel
- 2,3-DiCDD, 50 $\mu g \cdot ml^{-1}$ in Toluol, Fa. Promochem, Wesel
- 1,2,3-TriCDD, 50 $\mu g \cdot ml^{-1}$ in Toluol, Fa. Promochem, Wesel
- Toluol, destilliert in Glas, Fa. Burdick & Jackson (Fluka), Neu-Ulm
- Wasserstoff, Stahlflasche, Reinheit 99,999 %, Fa. Messer-Griesheim, Frankfurt
- XAD-2, 0,3 - 1mm, reinst, Fa. Serva, Heidelberg
- XAD-4, 0,3 - 1mm, reinst, Fa. Serva, Heidelberg

5.3.8 Kontrollierte Beladung von HOK mit organischen Schadstoffen

Die hier beschriebenen Versuche dienten einerseits der Optimierung der Probenvorbereitung für die Schadstoffanalytik (Extraktion), andererseits der Optimierung der Materialbereitstellung für die Desorptionsversuche, wobei "statische" Beladungsverfahren schneller und mit wesentlich geringerem apparativem Aufwand zu Probenmaterial zu führen versprachen als "dynamische" Beladungsverfahren. Für die Versuche wurden unbeladener HOK und bei einigen Versuchen auch XAD-4-Harz verwendet, welches (wie die Variante XAD-2) ein potentielles Adsorbens für von HOK thermisch desorbierte Spezies ist.

5.3.8.1 Statische Beladungsmethoden

-Variante A (quasitrockene Beladung):
Nach Vorlage von 10 g HOK bzw. XAD-4 in einer Extraktionshülse wird eine Standardlösung mit Hilfe einer GC-Spritze direkt auf den HOK bzw. XAD-4 appliziert. Die Schadstoffextraktion und Aufarbeitung erfolgt nach 5.3.2.

-Variante B (Naßbeladung):
Bei dieser Form der Beladung wurden 5 g HOK mit 10 ml einer Lösung von Pyren, Benz(a)anthracen, Indeno(1,2,3-cd)pyren und HCB in Cyclohexan versetzt (d.h. Lösungsüberschuß), 2 min im Ultraschallbad behandelt und weitere 30 min bei Raumtemperatur stehengelassen; danach wurde das überschüssige Lösungsmittel unter einem leichten Stickstoffstrom abgeblasen. Der so beladene Koks wurde nach 5.3.2 aufgearbeitet. Die Parameter Schadstoffangebot, Extraktionsmittel (Methanol, n-Hexan, Cyclohexan, Cyclohexan/Dichlormethan 4:1, Toluol) und Extraktionszeit (24 bis 72 h) wurden variiert.

In einer Extraktionsvariante wurden die Koksproben mit 80 ml Toluol versetzt und in einem Ultraschallbad 0,5, 1, 2 oder 3 h bei Raumtemperatur extrahiert. Dabei stieg die Temperatur des Lösungsmittels auf ca. 40°C an. Danach wurde der Extrakt abfiltriert, eingeengt und analysiert. Die Extraktionszeit (0,5 bis 3 h) wurde variiert.

5.3.8.2 Dynamische Beladungsmethoden

-Variante A (Septummethode):
Der Reaktor der Adsorptionsapparatur (Abbildung 45) wurde mit 10 bzw. 30 g HOK beschickt, auf die gewünschte Temperatur gebracht (100 bzw. 150°C) und die Rauchgaszusammensetzung stabilisiert. Dann wurde 1 ml einer Standardlösung

über das Septum injiziert. Dabei wurden das Schadstoffangebot und die Verweilzeit (1 bis 24 h) variiert. Die Soxhletextraktion erfolgte wie unter 5.3.2 beschrieben.

-Variante B (lösungsmittelfreie Aufgabe):
Bei dieser Form der Beladung wurde ein Verfahren gewählt, bei dem der Schadstoff in dampfförmigem Zustand auf den Herdofenkoks aufgebracht wird. Auf die Dosierung über das Septum (Variante A) wurde verzichtet, weil die Untersuchungen gezeigt hatten (Abschnitt 5.4.2.1), daß das als Hilfsmittel eingesetzte Lösungsmittel einen maßgeblichen Einfluß auf die Bildung von Pyrolyseprodukten ausübt. Die Schadstofflösung wird unterhalb der Fritte im Adsorptionsreaktor (Abbildung 46) vorgelegt. Mit einem leichten N_2-Strom wird das Lösungsmittel vollständig abgeblasen, danach der Reaktor mit 30 g bzw. 10 g HOK befüllt. Anschließend werden die Schadstoffe mit Hilfe des Rauchgases unter Adsorptionstemperaturen von 100 und 150°C dampfförmig von unten durch die Fritte ins HOK-Bett geleitet. Die Temperzeiten betragen in der Regel 24 h.

5.3.9 Untersuchungen mit der Pyrolyseapparatur

Nach Einstellen des N_2-Trägergasstromes wurde der Ofen auf die gewünschte Pyrolysetemperatur aufgeheizt. Anschließend wurde kurzfristig der N_2-Strom unterbrochen. Nach Einführen des Probenschiffchens und Aufsetzen der Kühlfalle wurde unter N_2 pyrolysiert. Nach beendeter Desorption (20 min isotherm) wurde die Kühlfalle mit ca. 20 ml n-Hexan ausgespült. Da sich am Übergang vom Rohrende zur Kühlfalle kalte Stellen befanden, wurde zur vollständigen Erfassung der Pyrolyseprodukte das Quarzrohr nach Erkalten zusätzlich mit ca. 10 ml n-Hexan ausgespült. Die vereinigten n-Hexan-Lösungen wurden im Rotationsverdampfer bei 320 mbar und 45°C Badtemperatur auf 2 ml eingeengt und mit GC/MS analysiert.

5.3.10 Untersuchungen mit der Desorptionsapparatur

Der Ablauf eines Desorptionsversuches besteht im wesentlichen aus den Schritten:

- Einstellen des Rauchgassimulats,
- Vorheizen des Reaktors und Zugabe des Kokses,
- Auffangen der Desorptionsprodukte,
- simultane Erfassung von CO_2, CO und O_2,
- Aufarbeitung und Analyse der Desorptionsprodukte.

Der eingesetzte Koks war zuvor dynamisch bei 100 bzw. 150°C beladen worden. Bei allen Versuchen wurde mit Stickstoff, N_2/O_2-Gemische oder Rauchgas als Trägergas

bei einer Leerrohrgeschwindigkeit von 0,05 $m \cdot s^{-1}$ (350 $l_N \cdot h^{-1}$) desorbiert. Nach Versuchsende standen für die Aufarbeitung zwei Probenarten an, die nach dem in 5.3.2 beschriebenen Verfahren extraktiv aufgearbeitet wurden :

- beladenes Adsorberharz mit Glaswolle, und
- desorbierter Koks.

5.3.10.1 Abscheidung von organischen Schadstoffen

Zur Bestimmung der Emissionen von PCDDs, PCDFs und PAKs in Abgasen von Müllverbrennungsanlagen gibt es verschiedene Probenahmeverfahren /92-97/. Derzeit sind im wesentlichen zwei Typen von Probenahmeeinrichtungen mit folgendem Aufbau im Einsatz:

1. Filter/Kühler/Sorbens (flüssig und fest)
2. Verdünnungseinrichtung/Filter

Vergleichende Untersuchungen mit verschiedenen Probenahmeverfahren ergaben nahezu die gleichen Ergebnisse /96/. Mit Adsorberharzen des Typs XAD-2 als alleiniges Abscheideelement erzielte man vergleichbare Ergebnisse. Neueste Untersuchungen von Funke /97/ zeigen, daß die XAD-2-Variante wesentliche Vorteile gegenüber herkömmlichen Methoden besitzt:

- XAD-2 besitzt hohe Abscheidegrade für organische Schadstoffe (PCDDs, PCDFs, PAKs u.a.), vereinfacht die Probenahme,und verkürzt die Analysenzeit, da nur ein Probengut (anstatt bisher Staubfilter, Kondensat und Adsorbens) anfällt.

Für die Probenahme zur Bestimmung von organischen Spezies, die von HOK desorbiert werden scheint daher dieses Verfahren die Methode der Wahl zu sein. Beim Einsatz von Sammelphasen besteht nach /98/ die Gefahr von Minderbefunden. Folgende Fehlerquellen kommen dafür in Betracht:

- Die verwendete Sammelphase hat ein zu geringes Aufnahmevermögen für die abzuscheidenden Komponenten.
- Das Probevolumen ist so groß, daß die Meßkomponenten teilweise wieder desorbiert werden.
- Die Strömungsgeschwindigkeit des Probegases ist zu hoch, um eine vollständige Sorption zu ermöglichen.
- Die Sammelphase ist so aktiv, daß nur ein Teil der sorbierten Menge wieder gewonnen werden kann.

Daher wurde bei den eigenen Untersuchungen der Abscheidegrad unter den bei der Desorption herrschenden Bedingungen (Strömungsgeschwindigkeit, Verweilzeit im Trägergasstrom, Schadstoffvariation) bestimmt. Bei der Überprüfung der Wirksamkeit der Schadstoff-Falle (Probenahme) kam neben XAD-2, XAD-4 auch eine mit flüssigem N_2 gekühlte Kühlfallenkaskade zum Einsatz.

Dazu wurde eine Schadstofflösung direkt auf die kalte Fritte des Desorptionsreaktors (Abbildung 50) appliziert. Anschließend wurden die Schadstoffe dampfförmig mit N_2 (350 $l_N \cdot h^{-1}$) unter Aufheizen des Reaktors (15°C/min auf 600°C, 20 min isotherm, Gesamtdauer 1h) über eine XAD-4 bzw. XAD-2-Patrone (Länge 15 cm, Durchmesser 1,5 cm, XAD-4/2-Schüttung 6 cm) geleitet. Das Harz wurde nach Versuchsende in eine vorgereinigte Glasfaserhülse überführt und 24 h im Soxhlet extrahiert. Als Extraktionsmittel wurden Toluol, Cyclohexan, Cyclohexan/Dichlormethan (4 : 1) und n-Hexan verwendet.

Nach den Versuchen, bei denen mit flüssigem Stickstoff gekühlte Fallen zum Einsatz kamen, wurde deren Inhalt mit ca. 100 ml n-Hexan ausgespült und die Lösung anschließend unter Vakuumkontrolle auf 5 ml eingeengt. Die Analyse der aufbereiteten Extrakte erfolgte mit GC/MS.

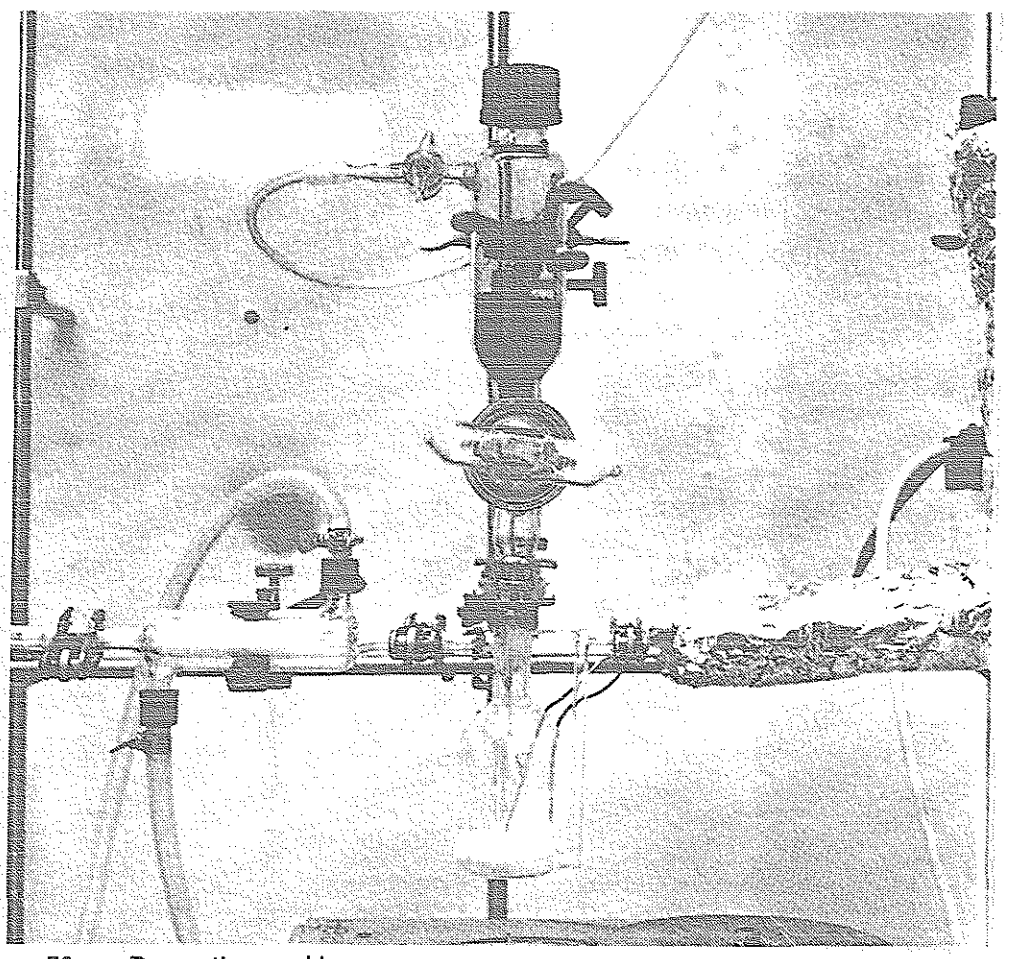


Abbildung 50: Desorptionsreaktor

Tabelle 23: Wirksamkeit von Kühlfallen, XAD-2 und XAD-4 bei der Rückhaltung von Pyren und HCB. Schadstoffangebot pro Komponente: 480µg

Versuch Nr.	Schadstoff	Wiederfindung [%]		
		Kühlfalle	XAD-2	XAD-4
1	Pyren	50	-	-
2	Pyren	34	-	50
3	Pyren	-	91	-
4	Pyren	-	-	113
5	HCB	51	-	-
6	HCB	-	60	-
7	HCB	-	-	91

Tabelle 23 zeigt die Ergebnisse von Versuchen zur Überprüfung der Wirksamkeit der Schadstoff-Fallen. Im Vergleich der Versuche 1 und 4 zeigt sich, daß in der Kühlfalle eine Abscheideleistung von nur ca. 50% für Pyren erzielt werden kann, dieses auf XAD-2 und XAD-4 jedoch vollständig zurückgehalten wird. Versuch 2 paßt in etwa in dieses Bild, während HCB (Versuche 5 und 6) weder in der Kühlfalle, noch auf XAD-2 vollständig abgeschieden zu werden scheint. XAD-4 (Versuch 7) ist in diesem Fall deutlich wirksamer als XAD-2, und auch zur Rückhaltung von Pyren, bzw. PAKs, wahrscheinlich geeigneter als XAD-2.

Im Anschluß an die Probennahme erfolgt die Soxhletextraktion mit Toluol als Lösungsmittel. Weil bei der Verwendung von Toluol als Extraktions- und Lösungsmittel im Chromatogramm Maskierungseffekte bei niedrigsiedenden Komponenten auftreten, ist nach einem anderen geeigneten Extraktionsmittel für XAD-Harze gesucht worden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 24 dargestellt. Jedes der in Tabelle 24 aufgeführten Lösungsmittel ist grundsätzlich zur Extraktion geeignet.

Tabelle 24: Wirksamkeit von XAD-4 bei der Rückhaltung eines Schadstoffgemisches aus PAKs und HCB; Abhängigkeit der Wiederfindungsraten vom Extraktionsmitteln

Lösungsmittel		Cyclohexan	Toluol	Cyclohexan/ CH_2Cl_2	n-Hexan
Schadstoff	Menge [µg]	WR [%]			
Hexachlorbenzol	90	59	103	100	85
Pyren	107	110	105	103	101
Benzo(a)anthracen	45	98	105	103	108
Indeno(cd)pyren	45	69	84	88	85

Tabelle 25: Wirksamkeit von XAD-4 und XAD-2 bei der Rückhaltung von 2,4,8-TriCDF und 1,2,3,4-TetraCDD; Abhängigkeit der Wiederfindungsraten vom Extraktionsmitteln

Adsorbens		XAD-2		XAD-4	
Lösungsmittel		n-Hexan	Toluol	n-Hexan	Toluol
Schadstoff	Menge [µg]	WR [%]			
2,4,8-TriCDF	38,7	74	73	98	114
1,2,3,4-TetraCDD	23,6	68	71	88	84

Die Untersuchungsergebnisse zur Abscheidung von 2,4,8-TriCDF und 1,2,3,4-TetraCDD an XAD-4 und XAD-2 sind in Tabelle 25 dargestellt. Ähnlich wie bei den PAKs und HCB ist XAD-4 deutlich wirksamer als XAD-2.

Für die nachfolgenden Untersuchungen wurde n-Hexan als Lösungsmittel gewählt, weil es die gaschromatograpische Erfassung niedrigsiedender Komponenten erleichtert.

5.3.11 Nachweisgrenzen und Fehlerbetrachtung

Für die Abschätzung der Nachweisgrenzen sind folgende Faktoren zu berücksichtigen:

- Eingesetzte Probenmenge (30 g HOK bzw. 4 g XAD-4),
- Extraktionsvolumen (80 ml Toluol bzw. n-Hexan),
- Endvolumen der Analysenlösung (100 µl - 1 ml),
- Injektionsvolumen (1 µl),
- Nachweisgrenze des GC/ITD-Systems für die betrachteten Substanzen (100 $pg \cdot \mu l^{-1}$).

Fälschlicherweise wird häufig die gerätespezifische Nachweisgrenze angegeben. Bei den eigenen Untersuchungen lagen die Nachweisgrenzen in Abhängigkeit vom Probenendvolumen (100 µl - 1 ml) zwischen 0,01 µg und 0,1 µg pro eingesetzter Probenmenge.

Die gemessenen Konzentrationswerte für die identifizierten Verbindungen sind mit einem Fehler behaftet, der sich additiv aus den Einzelfehlern folgender Größen zusammensetzt:

- Herstellung von Standardlösungen,
- Beladung von HOK-Proben,
- Extraktion und Probenaufbereitung,
- Analysenfehler.

Bei der Herstellung von Standardlösungen kann ein relativer Fehler von 1 % angenommen werden. Für die Beladung von HOK mit organischen Schadstoffen ergibt sich ein relativer Fehler von ca. 1 %, der bei der Schadstoffdosierung infolge des Pipettenfehlers entsteht. Bei der Extraktion und der nachfolgenden Probenaufbereitung durch Einengen kann ein Fehler von 5 % angenommen werden, der im wesentlichen aus der Ableseungenauigkeit der graduierten Probengläser resultiert. Für nicht berücksichigte Einzelfehler werden weitere 2 % angesetzt. Betrachtet man noch den Analysenschritt und legt einen Fehler von ca. 10 % zugrunde, ergibt sich daraus ein Gesamtfehler von ca. 19 %. Konzentrationsangaben, die nahe der Nachweisgrenze liegen, können jedoch mit einem Fehler von ± 100 % behaftet sein. Da die Größenordnung solcher Meßwerte im Vergleich zur eingesetzten Schadstoffmenge vernachlässigbar ist, kann deren Bestimmung als ausreichend genau angesehen werden.

5.4 Ergebnisse und Diskussion

5.4.1 Kontrollierte Beladung von HOK mit organischen Schadstoffen

Bei der thermischen Behandlung schadstoffdotierter Herdofenkoks-Proben ist für vergleichende Untersuchungen ein Ausgangsmaterial mit definierter Schadstoffbeladung erforderlich. Es sollten also zunächst Methoden zur kontrollierten Beladung von HOK mit einigen Verbindungen aus der vereinbarten Liste der Modellsubstanzen erarbeitet werden. Hierfür wurde zunächst die Klasse der polyaromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) und zusätzlich Hexachlorbenzol ausgewählt. Nachzuweisen war die Anwendbarkeit und Wirksamkeit statischer Beladung durch Dosieren einer PAK-Lösung einerseits und dynamischer Beladung im Rauchgasstrom andererseits. Bei der dynamischen Methode mußte ein definiertes Rauchgassimulat hergestellt, welches in geeigneter Weise (und zeitsparend) mit Schadstoff dotiert und mit einer in der Praxis relevanten Leerrohrgeschwindigkeit durch eine thermostatisierte Koksschüttung geleitet werden. Danach sollte die Abhängigkeit der Beladung von den Versuchsparametern Schadstoffangebot, Verweilzeit im Rauchgasstrom und Adsorptionstemperatur untersucht werden.

So erhaltene Produkte wurden extraktiv aufgearbeitet, gaschromatographisch analysiert und über die Wiederfindungsraten Kriterien für die Wirksamkeit der Beladungsprozedur ermittelt; hierbei wurde das Extraktionsverfahren in Bezug auf Lösungsmittel und Extraktionszeit optimiert.

5.4.1.1 Beladung von HOK mit PAKs und HCB

Zur Bestimmung des geeignetsten Extraktionsmittels wurden Vorversuche gemacht, deren Ergebnisse in Tabelle 26 dargestellt sind. Es ist offensichtlich, daß n-Hexan und Cyclohexan/Dichlormethan ungeeignet sind, daß Toluol und Benzol bei der Extraktion von HOK für die niederen PAKs akzeptable, für die höheren PAKs unbefriedigende Wiederfindungsraten liefern, daß jedoch die Extraktion aller Verbindungen mit Toluol von XAD-4 problemlos ist.

Bei der Naßbeladung wurden ebenfalls Vorversuche zur Extraktionsmitteloptimierung gemacht, deren Ergebnisse in Tabelle 27 zusammengefaßt sind. Das Schadstoffangebot betrug hier konstant 16 µg Schadstoff pro g HOK. Auch hier erweist sich Toluol als das geeignetste Extraktionsmittel, welches für alle weiteren Untersuchungen verwendet wird.

Tabelle 26: Wiederfindungsraten (WR) verschiedener PAKs von Herdofenkoks und XAD-4 bei der Soxhlet-Extraktion mit unterschiedlichen Lösungsmitteln nach quasitrockener Beladung (Variante A). (C/D = Cyclohexan/Dichlormethan 4:1).

Schadstoffangebot: ca. 30 µg pro Komponente,

PAK		WR von HOK [%]					WR von XAD4 [%]
Nr.	Name	n-Hexan	C/D	Toluol		Benzol	Toluol
		20 h	20 h	20 h	72 h	45 h	45 h
1	Acenaphthylen	2	3	15	13	42	117
2	Acenaphthen	5	13	83	103	83	102
3	Fluoren	< 1	2	9	18	44	119
4	Phenanthren	< 1	< 1	51	69	76	113
5	Anthracen	< 1	< 1	42	47	75	96
6	Fluoranthen	< 1	< 1	30	45	67	104
7	Pyren	< 1	< 1	25	35	50	111
8	Benzo(a)anthracen	< 1	< 1	10	15	27	107
9	Chrysen	< 1	< 1	11	21	32	105
10	Benzo(a)pyren	< 1	< 1	< 1	2	5	111
11	Dibenz(a,h)anthracen	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	120

Weitere Untersuchungen dienten der Bestimmung der Abhängigkeit der Wiederfindungsrate von der Schadstoffkonzentration auf HOK und der Extraktionszeit. Die Ergebnisse sind in Tabelle 28 dargestellt. Auch hier steigen die Wiederfindungsraten, allerdings nur geringfügig, mit der Extraktionszeit an, wobei eine Extraktionszeit von 48 h ein Optimum darzustellen scheint. Ein gleichgerichteter Effekt ist auch bei der Erhöhung des Beladungswertes zu beobachten.

Tabelle 27: Wiederfindungsraten (WR) von verschiedenen PAKs und HCB von HOK bei der Soxhlet-Extraktion mit unterschiedlichen Lösungsmitteln nach Naßbeladung (Variante B).

Schadstoff	WR [%]				
	Methanol	n-Hexan	Cyclohexan	C/D	Toluol
Pyren	4	8	20	56	81
Benzo(a)anthracen	8	< 1	6	< 1	56
Indeno(1,2,3-cd)pyren	5	< 1	< 1	< 1	7
Hexachlorbenzol	< 1	22	< 1	19	100

(C/D = Cyclohexan/Dichlormethan 4:1).

Tabelle 28: Wiederfindungsraten (WR) von verschiedenen PAKs und HCB von HOK bei der Soxhlet-Extraktion mit Toluol bei unterschiedlicher Extraktionszeit.

	WR [%]			
Extraktionszeit [h]	24	48	48	72
Beladung [$\mu g \cdot g^{-1}$]	16	3,2	16	16
Schadstoff				
Pyren	77	74	81	87
Benzo(a)anthracen	41	43	56	58
Indeno(1,2,3-cd)pyren	8	4	7	10
Hexachlorbenzol	n.b.	100	100	n.b.

Die nach der Naßbeladung erzielten Wiederfindungsraten fallen insgesamt deutlich höher aus als nach der quasitrockenen Beladung. Eine Erklärung hierfür könnte sein, daß die Sorptionszentren auf der Oberfläche des mit überschüssigem Lösungsmittel vollständig benetzten Kokses teilweise durch das Lösungsmittel blokkiert sind, und auch bei mildem Trocknen des Kokses nicht wieder vollständig freigegeben werden. Dies ist bei der stark lösungsmittelunterschüssigen Beladung nicht zu erwarten, auch wenn dabei lokal deutlich höhere Schadstoffkonzentrationen auftreten, da die sehr hohe Sorptionsfähigkeit von HOK für PAKs bei weitem nicht ausgeschöpft wird.

Die Vermutung einer lockereren Belegung der Koksoberfläche bei der Naßbeladung wird gestützt durch die mit steigender Schadstoffkonzentration beobachtete Erhöhung der Wiederfindungsraten (Tabelle 28). HCB wird von HOK sehr viel schwächer gebunden als PAKs, was sich in der vollständigen Wiederfindung bei der Extraktion mit Toluol erweist. Umgekehrt liegt die Ursache für das starke Rückhaltevermögen des Kokses für PAKs in der relativen Ähnlichkeit des Molekülaufbaus begründet; aufgrund der graphitähnlichen Strukur kann Koks als ein aromatisches Riesenmolekül /99/ aufgefaßt werden. Diese Ansicht wird wiederum gestützt durch die Tatsache, daß die Wiederfindungsraten für PAKs mit steigender Molekülgröße abnehmen, die Bindungskräfte mit zunehmender Ähnlichkeit der Molekülgröße also wachsen.

Tabelle 29 zeigt die Ergebnisse der Ultraschallextraktion. Das Verfahren kann nicht mit dem der Soxhletextraktion konkurrieren, selbst die Daten für HCB sind deutlich schlechter als dort. Diese Methode scheidet daher für die weiteren Untersuchungen aus.

Tabelle 29: Wiederfindungsraten (WR) von verschiedenen PAKs und HCB von HOK bei der Ultraschall-Extraktion mit Toluol bei unterschiedlicher Extraktionszeit und und konstantem Schadstoffangebot von 16 $\mu g \cdot g^{-1}$.HOK

	WR [%]			
Extraktionszeit [h]	0,5	1	2	3
Schadstoff				
Pyren	< 1	16	17	17
Benzo(a)anthracen	< 1	7	8	8
Indeno(1,2,3-cd)pyren	< 1	< 1	< 1	< 1
Hexachlorbenzol	< 1	77	84	86

Tabelle 30 zeigt die Wiederfindungsraten für PAKs und HCB nach der dynamischen Beladung (Variante A) von HOK bei 100°C unter Variation der Beladungskonzentration und -dauer. Dabei ist unter Beladungsdauer eine Initialperiode von ca. 30 s, während welcher die Schadstofflösung über das Septum (Abbildung 45) eingespritzt wird, und der zusätzlichen, variablen Temperzeit zwischen 1 und 3 h zu verstehen. Die Wiederfindungsraten der PAKs nehmen mit steigender Temperzeit und auch mit geringerer Beladungskonzentration signifikant ab. Jedoch HCB zeigt keinerlei Abhängigkeit von diesen Parametern.

Hier wird deutlich, daß ein höherer Energie(Zeit-)aufwand möglicherweise Transportvorgänge unterstützt, wodurch die Schadstoffe tiefer in die Porenstruktur des Kokses eindringen können und somit dem Extraktionsmittelzugriff partiell entzogen werden. Mit gleicher Tendenz wird ein geringeres Schadstoffangebot schneller und nachhaltiger sorbiert als ein vergleichsweise höheres.

Tabelle 30: Wiederfindungsraten (WR) von verschiedenen PAKs und HCB von HOK nach dynamischer Beladung bei 100°C bei unterschiedlicher Beladungsdauer und Schadstoffkonzentration bei der Soxhletextraktion mit Toluol.

	WR [%]			
Beladungsdauer [h]	1	1	2	3
Beladung [$\mu g \cdot g^{-1}$]	1,6	16	16	16
Schadstoff				
Pyren	74	100	91	52
Benzo(a)anthracen	80	88	50	30
Indeno(1,2,3-cd)pyren	17	32	< 1	< 1
Hexachlorbenzol	100	100	100	100

Tabelle 31: Wiederfindungsraten (WR) von verschiedenen PAKs und HCB von HOK nach dynamischer Beladung mit 16 $\mu g \cdot g^{-1}$ bei 150°C nach unterschiedlicher Beladungsdauer bei der Soxhletextraktion mit Toluol.

	WR [%]			
Beladungsdauer [h]	1	2	3	24
Schadstoff				
Pyren	87	64	44	47
Benzo(a)anthracen	53	28	26	30
Indeno(1,2,3-cd)pyren	< 1	< 1	< 1	1
Hexachlorbenzol	100	99	82	66

Zur Absicherung dieser Beobachtungen wurden Versuche zur dynamischen Beladung mit konstant 16 µg Schadstoff pro g HOK bei 150°C gemacht, deren Ergebnisse in Tabelle 31 wiedergegeben sind. Bereits nach einer Stunde Beladungsdauer sanken die Wiederfindungsraten der PAKs deutlich, nach 2 - 3 h war hier ein Endzustand erreicht. Die Wiederfindungsraten von HCB nahmen allerdings mit steigender Beladungsdauer (maximal 24 h) weiter ab, ohne daß ein Durchbruch erfolgt wäre, wie die Kontrolle mit nachgeschaltetem XAD-4-Adsorber bewies. Möglicherweise wird HCB und auch die PAKs zeit- und temperaturunterstützt fester an den Koks gebunden, falls nicht katalytische Zersetzung zu kleineren Fragmenten bzw. Kondensation zu größeren Molekülen erfolgt, die bei diesen Versuchen analytisch nicht erfaßbar waren.

-Beladungsprofile

Bei den laufenden Untersuchungen sollten zusätzliche Daten über das in der Koksschüttung sich einstellende Beladungsprofil und dessen Temperaturabhängigkeit ermittelt werden. Zu diesem Zweck wurden 30 g HOK mit insgesamt 9 PAKs und HCB unter Rauchgasbedingungen dynamisch (Variante B) beladen. Im Anschluß daran wurde die HOK-Schüttung schichtweise in 1-cm-Fraktionen (je ca. 3,5 g) aufgeteilt und analysiert. Die zugehörigen Beladungsprofile für Adsorptionstemperaturen von 100 und 150°C sind in den Tabellen 32 und 33 dargestellt.

Es ist deutlich zu erkennen, daß sowohl bei 100°C als auch bei 150°C eine nahezu vollständige Abscheidung bereits im ersten Zentimeter auftritt. In der zweiten Fraktion wird nur noch eine geringe Schadstoffmenge gemessen, die sich bei Anwendung höherer Beladungstemperaturen weiter vermindert.

Tabelle 32: Beladungsprofil von mit PAKs und HCB dotiertem HOK nach dynamischer Beladung bei 100°C und 24 h Temperzeit

Fraktion		0-1 cm	1-2 cm	2-3 cm	3-9 cm	0-9 cm	
Komponente	E [µg]	G [µg]				ΣG [µg]	WR [%]
Acenaphthylen	1065	411	2	-	-	413	39
Acenaphthen	1035	643	5	-	-	648	63
Fluoren	870	176	1	-	-	177	20
Phenanthren	965	879	5	1	-	885	92
Fluoranthen	940	897	4	<1	-	901	96
Pyren	1090	943	4	-	-	947	87
Benzo(e)pyren	800	340	1	-	-	341	43
Benzo(a)anthracen	370	232	9	-	-	241	65
Indeno(1,2,3-cd)pyren	214	<1	-	-	-	<1	<1
Hexachlorbenzol	976	783	5		-	788	81

E = eingesetzte Menge pro 30 g HOK
G = nach Extraktion gemessene Schadstoffmenge
WR = Wiederfindungsrate

Abbildung 51 zeigt die WR in Abhängigkeit von der Beladungstemperatur. Bei der Interpretation der Meßwerte ist zu beachten, daß die schwerstflüchtigen Komponenten [Benzo(e)pyren und Indeno(1,2,3-c,d)pyren] bei 100°C nicht vollständig aus der Vorlage verdampft wurden, sodaß die tatsächlichen Einsatzmengen geringer waren als bei 150°C.

In der zusammenhängenden Betrachtung der Ergebnisse der statischen und der dynamischen Beladungsversuche zeigt sich, daß das Rückhaltevermögen des Kokses von allen untersuchten Beladungsparametern, wie statische/dynamische Beladungstechnik, Beladungsdauer, Beladungstemperatur, Schadstoffkonzentration, und nicht zuletzt von der Natur (Molekülgröße) des PAK abhängt. Für die Analytik kommt noch die richtige Wahl des Extraktionsmittels, der Extraktionszeit und des Extraktionsverfahrens hinzu.

Für die anstehenden Desorptionsversuche wurde eine vorläufige Entscheidung dahingehend getroffen, daß das einzusetzende Probenmaterial durch dynamische Beladung erzeugt werden soll, weil auf diese Weise eine praxisnahe Abscheidung der Schadstoffe am HOK erreicht werden kann.

Tabelle 33: Beladungsprofil von mit PAKs und HCB dotiertem HOK nach dynamischer Beladung bei 150°C und 24 h Temperzeit

Fraktion		0-1 cm	1-2 cm	2-3 cm	3-9 cm	0-9 cm	
Komponente	E [µg]	G [µg]				ΣG [µg]	WR [%]
Acenaphthylen	1065	395	2	-	-	397	37
Acenaphthen	1035	131	1	-	-	132	13
Fluoren	870	8	-	-	-	8	1
Phenanthren	965	815	2	-	-	817	85
Fluoranthen	940	805	1	-	-	806	86
Pyren	1090	822	1	-	-	823	76
Benzo(e)pyren	850	255	-	-	-	255	30
Benzo(a)anthracen	370	119	1	-	-	120	32
Indeno(1,2,3-cd)pyren	350	28	-	-	-	28	8
Hexachlorbenzol	976	768	-	-	-	768	79

E = eingesetzte Menge pro 30 g HOK
G = nach Extraktion gemessene Schadstoffmenge
WR = Wiederfindungsrate

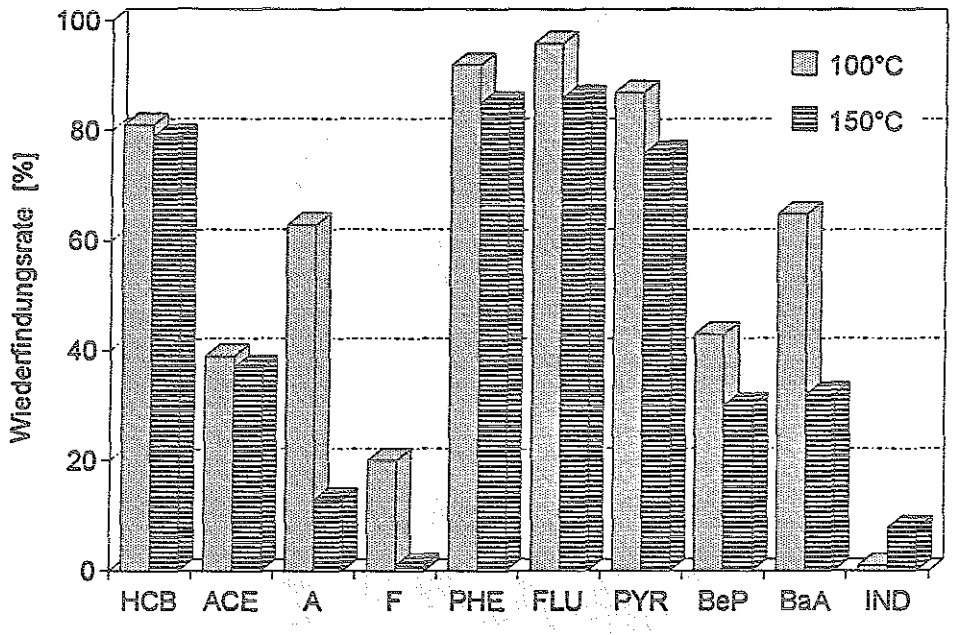


Abbildung 51: Wiederfindungsraten (WR) von PAKs und HCB von HOK in Abhängigkeit von der Beladungstemperatur

5.4.1.2 Beladung von HOK mit PCDDs und PCDFs

Die Untersuchungen zur Bestimmung der Wiederfindungsraten von PAKs und HCB auf HOK zeigten bereits, daß die Soxhlet-Extraktion der Ultraschallextraktion deutlich überlegen ist. Toluol erwies sich dabei als das geeigneteste Extraktionsmittel.

Bei der Wiederfindung von polychlorierten Dibenzodioxinen/-furanen (PCDD/F) auf HOK kommen Kreisz und Stöhr /100/ zu ähnlichen Ergebnissen. Sie erhalten Wiederfindungsraten (WR) von 25 - 51 % bei einer Extraktionszeit von 14 - 16 h nach Soxhletextraktion mit Toluol. Die Beladung von HOK erfolgte statisch (Variante A) mit einer ^{13}C-markierten Standardlösung (EDF-957, Fa. Promochem).

Die Ergebnisse der eigenen Untersuchungen sind in Tabelle 34 dargestellt. Die nach 24 h Extraktionszeit erhaltenen WR liegen zwischen 35 - 107 %. Im Gegensatz zu /100/ (Zwei chromatographische Schritte) erfolgte die Reinigung des Rohextraks über eine Säule (s. 5.3.5); deshalb fallen die WR insgesamt höher aus.

Parameterstudien erfolgten mit Hilfe der Modellsubstanzen 2,4,8-TriCDF und 1,2,3,4-TetraCDD. Unbeeinflußt durch die Konzentration von 2,4,8-TriCDF und 1,2,3,4-TetraCDD auf HOK liegen die WR nach statischer Beladung (Tabelle 35) oberhalb 80 %.

Tabelle 34: Wiederfindungsraten von ^{13}C-markierten PCDDs/PCDFs an HOK (10 g) nach statischer Beladung (Variante A) und 24 h Extraktionszeit mit Toluol bei einem Schadstoffangebot von ca. 5 ng pro Komponente (OctaCDD = 10 ng).

PCDD/PCDF	WR [%]
2,3,7,8-TetraCDD	88
1,2,3,7,8-PentaCDD	106
1,2,3,6,7,8-HexaCDD	95
1,2,3,7,8,9-HexaCDD	96
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDD	82
OctaCDD	35
2,3,7,8-TetraCDF	107
1,2,3,7,8-PentaCDF	60
1,2,3,4,7,8-HexaCDF	109
1,2,3,4,7,8,9-HeptaCDF	92

Tabelle 35: Wiederfindungsraten von 2,4,8-TriCDF und 1,2,3,4-TetraCDD an HOK nach statischer Beladung (Variante A) und 48 h Extraktionszeit mit unterschiedlicher Schadstoffbeladung.

2,4,8-TriCDF		1,2,3,4-TetraCDD	
Beladung [$\mu g \cdot g^{-1}$]	WR [%]	Beladung [$\mu g \cdot g^{-1}$]	WR [%]
0,0387	110	0,0236	89
0,1933	111	0,1180	105
0,3867	91	0,2360	88
1,1604	100	0,7080	81

Die nach dynamischer Beladung erzielten WR sind ähnlich denen nach statischer Beladung erzielten (Tabelle 36). Tabelle 37 zeigt die WR von 2,4,8-TriCDF und 1,2,3,4-TetraCDD nach dynamischer Beladung von HOK bei 100°C unter Variation der Temperzeit. Bei den PAKs nahm die WR mit steigender Temperzeit signifikant ab; dies ist bei den Dioxinen/Furanen nicht zu beobachten.

Tabelle 36: Wiederfindungsraten von 2,4,8-TriCDF und 1,2,3,4-TetraCDD an HOK nach dynamischer Beladung (Variante B) bei 100°C und 24 h Temperzeit mit unterschiedlichen Dotierungen.

2,4,8-TriCDF		1,2,3,4-TetraCDD	
Beladung [$\mu g \cdot g^{-1}$]	WR [%]	Beladung [$\mu g \cdot g^{-1}$]	WR [%]
0,0387	88	0,0236	99
0,1933	90	0,1180	67
0,3867	85	0,2360	62
1,1604	99	0,7080	86

Tabelle 37: Wiederfindungsraten von 2,4,8-TriCDF und 1,2,3,4-TetraCDD an HOK nach dynamischer Beladung (Variante B) bei 100°C unter Variation der Temperzeit bei konstanter Schadstoffdotierung.

	WR [%]				
Beladungsdauer [h]	1	2	3	24	48
Schadstoff					
2,4,8-TriCDF 1)	91	79	101	99	99
1,2,3,4-TetraCDD 2)	70	74	85	86	87

1) 1,1604 $\mu g \cdot g^{-1}$ HOK 2) 0,7080 $\mu g \cdot g^{-1}$ HOK

-Beladungsprofile

Die nach dynamischer Beladung sich einstellenden Beladungsprofile von 2,4,8-TriCDF und 1,2,3,4-TetraCDD an HOK und dessen Temperaturabhängigkeit sind in den Tabellen 38 und 39 dargestellt. Wie bei den PAKs und HCB erfolgt die vollständige Schadstoffabscheidung im ersten Zentimeter der HOK-Schüttung. Im Gegensatz zu den PAKs scheint die Adsorptionstemperatur keinen Einfluß auf die WR zu haben.

Tabelle 38: Beladungsprofil von mit 2,4,8-TriCDF und 1,2,3,4-TetraCDD dotiertem HOK nach dynamischer Beladung (Variante B) bei 100°C und 24 h Temperzeit

Fraktion		0-1 cm	1-2 cm	2-3 cm	3-9 cm	0-9 cm	
Komponente	E [µg]	G [µg]				ΣG [µg]	WR [%]
2,4,8-TriCDF	38,7	39,8	-	-	-	39,8	103
1,2,3,4-TetraCDD	47,2	40,6	-		-	40,6	86

Tabelle 39: Beladungsprofil von mit 2,4,8-TriCDF und 1,2,3,4-TetraCDD dotiertem HOK nach dynamischer Beladung (Variante B) bei 150°C und 24 h Temperzeit

Fraktion		0-1 cm	1-2 cm	2-3 cm	3-9 cm	0-9 cm	
Komponente	E [µg]	G [µg]				ΣG [µg]	WR [%]
2,4,8-TriCDF	38,7	35,7	0,15	-	-	35,9	93
1,2,3,4-TetraCDD	47,2	43,3	0,19	-	-	43,5	92

E = eingesetzte Menge pro 30 g HOK
G = nach Extraktion gemessene Schadstoffmenge
WR = Wiederfindungsrate

5.4.2 Desorptionsversuche mit PAKs- und HCB- dotierten HOK-Proben

5.4.2.1 Untersuchungen mit der Pyrolyseapparatur

Tabelle 40 enthält eine Zusammenstellung der im Rohrreaktor durchgeführten Pyrolyseversuche.

Tabelle 40: Parameterliste für Adsorptions- und Desorptionsversuche mit der Pyrolyseapparatur

	Adsorptionsparameter				Desorptionsparameter		
Versuch Nr.	dynamische Methode	1 ml LM	Schadstoff	Zeit [h]	Einsatzmaterial	Temp. [°C]	Zeit [min]
1	-	-	-	-	HOK aus Faß	900	10
2	-	-	Rauchgas	1	HOK/Rauchgas	900	20
3	-	-	-	-	Pyren	900	10
4	-	-	-	-	HCB	900	10
5	Variante A	Cyclohexan	HCB	1	HOK/HCB/Cyclohexan	900	20
6	Variante A	Cyclohexan	Pyren	1	HOK/Pyren/Cyclohexan	900	20
7	Variante A	Cyclohexan	-	1	HOK/Cyclohexan	900	20
8	Variante A	n-Hexan	-	1	HOK/n-Hexan	900	20
9	Variante A	Toluol	-	1	HOK/Toluol	900	20
10	Variante A	Aceton	-	1	HOK/Aceton	900	20
11	Variante A	Methanol	-	1	HOK/Methanol	900	20
12	-	-	Pyren	1	HOK/Pyren	900	20
13	Variante A	Cyclohexan	Pyren	1	HOK/Pyren/Cyclohexan	RT-900	50
14	Variante B	-	1)	24	HOK/1)	300	20
15	Variante B	-	1)	24	HOK/1)	500	20
16	Variante B	-	1)	24	HOK/1)	700	20
17	Variante B	-	1)	24	HOK/1)	900	20
18	Variante B	-	1)	24	HOK/1)	RT-500	30
19	Variante B	-	1)	24	HOK/1)	RT-900	50

1) 9 PAKs + HCB s.Tabelle 23 LM = Lösungsmittel

Tabelle 41: Identifizierte PAKs

1 Naphthalin	9 Pyren
2 Biphenyl	10 Benzo(a)anthracen
3 Acenaphthylen	11 Chrysen
4 Acenaphthen	12 Benzo(b)fluoranthen
5 Fluoren	13 Benzo(k)fluoranthen
6 Phenanthren	14 Benzo(a)pyren
7 Anthracen	15 Indeno(1,2,3-cd)pyren
8 Fluoranthen	16 Benzo(ghi)perylen

Auf die Versuchsnummerierung wird in den folgenden Abbildungen und Tabellen und in der Diskussion der Ergebnisse Bezug genommen.

In den nachfolgenden Chromatogrammen werden die PAKs mit den in Tabelle 41 aufgeführten Nummern bezeichnet. Die qualitative Analyse der Proben erfolgte mit GC/MS unter Verwendung der NBS-Spektrenbibliothek. Die Bestimmung von Wiederfindungsraten (WR) und Absolutmengen wurde mit GC/FID und GC/MS durchgeführt.

Es mußte zunächst geklärt werden, ob auch aus unbehandeltem HOK Pyrolyseprodukte gebildet werden. Mit der angewandten Methode (Aufnahme der Pyrolyseprodukte in n-Hexan) werden aufgrund des Lösungsmittelpeaks frühe Bereiche des Chromatogramms überdeckt; daher sind bei Verwendung von n-Hexan Kohlenwasserstoffe < C_8 nicht nachweisbar.

Unter den Bedingungen der hier durchgeführten Untersuchungen ergaben die Versuche 1 und 2 (Tabelle 40), daß bei der Pyrolyse von HOK, sowohl in der gelieferten Form (Faß), als auch nach Behandlung im Rauchgasstrom, keine Zersetzungsprodukte identifiziert wurden.

Bei den Versuchen 3 und 4 wurde die Abscheideeffizienz der Kühlfalle überprüft. Für diese Untersuchungen wurden die Modellsubstanzen Pyren und HCB eingesetzt. Abbildung 52 zeigt das Chromatogramm einer Pyrolyse von Pyren bei 900°C. Neben der Hauptkomponente Pyren (WR 98 %) sind Spuren von Phenanthren und Anthracen nachweisbar. HCB wird bei 900°C weitgehend zersetzt, wie die WR von 13 % beweist. Als Abbauprodukt wurde Pentachlorbenzol in geringen Mengen identifiziert.

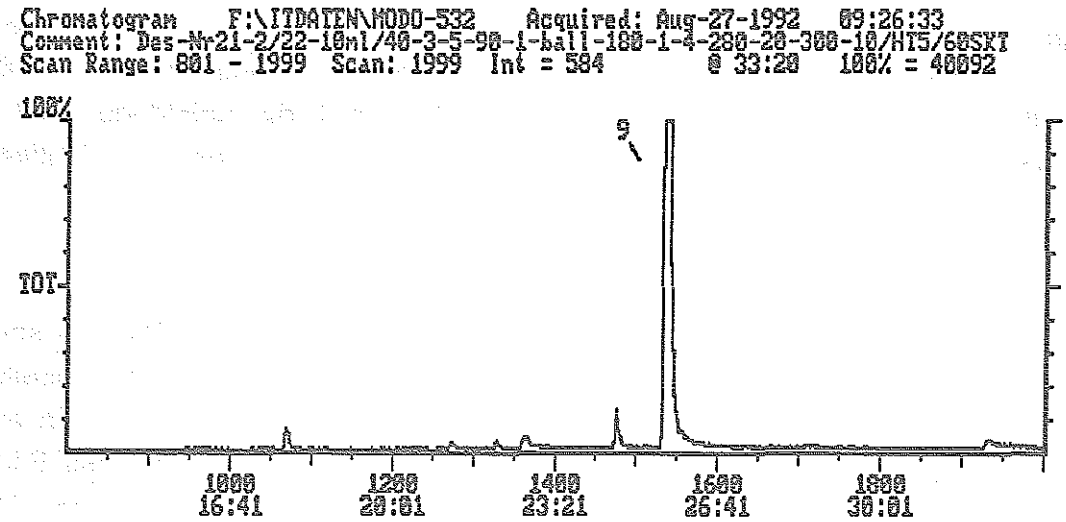


Abbildung 52: Chromatogramm einer Pyrolyse von Pyren (Versuch 3)

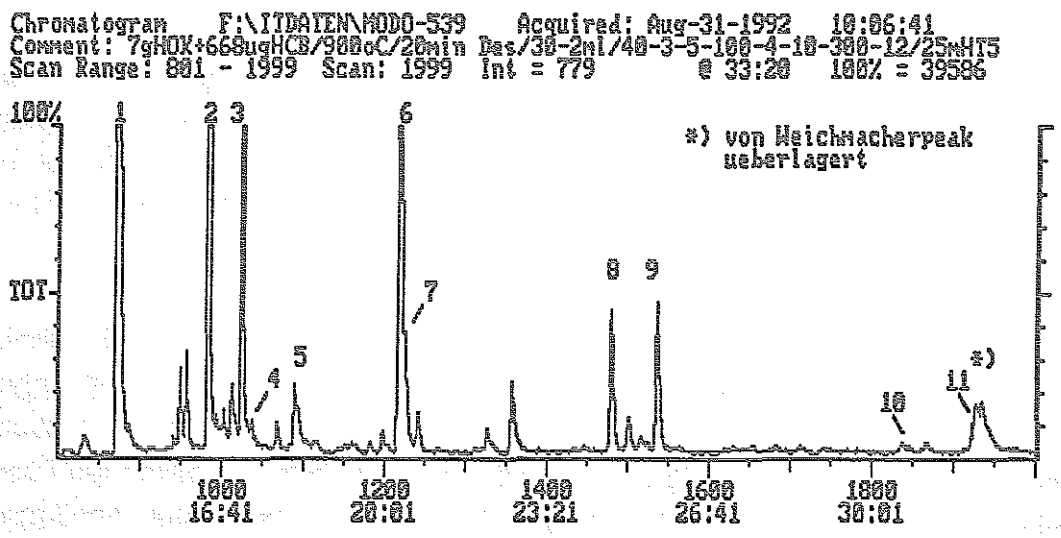


Abbildung 53: Chromatogramm nach Pyrolyse von pyrenbeladenem HOK (Versuch 6)

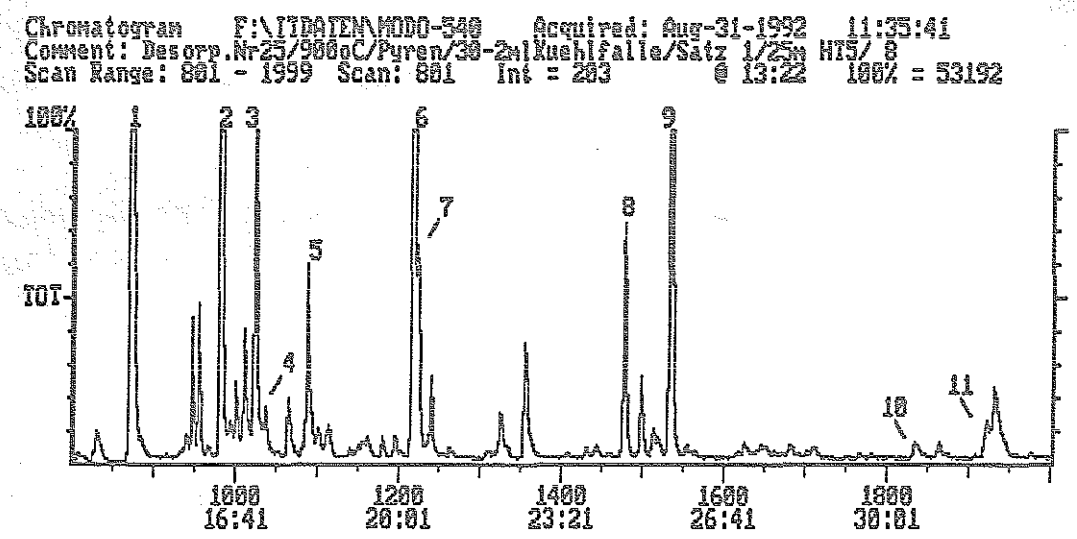


Abbildung 54: Chromatogramm nach Pyrolyse von HCB-beladenem HOK (Versuch 5)

Bei den Versuchen 5 und 6 wurde eine mit Pyren bzw. HCB dotierte HOK-Probe pyrolysiert. Wie aus Tabelle 40 ersichtlich, war HOK zuvor dynamisch nach der Septummethode (Variante A) beladen worden. Beim Vergleich der Abbildungen 53 und 54 ist unschwer zu erkennen, daß beide Chromatogramme ein nahezu identisches PAK-Profil aufweisen, was zum Zeitpunkt der Untersuchungen noch nicht erklärt werden konnte.

Aus der Literatur ist bekannt, daß bei der Pyrolyse von Pyren die Bildung sowohl von Zersetzungsprodukten als auch die von Aufbauprodukten nach Kondensationsreaktionen stattfinden kann /101/. Die Pyrolyse von HCB hingegen führt in erster Linie zu Abbauprodukten, die durch sukzessives Abspalten von Chlor unter Bildung von penta-, tetra-, tri-, di- und monochlorierten Benzolen sowie von HCl entstehen, wobei auch Dimerisierungsreaktionen von Pentachlorbenzol zu Dekachlorbiphenyl beobachtet wurden /102/.

Somit konnte für die Bildung des PAK-Profils nur das als Lösungsmittel eingesetzte Cyclohexan in Verbindung mit HOK verantwortlich sein. Zur Klärung des Phänomens wurden systematische Untersuchungen durchgeführt, bei denen HOK mit unterschiedlichen Lösungsmitteln beladen und anschließend bei 900°C desorbiert wurde (Versuche 7-11).

Die Verwendung von Cyclohexan und n-Hexan als Lösungsmittel führt zu ähnlichen PAK-Profilen, wie bei den Versuchen 5 und 6; dies geht aus den Abbildungen 55 und 56 hervor. Cyclohexan liefert ein Chromatogramm, welches nahezu identisch mit denen der Abbildungen 7 und 8 ist. Im Vergleich dazu ist bei n-Hexan als Lösungsmittel das PAK-Profil nicht so stark ausgeprägt. Im Falle von Toluol (Abbildung 57) zeigt sich ein wesentlich komplexeres Spektrum, das zum großen Teil von methylierten Biphenylen, die bei der Pyrolyse der aliphatischen Lösungsmittel an Koks nicht auftreten, geprägt ist. Daneben sind deutliche Peaks auch der hauptsächlichen Zersetzungsprodukte der aliphatischen Lösungsmittel, jedoch mit viel geringeren Anteilen, zu erkennen.

Die Beobachtungen stehen auch im Einklang mit der Theorie der Bildung von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe aus Vorläufersubstanzen /103,104/.

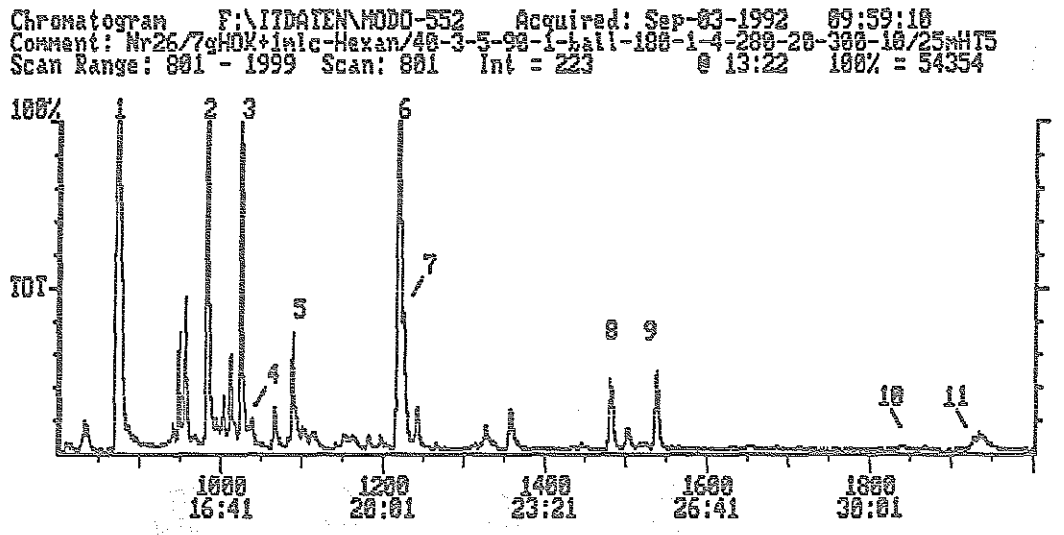


Abbildung 55: Chromatogramm nach Pyrolyse von Cyclohexan/HOK (Versuch 7)

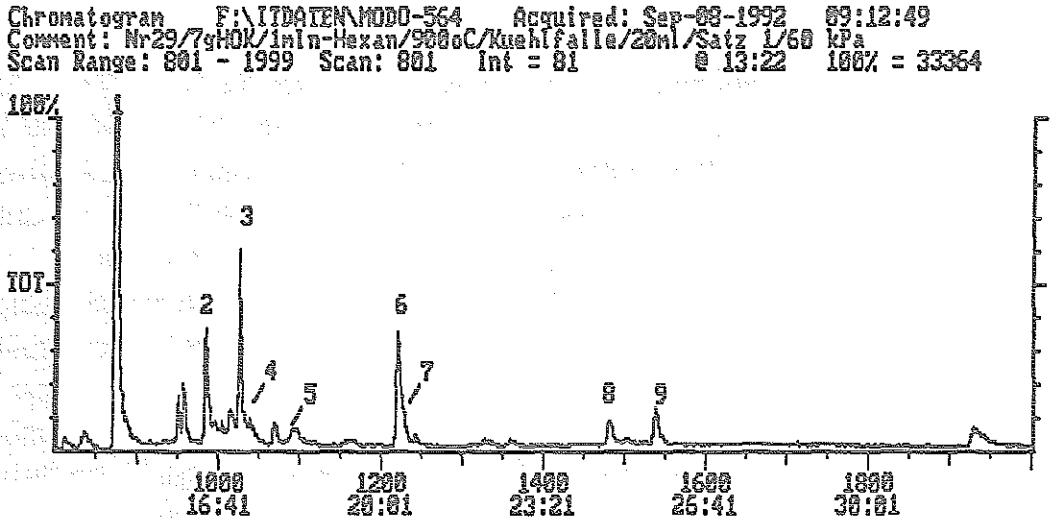


Abbildung 56: Chromatogramm nach Pyrolyse von n-Hexan/HOK (Versuch 8)

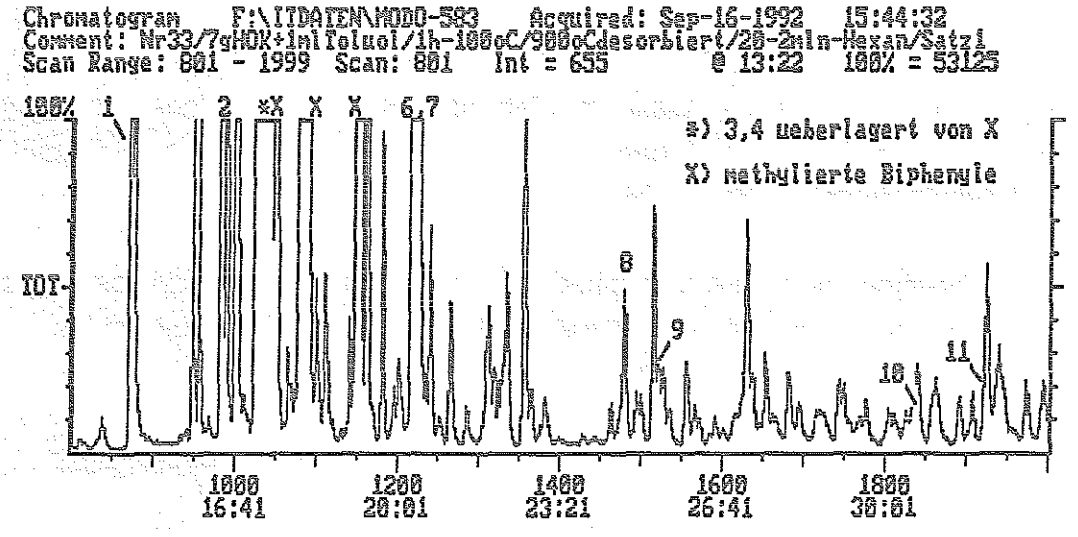


Abbildung 57: Chromatogramm nach Pyrolyse von Toluol/HOK (Versuch 9)

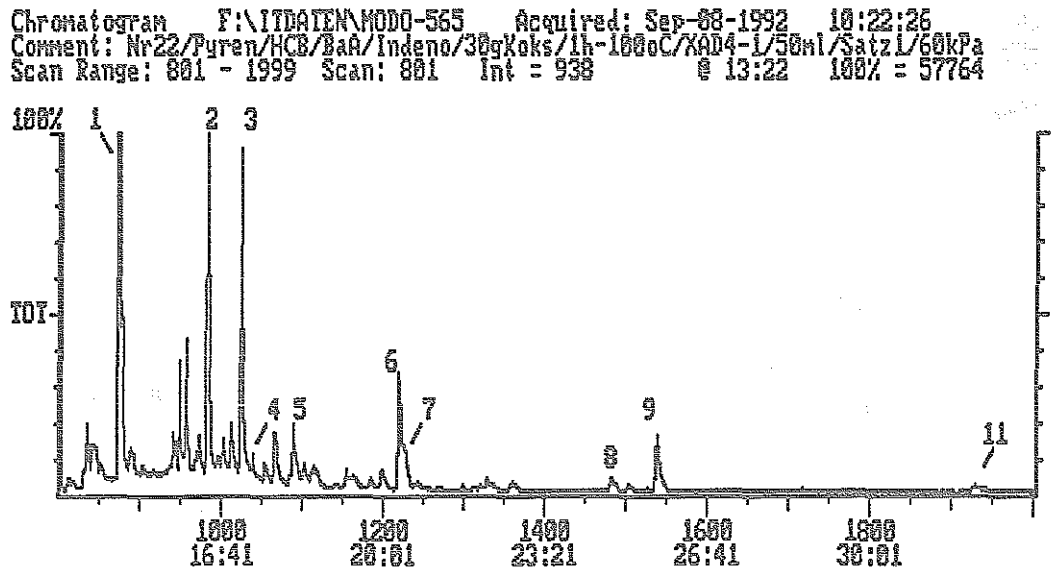


Abbildung 58: Chromatogramm nach Pyrolyse von mit PAKs und Cyclohexan beladenem HOK in der Desorptionsapparatur

An dieser Stelle sei ein Experiment angeführt, welches unter ähnlichen Bedingungen mit der Desorptionsapparatur durchgeführt wurde. Es wurden 30 g HOK bei 100°C mit 857 µg Pyren, 360 µg Benzo(a)anthracen, 364 µg Indeno(1,2,3-c,d)pyren und 668 µg HCB, jeweils in 1 ml Cyclohexan gelöst, beladen. Bei 900°C wurde unter N_2 mit 350 $l_N \cdot h^{-1}$ desorbiert und die Desorptionsprodukte auf XAD-4 gesammelt. Nach Aufarbeitung wurde der Extrakt mit GC/MS vermessen. Abbildung 58 zeigt ein Chromatogramm dieser Probe, welches wiederum dieses typische PAK-Profil (vgl. Abbildung 53-54) aufweist. Dieser Sachverhalt macht deutlich, daß die in der Pyrolyseapparatur gewonnenen Ergebnisse durchaus auf eine größere Apparatur, wie die Desorptionsrapparatur, übertragbar sind, wenngleich unterschiedliche Pyrolysebedingungen vorherrschen (Strömungsgeschwindigkeit, Verweilzeit).

Weitere, hier nicht dokumentierte, Untersuchungen mit Aceton und Methanol auf HOK zeigen, daß keinerlei Pyrolyseprodukte gebildet werden.

PAKs können sich aus organischem Material unter pyrolytischen Bedingungen bilden. Die Reaktionsfolge, die nach radikalischen Mechanismen abläuft, läßt sich wie folgt zusammenfassen /105,106/:

1. Addition von kleineren aliphatischen Verbindungen und Zyklisierung zu hydroaromatischen Kohlenwasserstoffen mittlerer Molekülgröße;
2. Überführung der hydroaromatischen Kohlenwasserstoffe in vollaromatische;
3. Kondensation von niedermolekularen zu höhermolekularen PAKs.

Bei Versuch 12 wurden 7 g HOK mit 623 µg festem Pyren dotiert, unter Rauchgasbedingungen getempert und anschließend die lösungsmittelfreie Probe bei 900°C pyrolysiert. Hierbei konnten keinerlei Zersetzungsprodukte, außer einer geringen Freisetzung von Pyren mit einer WR von < 1 %, identifiziert werden.

Erhitzt man eine mit Pyren/Cyclohexan beladene HOK-Probe (Versuch 13) von Raumtemperatur auf 900°C, beobachtet man auch hier eine thermische Desorption von Pyren mit kleiner WR; das Lösungsmittel wird unter diesen Bedingungen frühzeitig (im unteren Temperaturbereich) desorbiert und somit einer Pyrolyse bei höheren Temperaturen entzogen, die zur Bildung von PAKs führen würde.

Die Erkenntnisse dieser Voruntersuchungen führten zur Entwicklung einer neuen Methode, bei der die Schadstoffe gasförmig auf den HOK aufgebracht wurden (5.3.8.2, Variante B). Auf diese Weise wurde der Einfluß des Lösungsmittel ausgeschlossen.

-Isotherme Pyrolyseversuche (lösungsmittelfrei)

Tabelle 42 zeigt die Ergebnisse einer Versuchsreihe, in der HOK-Proben isotherm bei 300°C, 500°C, 700°C und 900°C behandelt wurden, sowie zwei Experimente, in denen die Proben von RT auf 500°C bzw. 900°C erhitzt wurden (Versuche 14-19, Tabelle 40). Wie aus der Tabelle zu entnehmen ist, wurde die Palette der Schadstoffe auf insgesamt 9 PAKs sowie HCB erweitert. Um eine Vergleichbarkeit zwischen den Pyrolyseversuchen zu gewährleisten, stammen die HOK-Proben für die isotherme Versuchsreihe aus einer einzigen Beladungscharge (30 g). Vor dem Versuch wurde diese Menge 24 h lang auf der Rollbank homogenisiert und anschließend 4 Portionen von je 7 g entnommen. Für die Aufheizversuche wurde in entsprechender Weise verfahren.

Neben den eingesetzten Substanzen sind in der unteren Hälfte von Tabelle 42 die bei der Pyrolyse gebildeten Zersetzungsprodukte aufgeführt. Es sind Abbauprodukte von HCB (und zwar Penta- und Tetrachlorbenzol) sowie aus höheren PAKs gebildetes Naphthalin. Nach Desorption bei 300°C wurden weder eingesetzte Substanzen noch Zersetzungsprodukte beobachtet; erst ab 500°C traten beide Spezies in Erscheinung. Die relativ höchsten Ausbeuten an PAKs und Zersetzungsprodukten werden nach Desorption bei 900°C beobachtet. Der größte gemessene Wert von 6 µg Phenanthren bei 900°C entspricht dabei einer WR von nur 2,7 %. Alle anderen gemessenen Werte liegen unter 1 % WR, wenn man die zugehörigen Einsatzmengen zugrunde legt.

Tabelle 42: Pyrolyseversuche von PAK/HCB-dotiertem HOK unter Variation der Temperatur (Versuche 14 - 19)

Desorptionstemperatur		300°C	500°C	700°C	900°C	RT-500°C	RT-900°C
Eingesetzte Substanzen	**E [µg]**	**G [µg]**					
Acenaphthylen	248	-	0,2	0,3	0,7	-	0,3
Acenaphthen	242	-	-	-	-	-	-
Fluoren	203	-	-	-	0,1	-	-
Phenanthren	225	-	1,0	1,7	6,0	0,7	3,0
Fluoranthen	220	-	0,3	0,3	2,1	0,2	0,9
Pyren	254	-	0,4	0,4	2,5	0,3	4,1
Benzo(e)pyren	158	-	-	0,1	0,1	-	0,1
Benzo(a)anthracen	86	-	-	-	-	-	-
Indeno(1,2,3-cd)pyren	50	-	-	-	-	-	-
Hexachlorbenzol	138	-	0,2	0,1	0,2	0,2	0,1
Zersetzungsprodukte		**G [µg]**					
Pentachlorbenzol		-	-	0,1	0,1	-	-
Tetrachlorbenzol		-	-	-	0,1	-	-
Naphthalin		-	0,1	0,1	0,1	-	0,2

E = eingesetzte Menge pro 7g HOK
G = in der Kühlfalle nach Desorption gemessene Schadstoffmenge
RT = Raumtemperatur

Auffällig ist, daß die relativ flüchtigsten PAK-Vertreter, und zwar Acenaphthen und Fluoren, im Desorbat nicht zu finden sind. Wie zu erwarten, werden größere PAKs (Ringzahl > 4) wie Benzo(e)pyren, Benzo(a)anthracen und Indeno(1,2,3-c,d)pyren aus HOK thermisch nicht desorbiert.

Im Anschluß an die Untersuchung der Desorbate wurden die pyrolysierten HOK-Proben mit Toluol im Soxhlet extrahiert. Eine Zusammenstellung der Ergebnisse zeigt Tabelle 43. Zum Vergleich sind auch die Meßergebnisse von einer pyrolytisch unbehandelten Probe aufgelistet. In Abbildung 59 sind die Daten der Tabelle 43, auf WR umgerechnet, dargestellt. Bei der Berechnung der Daten wurde als Bezugsgröße die eingesetzte Menge, abzüglich der thermisch desorbierten, verwendet.

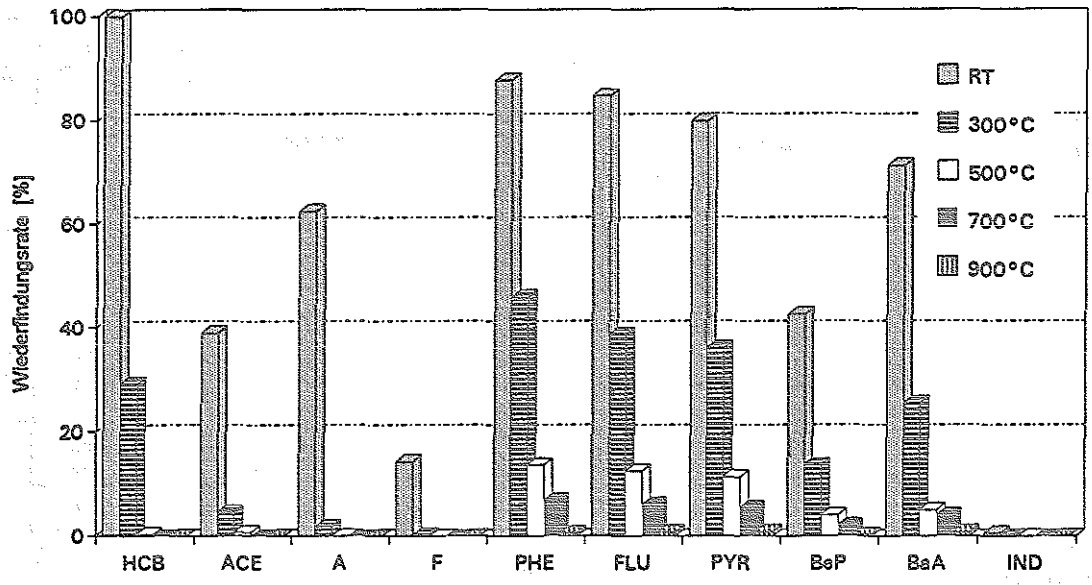
Tabelle 43: Extraktionsversuche an pyrolysierten HOK-Proben

		RT	300°C	500°C	700°C	900°C	RT-500°C	RT-900°C
Eingesetzte Substanzen	**E [µg]**	**G [µg]**						
Acenaphthylen	248	97	11	2	-	-	-	-
Acenaphthen	242	151	4	-	-	-	-	-
Fluoren	203	29	1	-	-	-	-	-
Phenanthren	225	198	103	31	16	2	84	3
Fluoranthen	220	187	85	27	14	2	79	4
Pyren	254	203	92	29	15	2	88	4
Benzo(e)pyren	158	67	22	6	4	1	21	2
Benzo(a)anthracen	86	61	22	4	4	1	21	2
Indeno(1,2,3-cd)pyren	50	<1	-	-	-	-	-	-
Hexachlorbenzol	138	152	41	1	-	-	17	
Zersetzungsprodukte			**G [µg]**					
Pentachlorbenzol			15	2	-	-	-	-
Tetrachlorbenzol			3	1	-	-	-	-
Naphthalin			-	-	-	-	-	-

E = eingesetzte Menge pro 7 g HOK
G = nach Extraktion gemessene Schadstoffmenge
RT = Raumtemperatur

Die WR von thermisch nicht vorbehandelten Proben lassen sich mit denen vergleichen, die bereits für die Beladungsvarianten 'statisch' und 'dynamisch' erhalten wurden. Bereits nach Pyrolyse bei 300°C sinken die WR signifikant; diese Tendenz setzt sich mit steigender Temperatur fort. Die mit einem Temperaturgradienten (RT - 500/900°C, Tabelle 43) pyrolysierten Proben zeigen ein gleichsinniges Verhalten.

Offensichtlich werden die betrachteten PAKs mit steigender Temperatur bzw. Wärmebelastung entweder zunehmend fester in die Koksmatrix eingebaut, oder bereits chemisch verändert, so daß ihre Eluierbarkeit abnimmt. Dies ist wiederum im Einklang mit zuvor erhaltenen Befunden. Das gleiche gilt für HCB, dessen Verhalten jetzt mit einer ausreichenden Datenmenge belegbar ist .



HCB = Hexachlorbenzol
ACE = Acenaphthylen
A = Acenaphthen
F = Fluoren
PHE = Phenanthren
FLU = Fluoranthen
PYR = Pyren
BeP = Benzo(e)pyren
BaA = Benzo(a)anthracen
IND = Indeno(1,2,3-cd)pyren

Abbildung 59: Wiederfindungsraten an pyrolysierten HOK-Proben in Abhängkeit von der Pyrolysetemperatur im Vergleich mit einer thermisch nicht behandelten Probe

Im Gegensatz zu den PAKs werden ab 700°C jedoch weder HCB noch seine Abbauprodukte im pyrolysierten HOK wiedergefunden. Die aus HCB gebildeten Zersetzungsprodukte sind nach Pyrolyse bis 500°C im Koksrückstand noch nachweisbar, und zwar mit erheblich größeren Anteilen als bei der thermischen Desorption selbst.

Die Pyrolyse von HCB verläuft jedoch nach anderen Mechanismen als die der PAKs. Während der Koks Reaktionspartner bei der Pyrolyse von PAKs ist, entstehen die spezifischen Abbauprodukte von HCB auch in Abwesenheit von Koks /102/, jedoch bei wesentlich höheren Temperaturen. Dieser Sachverhalt zeigt, daß möglicherweise auch katalytische Effekte eine Rolle spielen.

5.4.2.2 Untersuchungen mit der Desorptionsapparatur

Wesentliche Erkenntnisse, die aus den Untersuchungen mit der Pyrolyseapparatur gewonnen wurden, konnten bei der Auslegung des Versuchsprogramms mit der Desorptionsapparatur übernommen werden:

- HOK-Proben werden lösungsmittelfrei mit organischen Schadstoffen dotiert;
- die Extraktion der schadstoffbeladenen XAD-4-Proben erfolgt mit n-Hexan.

Weiterhin zeigen die Beladungsprofile (Abschnitt 5.4.1.1), daß die Schadstoff-Fracht auf HOK nicht homogen verteilt ist. Es wurden homogenisierter, wie auch nichthomogenisierter HOK desorbiert, um den Einfluß von Beladungsgradienten auf die WR zu verifizieren. Um Aussagen über die Schadstoff-Freisetzung in verschiedenen Temperaturbereichen machen zu können, wurden fraktionierte Desorptionen durchgeführt, d.h. die Desorptionsprodukte wurden in festgelegten Temperaturintervallen auf XAD-4 aufgefangen. Der Einfluß der Adsorptionstemperatur auf die Desorption wurde ebenfalls untersucht. Tabelle 44 gibt eine Übersicht der durchgeführten Versuche. Die Identifizierung der aufgelisteten Schadstoffe erfolgte mit GC/MS. Die quantitative Bestimmung der PAKs erfolgte mit GC/FID und Binaphthyl als internem Standard. Die chlorierten Verbindungen wurden zusätzlich mit GC/ECD und Hexachlorbenzol als internem Standard analysiert. Die Kalibrierung der Geräte erfolgte mit SRM 2260 für die PAKs bzw. mit einem eigenen Standard für die Chlorbenzole.

Tabelle 44: Untersuchungsprogramm zur Desorption von mit PAKs und HCB dotierten HOK-Proben

Versuch Nr.	Adsorptionstemperatur [°C]	Vorbehandlung	Desorption mit
1	100	homogenisiert	Stickstoff
2	100	nicht homogenisiert [1)]	Stickstoff
3	100	nicht homogenisiert [2)]	Stickstoff
4	150	homogenisiert	Stickstoff
5	100	homogenisiert	Rauchgas
6	150	homogenisiert	Rauchgas
7	150	homogenisiert	Stickstoff [3)]

[1)] Schadstoffe konzentriert in der obersten Schicht des HOK-Bettes/Reaktoraustritt
[2)] Schadstoffe konzentriert in der untersten Schicht des HOK-Bettes/Reaktoreintritt
[3)] Volumenstrom = 50 $l_N \cdot h^{-1}$

Tabelle 45: Desorption von mit PAKs und HCB dotiertem HOK mit Stickstoff (100°C Beladungstemperatur, anschließend homogenisiert, Versuch 1)

Desorptionstemperatur		120-300°C	300 - 500°C	500-600°C	600-700°C	700-850°C	120 - 850°C	
Eingesetzte Substanzen	E [µg]	G [µg]					ΣG [µg]	WR [%]
Acenaphthylen	1065	4	39	1	-	-	44	4
Acenaphthen	1035	2	1	<1	-	-	3	<1
Fluoren	870	<1	1	-	-	-	1	<1
Phenanthren	965	2	95	75	<1	1	173	18
Fluoranthen	940	1	42	44	<1	1	88	9
Pyren	1090	1	43	53	1	1	98	9
Benzo(e)pyren	618	-	4	6	-	-	10	2
Benzo(a)anthracen	370	-	3	4	-	-	7	2
Indeno(1,2,3-cd)pyren	117	-	-	-	-	-	-	-
Hexachlorbenzol	590	3	2	<1	-	-	5	1
Zersetzungsprodukte		G[µg]					ΣG[µg]	
Pentachlorbenzol		1	6	1	-	-	8	
1,2,3,5-Tetrachlorbenzol		-	3	-	-	-	3	
1,2,3,4-Tetrachlorbenzol		3	8	-	-	-	11	
1,3,5-Trichlorbenzol		-	1	-	-	-	1	
Biphenyl		2	6	<1	-	-	8	
Naphthalin		6	21	3	-	-	30	

E = eingesetzte Menge pro 30 g HOK
G = auf XAD-4 gemessene Schadstoffmenge
WR = integrale Wiederfindungsrate

Tabelle 45 zeigt die Ergebnisse von Versuch 1. Für die Interpretation der Daten werden in der letzten Spalte die Wiederfindungsraten wiedergegeben, sowie die Schadstoffmengen, die im gesamten Temperaturbereich desorbiert bzw. gebildet wurden. Die PAKs werden hauptsächlich im Temperaturbereich von 300 - 600°C desorbiert. Wie die Pyrolyseversuche (Abschnitt 5.4.2.1) zeigen, sind Phenanthren, Fluoranthen und Pyren die relativ flüchtigsten Substanzen. Hexachlorbenzol als einzige chlorierte Verbindung wird zu einem geringen Prozentsatz bei Temperaturen unter 500°C desorbiert.

Tabelle 46: Desorption von mit PAKs und HCB dotiertem HOK mit Stickstoff, Versuch 2 (100°C Beladungstemperatur, nicht homogenisiert, beladene Schicht oben)

Desorptionstemperatur		120-300°C	300 - 500°C	500-600°C	600-700°C	700-850°C	120 - 850°C	
Eingesetzte Substanzen	E [µg]	G [µg]					ΣG [µg]	WR [%]
Acenaphthylen	1065	21	129	-	-	-	150	14
Acenaphthen	1035	13	3	-	<1	<1	17	2
Fluoren	870	2	4	-	-	-	6	1
Phenanthren	965	8	315	172	1	<1	496	51
Fluoranthen	940	3	160	156	2	1	322	34
Pyren	1090	4	163	175	3	<1	345	32
Benzo(e)pyren	723	-	12	25	2	-	39	5
Benzo(a)anthracen	370	<1	25	45	2	-	73	20
Indeno(1,2,3-cd)pyren	141	-	-	-	-	-	-	-
Hexachlorbenzol	976	23	22	-	-	-	45	5
Zersetzungsprodukte		G[µg]					ΣG[µg]	
Pentachlorbenzol		3	34	-	-	-	37	
1,2,3,5-Tetrachlorbenzol		-	14	-	-	-	14	
1,2,3,4-Tetrachlorbenzol		-	8	-	-	-	8	
1,3,5-Trichlorbenzol		-		-	-	-	-	
Biphenyl		1	3	1	-	-	5	
Naphthalin		3	19	2	1	-	25	

E = eingesetzte Menge pro 30 g HOK
G = auf XAD-4 gemessene Schadstoffmenge
WR = integrale Wiederfindungsrate

Parallel dazu verläuft auch eine Zersetzung von HCB zu niederchlorierten Benzolen. Dies wird durch die Zahlenwerte in der unteren Hälfte der Tabelle belegt, wo neben Chloraromaten auch die Zersetzungsprodukte von PAKs (Naphthalin und Biphenyl) aufgeführt worden sind. In Bezug auf die Gesamtschadstoffmenge von ca. 8000 µg pro 30 g HOK ist mit ca. 60 µg an freigesetzten neu gebildeten Substanzen, dieser Anteil (< 1 %) jedoch verschwindend gering.

Tabelle 47: Desorption von mit PAKs und HCB dotiertem HOK mit Stickstoff, Versuch 3 (100°C Beladungstemperatur, nicht homogenisiert, beladene Schicht unten)

Desorptionstemperatur		120-300°C	300 - 500°C	500-600°C	600-700°C	700-850°C	120 - 850°C	
Eingesetzte Substanzen	E [µg]	G [µg]					ΣG [µg]	WR [%]
Acenaphthylen	1065	-	3	1	-	-	4	<1
Acenaphthen	1035	-	-	-	-	-	-	-
Fluoren	870	-	-	-	-	-	-	-
Phenanthren	965	-	7	22	<1	<1	29	3
Fluoranthen	940	-	1	7	1	1	10	1
Pyren	1090	-	1	8	<1	-	9	1
Benzo(e)pyren	745	-	-	1	-	-	1	<1
Benzo(a)anthracen	370	-	-	-	-	-	-	-
Indeno(1,2,3-cd)pyren	179	-	-	-	-	-	-	-
Hexachlorbenzol	976	-	-	-	-	-	-	-
Zersetzungsprodukte		G[µg]					ΣG[µg]	
Pentachlorbenzol		-	-	-	-	-	-	
1,2,3,5-Tetrachlorbenzol		-	-	-	-	-	-	
1,2,3,4-Tetrachlorbenzol		-	1	1	-	-	2	
1,3,5-Trichlorbenzol		-	-	-	-	-	-	
Biphenyl		-	1	1	-	-	2	
Naphthalin		-	7	1	-	-	8	

E = eingesetzte Menge pro 30 g HOK
G = auf XAD-4 gemessene Schadstoffmenge
WR = integrale Wiederfindungsrate

Wird der Koks nicht homogenisiert, und für den Fall, daß sich die beladene Schicht am Austritt des Desorptionsreaktors befindet, erhält man die in Tabelle 46 gezeigten Ergebnisse von Versuch 2. Die Desorptionsraten steigen im Vergleich zu Versuch 1 generell, für Benzo(a)anthracen bis zum 10fachen an. Bei den Chloraromaten ist ein leichter Anstieg der neu gebildeten Substanzen zu verzeichnen, hingegen stagnieren die Ausbeuten an Biphenyl und Naphthalin.

Tabelle 48: Desorption von mit PAKs und HCB dotiertem HOK mit Stickstoff
(150°C Beladungstemperatur, anschließend homogenisiert, Versuch 4)

Desorptionstemperatur		120-300°C	300 - 500°C	500-600°C	600-700°C	700-850°C	120 - 850°C	
Eingesetzte Substanzen	**E [µg]**	**G [µg]**					**ΣG [µg]**	**WR [%]**
Acenaphthylen	1065	<1	6	<1	-	-	7	1
Acenaphthen	1035	-	-	-	<1	<1	1	<1
Fluoren	870	-	-	-	-	-	-	-
Phenanthren	965	<1	58	41	1	<1	100	10
Fluoranthen	940	-	23	25	1	<1	49	5
Pyren	1090	-	23	27	1	<1	51	5
Benzo(e)pyren	850	-	3	7	<1	1	11	1
Benzo(a)anthracen	370	-	1	3	-	-	4	1
Indeno(1,2,3-cd)pyren	350	-	-	-	-	-	-	-
Hexachlorbenzol	976	1	5	-	-	-	6	1
Zersetzungsprodukte		**G[µg]**					**ΣG[µg]**	
Pentachlorbenzol		-	8	-	-	-	8	
1,2,4,5-Tetrachlorbenzol		-	6	-	-	-	6	
1,2,3,4-Tetrachlorbenzol		1	4	-	-	-	5	
1,3,4-Trichlorbenzol		-	1	-	-	-	1	
Biphenyl		1	1	3	1	-	5	
Naphthalin		<1	57	8	1	-	66	

E = eingesetzte Menge pro 30 g HOK
G = auf XAD-4 gemessene Schadstoffmenge
WR = integrale Wiederfindungsrate

Bei Versuch 3 wurde die mit Schadstoff angereicherte Fraktion am Eintritt des Desorptionsreaktors vorgelegt, so daß das darüberliegende HOK-Bett nahezu schadstofffrei war. Die Meßwerte sind in Tabelle 47 wiedergegeben. Die Freisetzung aller Schadstoffe nimmt signifikant ab. Die integralen WR liegen mit Ausnahme von Phenanthren (3 %) unter 1 %. Zersetzungsprodukte von HCB sind nur noch in Spuren nachweisbar. Diese Ergebnisse decken sich mit denen aus Voruntersuchungen zur Desorption von pyren- und HCB- beladenem HOK .

Tabelle 49: Desorption von mit PAKs und HCB dotiertem HOK mit Rauchgas (100°C Beladungstemperatur, anschließend homogenisiert, Versuch 5)

Desorptionstemperatur		120-600°C	600 - 900°C	120 - 900°C	
Eingesetzte Substanzen	**E [µg]**	**G [µg]**		**ΣG [µg]**	**WR [%]**
Acenaphthylen	1065	4	-	4	<1
Acenaphthen	1035	-	-	-	-
Fluoren	870	-	18	18	2
Phenanthren	965	23	136	159	17
Fluoranthen	940	8	75	83	9
Pyren	1090	6	63	69	6
Benzo(e)pyren	741	-	7	7	1
Benzo(a)anthracen	370	1	6	7	2
Indeno(1,2,3-cd)pyren	177	-	-	-	-
Hexachlorbenzol	976	31	1	32	3
Zersetzungsprodukte		**G [µg]**		**ΣG[µg]**	
Pentachlorbenzol		18	10	28	
1,2,3,5-Tetrachlorbenzol		9	-	9	
1,2,3,4-Tetrachlorbenzol		4	-	4	
1,3,5-Trichlorbenzol		1	-	1	
1,2,4-Trichlorbenzol		4	-	4	
1,3-Dichlorbenzol		6	-	6	
Biphenyl		1	8	9	
Naphthalin		9	8	17	

E = eingesetzte Menge pro 30 g HOK
G = auf XAD-4 gemessene Schadstoffmenge
WR = integrale Wiederfindungsrate

Der Einfluß der Adsorptionstemperatur auf die Desorption geht aus dem Vergleich der Tabellen 45 und 48 hervor. Die niedrigeren WR nach der Beladung bei 150°C lassen auf festere Einbindung der Schadstoffe in das Koksgerüst bei höherer Beladungstemperatur schließen, falls diese sich chemisch nicht verändert haben.

Tabelle 50: Desorption von mit PAKs und HCB dotiertem HOK mit Rauchgas (150°C Beladungstemperatur, anschließend homogenisiert, Versuch 6)

Desorptionstemperatur		120-600°C	600 - 900°C	120 - 900°C	
Eingesetzte Substanzen	E [µg]	G [µg]		ΣG [µg]	WR [%]
Acenaphthylen	1065	4	1	5	1
Acenaphthen	1035	-	1	1	<1
Fluoren	870	-	15	15	2
Phenanthren	965	15	113	128	13
Fluoranthen	940	2	39	41	4
Pyren	1090	2	42	44	4
Benzo(e)pyren	850	-	1	1	<1
Benzo(a)anthracen	370	-	<1	<1	<1
Indeno(1,2,3-cd)pyren	350	-	-	-	-
Hexachlorbenzol	976	31	-	31	3
Zersetzungsprodukte				ΣG[µg]	
Pentachlorbenzol		21	9	30	
1,2,3,5-Tetrachlorbenzol		1	-	1	
1,2,3,4-Tetrachlorbenzol		-	-	-	
1,3,5-Trichlorbenzol		-	2	2	
1,2,4-Trichlorbenzol		-	-	-	
1,3-Dichlorbenzol		-	-	-	
Biphenyl		3	-	3	
Naphthalin		18	51	69	

E = eingesetzte Menge pro 30 g HOK
G = auf XAD-4 gemessene Schadstoffmenge
WR = integrale Wiederfindungsrate

Der Einfluß von Rauchgas auf die Desorption ist in den Tabellen 49 und 50 wiedergegeben.

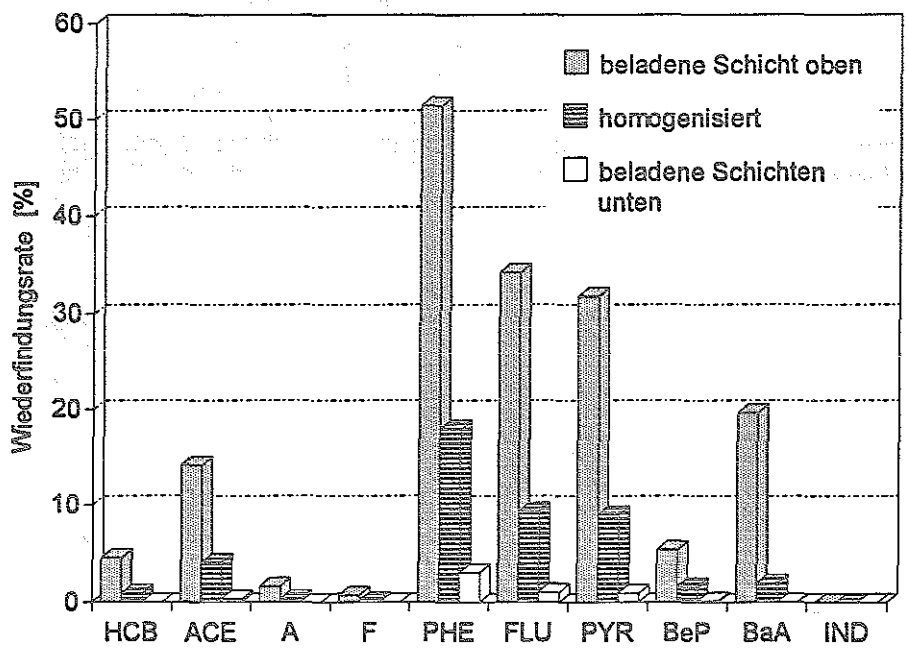


Abbildung 60: Wiederfindung von PAKs und HCB nach der Desorption von HOK-Proben unterschiedlicher Homogenität

Die Ergebnisse der Versuche 1-3 sind in Abbildung 60 dargestellt. Abbildung 61 zeigt die Abhängigkeit der WR von der Beladungstemperatur und der Trägergaszusammensetzung.

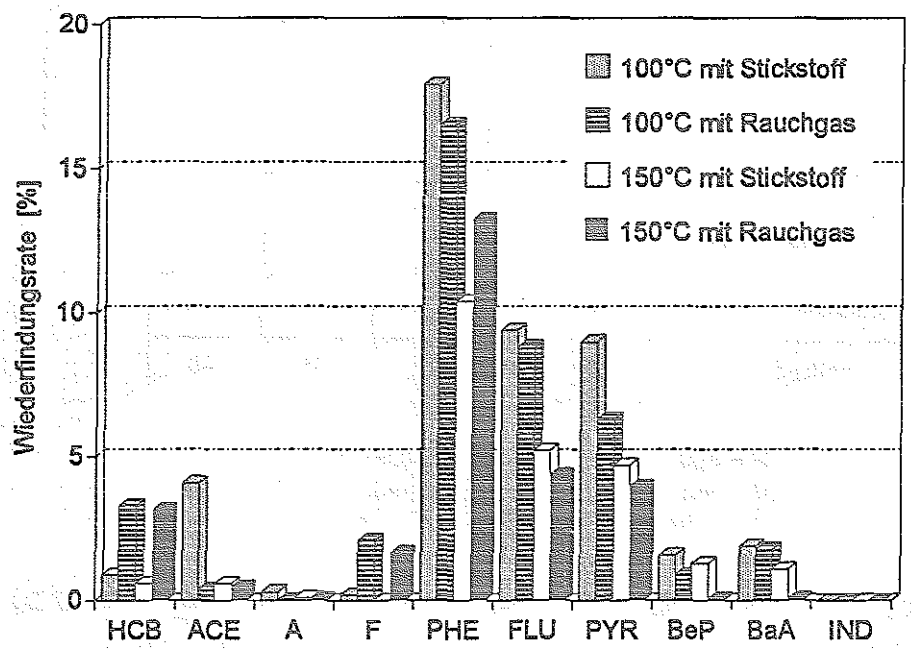


Abbildung 61: Einfluß der Beladungstemperatur und der Trägergaszusammensetzung auf die Wiederfindung, bei der Desorption von mit PAKs und HCB dotierten HOK-Proben

Die durch die Untersuchungen gewonnenen Ergebnisse lassen folgende Schlußfolgerungen zu:

- von HOK adsorbierte PAKs werden thermisch nur unvollständig desorbiert;
- die Desorptionseffizienz ist von der Ringgröße der PAKs abhängig und nimmt mit größer werdender Ringzahl ab;
- der Einfluß der Adsorptionstemperatur und der Trägergaszusammensetzung auf die Desorption ist gering.

Über die Desorption organischer Stoffe von Aktivkohle wird in der Literatur nur selten berichtet. Mit dem Mechanismus der Desorption haben sich insbesondere Jüntgen und Mitarbeiter befaßt /107/. Die Autoren stellten bei ihren Untersuchungen fest, daß nicht alle adsorbierten organischen Substanzen restlos desorbiert werden können.

Weiterhin wird beschrieben, daß organische Schadstoffe so fest gebunden werden können, daß die Desorption bei der thermischen Behandlung von einer Zersetzungsreaktion überlagert ist, so daß in den Poren irreversibel gebundener Kohlenstoff niedergeschlagen wird. Es bleibt eine Restbeladung auf dem Adsorbens zurück, wodurch dessen Adsorptionskapazität verringert wird /108,109/ (vgl. 4.2.3).

Von der Desorption Phenol- beladener Aktivkohle und der dabei entstehenden Probleme wird oft berichtet /110-112/.

Aufgrund der katalytischen Eigenschaften von Aktivkohle können bereits bei der Adsorption organischer Schadstoffe chemische Umwandlungsprozesse des Adsorbats stattfinden. Dies gilt insbesondere für Phenol /113/.

Ausführliche Untersuchungen zur Desorption wurden auch von Suzuki et al. durchgeführt /114/. Die Autoren überprüften eine ganze Reihe organischer Substanzen und teilten sie in drei unterschiedliche Gruppen ein, wobei die Substanzen der ersten Gruppe, zu der die meisten Aliphaten gehören, unzersetzt desorbieren. Zur zweiten Gruppe gehören alle Substanzen, die zunächst teilweise pyrolysieren, wobei die entstehenden Produkte bei höherer Temperatur aber ebenfalls vollständig desorbieren. Zur dritten Gruppe gehören schließlich alle die Substanzen, bei denen ein wesentlicher Teil des Sorptivs verkokt. Wie eigene Untersuchungen zeigen, kann man die PAKs der letzten Gruppe zuordnen.

Untersuchungen von Hörner /115/ zeigen, daß leichtflüchtige Verbindungen wie Tri- und Tetrachlorethylen schon bei Temperaturen unter 400°C im wesentlichen unzersetzt von der Aktivkohle desorbieren. Eine gewisse Sorptivzersetzung wird aller-

dings auch beobachtet. Die dabei entstehenden Produkte desorbieren ebenfalls noch unterhalb 400°C.

Seewald /113/ untersuchte den Einfluß der Trägergaszusammensetzung - insbesondere den Einfluß von O_2 - bei der Desorption von phenolbeladener Aktivkohle. In seinen Desorptionsuntersuchungen wies er die gleichen Substanzen nach, die auch mit Helium als Trägergas auftraten, jedoch mit geringerer Konzentration; hier finden sich Parallelen zu unseren Untersuchungen zur Desorption von PAK/HCB-beladenem HOK mit Rauchgassimulat. Seewald deutete seine Versuche in der Weise, daß die Anwesenheit von Sauerstoff die katalytische Reaktion begünstigt und somit der irreversibel gebundene Adsorbatanteil größer wird. Er nimmt an, daß der Sauerstoff vorzugsweise an den Öffnungen bereits gefüllter Adsorptionsporen wirksam wird und eine Schließung verursacht.

Dagegen zeigen eigene Untersuchungen an HOK-Proben unterschiedlicher Homogenität (Versuche 1-3), daß beim Abtransport der Schadstoffe durch das Trägergas neben Desorptions- vornehmlich Adsorptionsvorgänge beteiligt sind. Es ist festzustellen, daß bereits eine dünne unbeladene HOK-Schicht von wenigen Zentimetern ausreicht, um nahezu quantitativ die Schadstoffe aufzunehmen, die thermisch aus unteren Schichten desorbiert worden sind. Wie eigene Untersuchungen belegen, wird die Adsorptionskapazität von HOK für PAKs unter den gegebenen Randbedingungen bei weitem nicht ausgeschöpft. In dynamischen Adsorptionsversuchen bei 120°C konnten in der Reihe Naphtalin (2-Ring) bis Pyren (4-Ring) Beladungen von ca. 5 - 12 Gew.% erzielt werden (vgl. 3).

Die in den Abschnitten 5.4.2.1 und 5.4.2.2 beschriebenen Versuchsergebnisse zeigen, daß die Temperatur und die Strömungsgeschwindigkeit die dominierenden Größen bei der Desorption schadstoffbeladener HOK-Proben sind. Der Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit soll im folgenden näher erläutert werden. Die mit der Pyrolyseapparatur (7 g-Probe, Strömungsgeschwindigkeit 8 $l \cdot h^{-1}$) erzielten Desorptionsraten von HOK-Proben mit identischer Schadstoffbeladung lagen deutlich unter denen mit der Desorptionsapparatur (30 g-Probe, Strömungsgeschwindigkeit 350 $l \cdot h^{-1}$) erzielten. Entscheidend für die Interpretation der Ergebnisse ist auch, daß das HOK-Bett in der Desorptionsapparatur von Trägergas durchströmt, während die zu desorbierenden HOK-Proben in der Pyrolyseapparatur umströmt wurden.

Die Adsorptionsgeschwindigkeit wird im wesentlichen durch Diffusionsprozesse bestimmt. Die eigentliche Adsorption an der Oberfläche verläuft schnell /41/. Dagegen ist bei der Desorption vor allem bei kleineren Beladungen die Ablösung der Moleküle von der Oberfläche geschwindigkeitsbestimmend /116/. Da die Desorption und Adsorption reversible Reaktionen sind, muß dafür gesorgt werden, daß die desorbierenden Schadstoffe sofort aus der Umgebung des Adsorbens entfernt wer-

den. Läuft der Abtransport der Desorptionsprodukte zu langsam ab, wie unter den Bedingungen der Pyrolyseapparatur, findet eine Verlagerung des Gleichgewichts zugunsten der Adsorption statt. Aufgrund der großen Affinität von HOK gegenüber PAKs scheint daher die Höhe der Restbeladung (irreversibel gebundener Anteil) von den Strömungsbedingungen abzuhängen.

Tabelle 51: Desorption von mit PAKs und HCB dotiertem HOK mit Stickstoff (150°C Beladungstemperatur, anschließend homogenisiert, Versuch 7) (Volumenstrom = 50 $l_N \cdot h^{-1}$)

Desorptionstemperatur		120-300°C	300-500°C	500-600°C	600-700°C	700-850°C	120 - 850°C	
Eingesetzte Substanzen	E [µg]	G [µg]					ΣG [µg]	WR [%]
Acenaphthylen	1065	-	2	-	-	-	2	<1
Acenaphthen	1035	-	-	-	-	-	-	-
Fluoren	870	-	-	-	-	-	-	-
Phenanthren	965	-	4	10	-	-	14	1,5
Fluoranthen	940	-	2	3	<1		5	<1
Pyren	1090	-	2	4	<1		6	<1
Benzo(e)pyren	850	-	-	-	-	-	-	-
Benzo(a)anthracen	370	-	-	-	-	-	-	-
Indeno(1,2,3-cd)pyren	350	-	-	-	-	-	-	-
Hexachlorbenzol	976	-	1	-	-	-	1	<1
Zersetzungsprodukte		G[µg]					ΣG[µg]	
Pentachlorbenzol		-	1	-	-	-	1	
1,2,4,5-Tetrachlorbenzol		-	1,5	-	-	-	1,5	
1,2,3,4-Tetrachlorbenzol		-	-	-	-	-	-	
1,3,4-Trichlorbenzol		-	-	-	-	-	-	
Biphenyl		-	<1	-	-	-	<1	
Naphthalin		-	28	19	<1	-	47	

E = eingesetzte Menge pro 30 g HOK
G = auf XAD-4 gemessene Schadstoffmenge
WR = integrale Wiederfindungsrate

Um die Parameterliste zu vervollständigen ist daher zusätzlich ein Versuch durchgeführt worden, bei dem eine mit PAKs und HCB dotierte HOK-Probe in der Desorptionsapparatur mit einem Volumenstrom von 50 $l_N \cdot h^{-1}$ (anstatt bisher 350 $l_N \cdot h^{-1}$) desorbiert wurde. Dies entspricht einer Leerohrgeschwindigkeit von 0,7 cm/s und ist mit der in der Pyrolyseapparatur verwendeten identisch. Die in Tabelle 51 gezeigten Ergebnisse sind nun mit den zuvor erzielten vergleichbar (Tabelle 42). Beim damaligen Versuch lagen die Desorptionsraten von Phenanthren, Fluoranthen und Pyren ebenfalls zwischen <1 und 1,5 %.

-Temperaturmessung und Abgasanalytik

Bei den Desorptionsversuchen erfolgte eine simultane Erfassung der Gaskonzentrationen von CO, CO_2 und O_2. Zusätzlich wurde die Temperatur in der Koksschüttung kontinuierlich gemessen. In Abbildung 62 ist der zeitliche Verlauf der Temperatur sowie der CO-Emission bei den Desorptionsversuchen 1-4 aufgeführt. Unter pyrolytischen Bedingungen wurde abgasseitig ausschließlich die CO-Emission gemessen. Die Werte für CO_2 und O_2 lagen an der Bestimmungsgrenze (apparativ). Abbildung 63 zeigt die Verhältnisse während der Desorption mit Rauchgassimulat (Versuche 5 und 6) einer Zusammensetzung von 11 Vol.% O_2, 12 Vol.% CO_2, 25 Vol.% H_2O und Rest N_2 (Bezugstemperatur = 100°C). Die Anfangswerte, die nach Kondensation des Wasserdampfes (Taupunkttemperatur 2°C) im Abgas gemessen wurden, entsprachen 16 Vol.% CO_2, 14,6 Vol.% O_2 und Rest N_2. Betrachtet man den Temperaturverlauf, so wird dieser in der Aufheizphase durch die Ofenheizung diktiert. Nach Selbstentzündung des HOK-Bettes bei ca. 330°C steigt die Temperatur steil an. Nach wenigen Minuten wurden Temperaturen > 700°C gemessen. Infolge der Oxidation des HOK nimmt der O_2-Gehalt rapide ab.

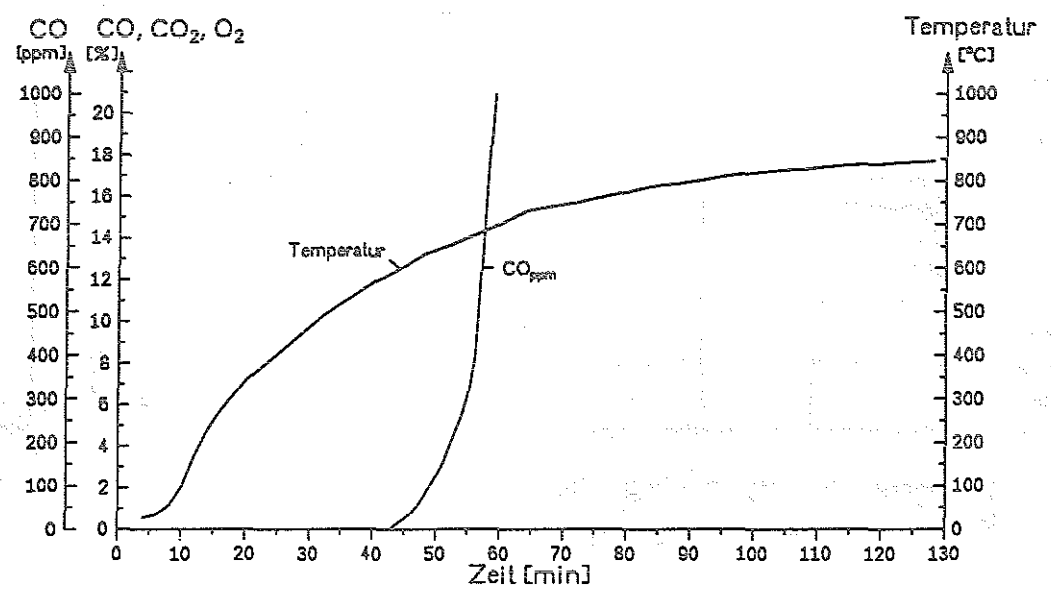


Abbildung 62: Temperaturverlauf und CO-Bildung während der Desorption mit N_2

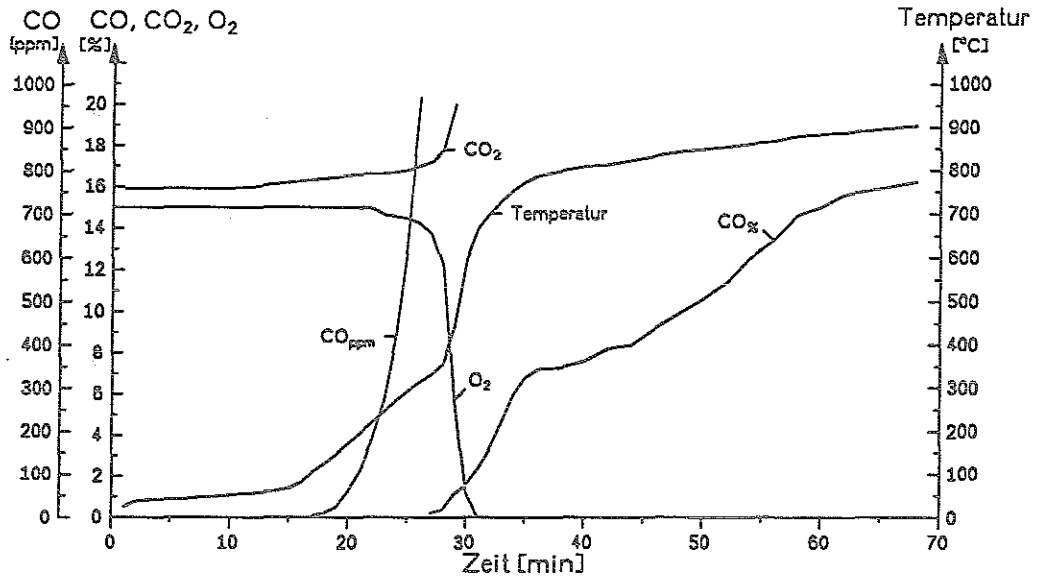
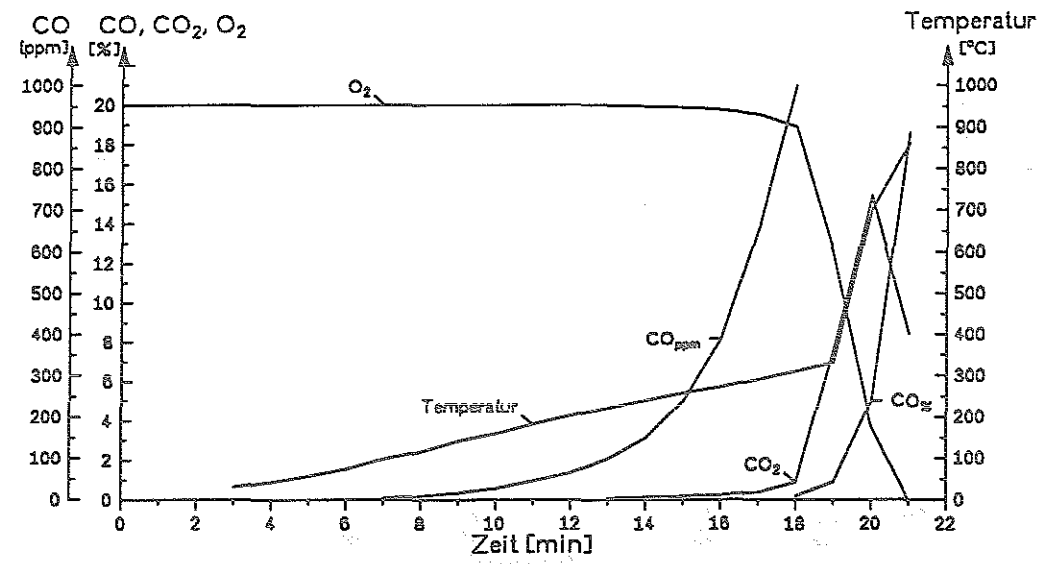


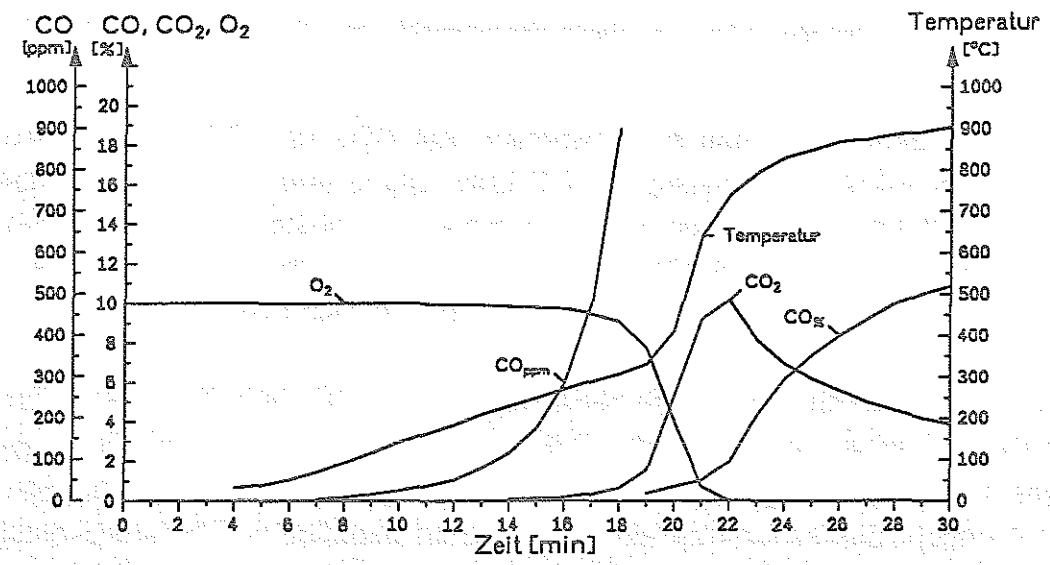
Abbildung 63: Temperaturverlauf und Abgaszusammensetzung während der Desorption mit Rauchgas

Parallel dazu beobachtet man ein Anwachsen der CO_2- und CO-Emission. Zu beachten ist der frühzeitige Anstieg der CO-Entwicklung (Meßbereich ppm), der bei 100°C beginnt und im weiteren Verlauf exponentiell ansteigt. Vor Erreichen der Selbstentzündung wird der Meßbereich von 1000 ppm überschritten. Diese Beobachtung stimmt überein mit Befunden aus der technischen Praxis /117/.

Aufgrund der starken Temperaturabhängigkeit der CO-Emission dient dort die "Delta-CO-Überwachung", d. h. die Differenzmessung der CO-Gehalte zwischen Reingas und Rohgas des Adsorbers, als Instrument zur Überwachung von Betriebsstörungen, das schon früh ein im Entstehen begriffenes Glimmnest detektiert /117/. Nach Bratzler /118/ ist die Selbstentzündungstemperatur keine Stoffkonstante. Es gibt keine absolute Zündtemperatur, sondern höchstens eine relative, die von den jeweiligen Versuchsparametern abhängt. Unter Rauchgasatmosphäre liegt die Selbstentzündungstemperatur von HOK oberhalb 300°C. Bei frischem HOK liegt sie an Luft bei 200 - 220°C /119/.

Zusätzlich wurden Messungen durchgeführt, deren Ergebnisse in der Abbildung 64 dargestellt sind. Dazu wurden im Desorptionsreaktor 30 g HOK (unbeladen) vorgelegt und unter Aufheizen Trägergas unterschiedlicher Gaszusammensetzung (O_2-Anteil 20, 10 und 5 % , Rest N_2) mit einer Anströmgeschwindigkeit von 0,05 m/s durch das HOK-Bett geleitet. Aus der Abbildung 64 ist zu entnehmen, daß mit steigendem Sauerstoffangebot zunehmend oxidative Bedingungen im HOK-Bett erzeugt werden. Dies äußert sich durch steigende CO- und CO_2-Emissionen. Umgekehrt ist mit sinkendem O_2-Gehalt eine geringe zeitliche Verzögerung bei gleicher Zündtemperatur zu beobachten.





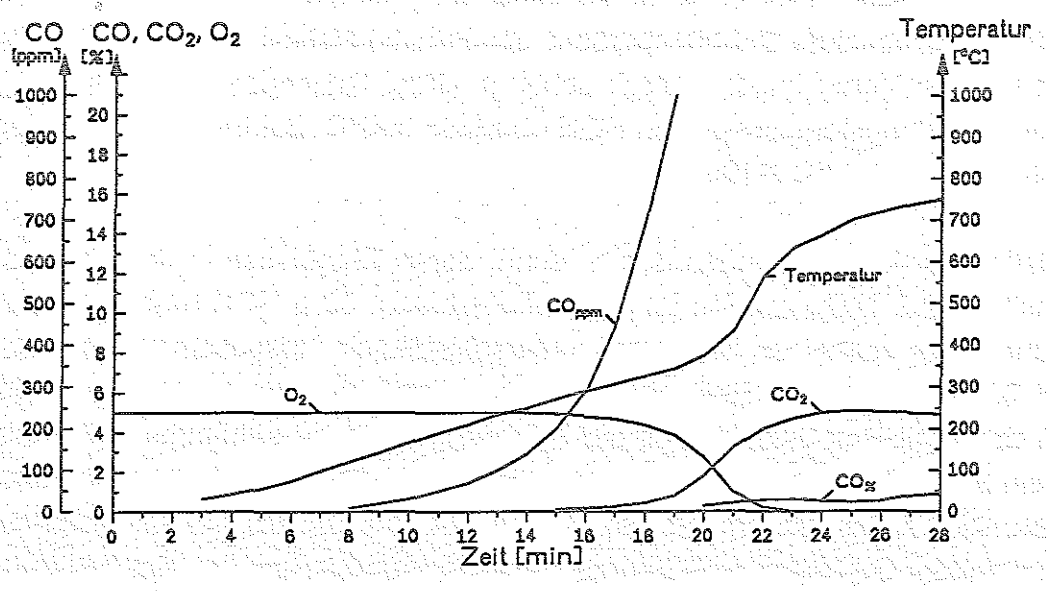


Abbildung 64: Temperaturverlauf und Abgaszusammensetzung nach Aufheizen von HOK mit synthetischer Luft (20, 10 und 5 % O_2, Rest N_2)

5.4.3 Literaturübersicht zu Bildungs- und Zerstörungsmechanismen von PCDDs und PCDFs

5.4.3.1 Bildung von PCDDs und PCDFs durch chemische Reaktionen

PCDDs und PCDFs können durch Kondensations-, Chlorierungs- und durch Zyklisierungsreaktionen aus chlororganischen Vorläuferverbindungen, sogenannten Prädioxinen und Präfuranen, gebildet werden /120-125 /. Nach der klassischen Bildungsweise entstehen PCDDs durch Kondensation von Chlorphenolen bzw. Chlorphenolaten bei 200 - 300°C in Gegenwart von Katalysatoren. Unter der katalytischen Wirkung von Metallchloriden werden durch Chlorierung von nicht- oder einfachchlorierten Dioxinen bzw. Furanen höherchlorierte PCDDs/PCDFs gebildet.

Bei den intramolekularen Ringschlußreaktionen unterscheidet man pyrolytische und photolytische Verfahren. Durch Pyrolyse von polychlorierten Biphenylen (PCBs), Diphenylethern (PCDPEs) und Phenolen (PCPs) entstehen PCDFs bei 550 - 650°C mit Ausbeuten von unter einem Prozent. Die Pyrolyse von chlorierten Benzolen liefert sowohl PCDFs als auch PCDDs. Durch Photolyse von PCDPEs, PCBs und polychlorierten Benzolen entstehen PCDFs. Durch Bestrahlung von Octachlordibenzofuran bzw. -dioxin werden unter Dechlorierung die niederchlorierten PCDFs und PCDDs gebildet.

5.4.3.2 Bildung von PCDDs/PCDFs bei der Müllverbrennung

Für die Bildung von PCDDs/PCDFs bei der Müllverbrennung werden folgende Möglichkeiten diskutiert:

Im Müll vorhandene Dioxine und Furane (ca. 50 - 100 µg TE/t Müll) werden nicht vollständig zerstört. Aus zahlreichen Messungen geht jedoch hervor, daß die Abgase nach Austritt aus dem Feuerungsraum nur sehr geringe Dioxinkonzentrationen aufweisen, d. h. die eingebrachten Dioxine werden weitgehend zerstört. Während der Abkühlung der Rauchgase, bevorzugt im Temperaturbereich unterhalb 400°C, werden am Kesselende, nach dem Elektrofilter, höhere Dioxin- und Furankonzentrationen als unmittelbar hinter der Feuerung gemessen. Viele Autoren sind sich einig, daß diese Neubildung im wesentlichen auf zwei Mechanismen zurückzuführen ist /126-129/:

- Bildung aus Vorläufersubstanzen (PCBs, PCDPEs, PCPs, chlorierte Benzole) in der Gasphase und durch heterogene Reaktionen an der Oberfläche von Flugaschepartikeln;

- De-novo-Synthese, d. h. Neubildung bei etwa 300°C aus in den Filterstäuben vorhandenem Kohlenstoff bzw. organischen Kohlenstoffverbindungen in Anwesenheit von anorganischem Chlorid und der katalytischen Wirkung von Metallen (z. B. Cu, Fe).

5.4.3.3 Thermische Untersuchungen an Flugasche

Wie aus zahlreichen thermischen Untersuchungen an Flugaschen hervorgeht, ist die De-novo-Synthese von einer gleichzeitig stattfindenden Zerstörung der PCDFs und PCDDs überlagert. Vogg und Mitarbeiter /130/ zeigten, daß die optimale Bildungstemperatur bei etwa 300°C liegt. Bei höheren Temperaturen (500 - 600°C) findet ein Abbau durch Dechlorierung statt. Untersuchungen von Hagenmaier et al. /131/ zeigten, daß unter Sauerstoffmangel im Temperaturbereich von 250 - 400°C eine weitgehende Zersetzung der PCDDs und PCDFs stattfindet. Dagegen wurde unter "Sauerstoffüberschuß" eine Zunahme des PCDD/PCDF-Gehaltes beobachtet.

Der Mechanismus, der bei der De-novo-Synthese zugrunde gelegt wird, ist die intermediäre Bildung von Chlor aus HCl und Sauerstoff in Anwesenheit von Kupferchlorid gemäß der "Deacon-Reaktion" (Gleichung 14), welches dann zur Bildung von chlororganischen Verbindungen und damit zur Dioxinbildung führt:

$$\begin{array}{lllll} CuCl_2 & + \; 1/2\,O_2 & \rightarrow & CuO & + \; Cl_2 \\ CuO & + \; 2\,HCl & \rightarrow & CuCl_2 & + \; H_2O \\ \hline 2\,HCl & + \; 1/2\,O_2 & \leftrightarrow & H_2O & + \; Cl_2 \end{array} \qquad (14)$$

Diese Hypothese wird dadurch gestüzt, daß in Abwesenheit von Sauerstoff die Chlorbildung und damit die De-novo-Synthese von PCDDs/PCDFs nicht stattfindet.

Neuere Untersuchungen von Schwarz /132/ zeigen, daß bei der thermischen Behandlung von Flugasche (PCDD/PCDF-frei) ein zweites Bildungsmaximum bei 470°C auftritt. In seinen Untersuchungen beschränkt er sich nicht auf die Analyse der tetra- bis octachlorierten PCDDs/PCDFs. Er zeigt, daß unter der katalytischen Wirkung von Flugasche-Inhaltsstoffen (Kohlenstoff, Kupfer, Halogenide) auch niederchlorierte Dioxine/Furane sowie andere polychlorierte Verbindungen (Chlorbenzole, Chlornaphthaline, Chlorbenzofurane, Chlorbenzothiophene usw.) gebildet werden. Das zweite Bildungsmaximum wird im wesentlichen durch den Konzentrationsanstieg der niedrigchlorierten PCDDs/PCDFs verursacht. Bei Temperaturen > 550°C beobachtet er bei allen Substanzklassen eine fast vollständige Zerstörung. Nach den Vorstellungen von Schwarz und Stieglitz /133/ ist die Dioxinbildung nicht auf die intermediäre Bildung von elementarem Chlor zurückzuführen, sondern Dioxine und

andere polychlorierte Verbindungen fallen als Nebenprodukte der katalytischen Kohlenstoffoxidation an. Als Beweis wird eine Hypothese von Griffin /134/ angeführt, die zu erklären versucht, daß bei der Kohleverbrennung keine PCDDs und PCDFs gefunden werden. Aufgrund des hohen Schwefelgehaltes der Kohle nimmt Griffin an, daß Chlor mit SO_2 reagiert und für die De-novo-Synthese nicht mehr zur Verfügung steht (Gleichung 15):

$$Cl_2 + SO_2 + H_2O \rightarrow SO_3 + 2\,HCl \qquad (15)$$

Bei Untersuchungen von Stieglitz und Vogg /135/ ist jedoch kein Zusammenhang zwischen dem SO_2-Gehalt der Gasphase und der Dioxinbildung festgestellt worden. Es wird vermutet, daß bei der Kohleverbrennung keine PCDDs und PCDFs gebildet werden, weil Kupfersalze als Katalysatoren fehlen.

Gullet et al. /70/ zeigten ebenfalls, daß SO_2 keinen Einfluß auf die Dioxinbildung hat. Die nach Gleichung 15 ablaufende Reaktion ist erst ab Temperaturen > 800°C zu beobachten. Beim Aktivitätsvergleich zwischen CuO und $CuSO_4$ stellte er jedoch fest, daß letzteres ein geringeres Potential für die Bildung von Dioxinen besitzt. Gullet vermutet, daß SO_2 den Kupferkatalysator nach Gleichung 16 desaktiviert.

$$CuO + SO_2 + 1/2\,O_2 \leftrightarrow CuSO_4 \qquad (16)$$

Aus den geschilderten Erkenntnissen wird deutlich, daß der Mechanismus der Dioxinbildung an Flugstäuben noch nicht völlig geklärt ist. Nach Hagenmaier kann die Bildung von PCDDs/PCDFs in Gegenwart von Sauerstoff als ein dualistisches Prinzip von De-novo-Synthese und katalytischer PCDD/PCDF-Zerstörung verstanden werden. In inerter Atmosphäre findet jedoch ausschließlich eine katalytische Zersetzung bei Temperaturen > 300°C statt. Der in diesem Falle zugrunde liegende Abbaumechanismus ist eine Dechlorierung/Hydrogenierung. So wird Octachlordibenzodioxin, welches in der Gasphase bis ca. 800°C stabil ist, in Gegenwart von Flugasche bereits bei 300°C zu niederchlorierten PCDDs abgebaut. Diese katalytische Niedertemperatur-Zerstörung an Filterstäuben ist nicht auf PCDDs und PCDFs beschränkt, sondern gilt auch für andere Chloraromaten (PCBs, PCPs, Chlorbenzole u. ä.) /137/.

Die katalytische Niedertemperatur-Behandlung an Filterstäuben zur Dioxinreduzierung wird heute bereits großtechnisch durchgeführt /138/. In Laboruntersuchungen ist dieses Verfahren auch zur Dekontamination von PCDD- und PCDF-beladenen Aktivkoksrückständen erprobt worden. Unter Zugabe von ca. 20 % Elektrofilterstaub erfolgte nach 90-minütiger Behandlung bei 380°C in einer geschlossenen Ampulle ein vollständiger Abbau. Die in /139/ veröffentlichten Ergebnisse sind in Tabelle 52 dargestellt.

Tabelle 52: Laboruntersuchungen mit Sorptionsmittel auf Aktivkoksbasis /139/

Probe	1	2	3	4
Temperatur	RT	350°C	350°C	380°C
Testbedingungen	unbehandelt	45 min offene Ampulle	90 min geschlossene Ampulle	90 min geschlossene Ampulle
PCDD	260,4	63,6	2,6	n.n.
PCDF	2088,0	126,0	7,9	n.n.
TE-NATO-CCMS[1)]	31,7	7,3	0,3	n.n.
TE-BGA[2)]	33,8	7,0	0,3	n.n.

[1)] Toxizitätsäquivalente, berechnet nach einer internationalen Norm
[2)] Toxizitätsäquivalente, berechnet nach Bundesgesundheitsamt
Angaben in $ng \cdot g^{-1}$ n.n. = nicht nachweisbar

5.4.3.4 Thermisches Verhalten von PCDDs und PCDFs

Bei den PCDDs und PCDFs handelt es sich um thermisch sehr stabile Substanzen. Aus Laboruntersuchungen ist ein Zusammenhang zwischen dem Zerstörungswirkungsgrad, der Verweilzeit und der Temperatur abgeleitet worden /140,141/. Zur vollständigen Zerstörung von Dioxinen und Furanen sind Temperaturen > 1000°C bei Verweilzeiten > 1 s erforderlich.

Bei thermischen Untersuchungen in Inertgasatmosphäre stellte Rordorf /141/ fest, daß die Zerfallsraten bei einer bestimmten Temperatur mit steigendem Chlorierungsgrad zunehmen. Diese Beobachtung führt er auf den unimolekularen Zerfall der Dioxine zurück. In Gegenwart von Sauerstoff ist ein Anstieg der Zerfallskonstanten mit steigendem Sauerstoffgehalt zu verzeichnen. Es findet eine oxidative Zerstörung der PCDDs statt, die nach bimolekularen Radikalreaktionen abläuft und demnach geringere Aktivierungsenergien erfordert.

Neuere Untersuchungen von Rordorf /142/ zeigen, daß durch Pyrolyse auch niederchlorierte Dioxine und Furane gebildet werden. Zur Bestimmung der Zerfallskomponenten wurde ein Heliumstrom mit konstanter Schadstoffkonzentration durch einen Pyrolyseofen in das Interface eines Massenspektrometers geleitet. Der Ofen wurde mit 25°C/min von 100 auf 1200°C aufgeheizt. Bei der Pyrolyse von 2,4,8-Trichlordibenzofuran wurden als Zerfallskomponenten Dichlordibenzofurane (5 %), Monochlordibenzofurane (1 %) und Dibenzofurane (0,4 %) gefunden. Bei 1,2,3,4-Tetrachlordibenzofuran konnten 0,2 % trichlorierte Dioxine identifiziert werden.

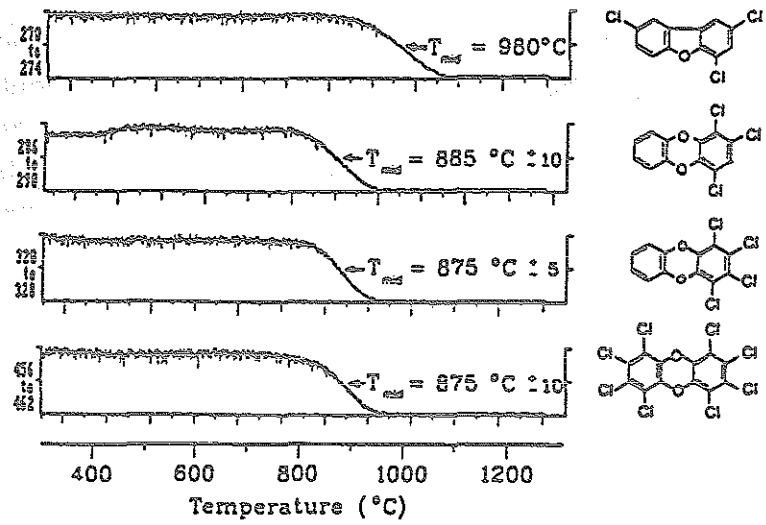


Abbildung 65: Experimentell bestimmte Zerfallskurven von 2,4,8-TriCDF, 1,2,4-TriCDD, 1,2,3,4-TetraCDD und OctaCDD (Verweilzeit = 0,2 s) /142/

Bei Octachlordibenzodioxin und 1,2,4-Trichlordibenzodioxin ist keine Dechlorierung feststellbar. Bei der Analyse wurden die im Massenbereich m/z 50 - 300 beobachteten Zerfallsprodukte nicht charakterisiert.

Abbildung 65 zeigt die Zerfallskurven von 2,4,8-Trichlordibenzofuran, 1,2,4-Trichlordibenzodioxin, 1,2,3,4-Tetrachlordibenzodioxin und Octachlordibenzodioxin. Aufgeführt sind auch die Zerfallstemperaturen T_{mid}, bei der die Eingangskonzentration auf die Hälfte abgenommen hat. Im Vergleich zu den Dioxinen hat 2,4,8-Trichlordibenzofuran eine um ca. 100°C höhere Zerfallstemperatur. Die höhere Stabilität des Furans ist aufgrund der einfachen Etherbindung zu erklären. Bedingt durch die höhere Stabilität können auch andere Reaktionswege, wie z. B. die Dechlorierung (anstatt homolytischer Spaltung der aromatischen Etherbindung), durchlaufen werden. Dies erklärt das vermehrte Auftreten von Zersetzungsprodukten bei 2,4,8-Trichlordibenzofuran.

5.4.4 Zusammensetzung von HOK-Proben

Aus der Literatur ist bekannt, daß Metalle bzw. Metallverbindungen (insbesondere Cu(II)-Verbindungen) eine katalytische Wirkung sowohl bei der Dioxinbildung als auch bei der Dioxinzerstörung besitzen. Um diesen Einfluß bei den folgenden Untersuchungen zu berücksichtigen, sind HOK-Proben unterschiedlicher Herkunft auf deren Elementzusammensetzung untersucht worden. Dazu wurden die Proben verascht und nach anschließendem HNO_3/HF-Druckaufschluß erfolgte die Analyse mit AES-ICP. Die Ergebnisse sind in Tabelle 53 aufgeführt. Die mit HOK_{A-C} bezeichneten Proben stammen aus der Rauchgasreinigung verschiedener MVA's.

Im Vergleich zum Referenzkoks besitzen diese bis zu vierfach höhere Konzentrationen an Natrium, Kalium, Titan und Schwefel. Bei Chrom und Zink sind die Elementgehalte deutlich höher (Faktor 10^2 - 10^3); ansonsten ist die Elementzusammensetzung der verschiedenen Proben im Rahmen der Schwankungsbreite annähernd konstant. Durch die Veraschung (850°C) können Minderbefunde bei flüchtigen Substanzen wie z. B. Quecksilber und Schwefel (als SO_2) auftreten. Dies belegen zusätzliche Untersuchungen /143/ zur Bestimmung des Quecksilbergehaltes; die in Klammern aufgeführten Angaben wurden nach Salpetersäureaufschluß an unveraschten HOK-Proben erhalten.

Tabelle 53: Zusammensetzung der HOK-Proben unterschiedlicher Herkunft

Probe (Herkunft)	HOK (Referenz)	HOK_A (MVA-A)	HOK_B (MVA-B)	HOK_C (MVA-C)
Wassergehalt	0,3 %	17,4 %	3,9 %	4,1 %
Aschegehalt	9,3 %	10,7 %	9,5 %	10,3 %
ICP-Analyse	in $mg \cdot kg^{-1}$ Trockengewicht			
Natrium	273	868	637	1074
Kalium	180	789	731	643
Magnesium	5377	7443	6415	7089
Kalzium	24562	14753	16290	18695
Barium	193	179	196	230
Aluminium	3431	1164	959	1840
Blei	< 3	18	< 3	< 3
Arsen	< 3	< 3	< 3	< 3
Titan	381	1242	1741	1880
Vanadium	< 2	< 2	9	< 2
Chrom	< 1	10	1187	66
Mangan	475	322	325	235
Eisen	17233	14519	11522	9464
Kobalt	< 3	< 3	< 3	< 3
Nickel	11	15	6	25
Kupfer	45	39	55	44
Zink	5	451	638	375
Cadmium	1	< 1	< 1	< 1
Quecksilber	< 3	(23) < 3	(59) < 3	(14) < 3
Schwefel	5264	16281	10042	10998

Neuere Untersuchungen von Stieglitz /135/ zeigen, daß ebenso Eisen [als Fe(III)] eine katalytische Wirkung beigemessen werden kann. Aus Laborbefunden geht hervor, daß Fe(III) gegenüber Cu(II) eine um ca. 25-fach niedrigere katalytische Aktivität besitzt. Da aber der Eisengehalt in Flugaschen wesentlich größer als der des Kupfers ist, muß dem Eisen eine größere Beachtung geschenkt werden. Nach /132, 135/ liegen die Kupfergehalte in Flugstäuben zwischen 0,11 und 1,06 %, die von Eisen zwischen 3 und 17,2 %. In den HOK-Proben sind die Eisengehalte mit 0,9 - 1,7 % annähernd vergleichbar; die Kupfergehalte mit durchschnittlich 0,005 % liegen jedoch deutlich unter denen der Flugstäube.

5.4.5 Desorptionsversuche mit 2,4,8-TriCDF- und 1,2,3,4-TetraCDD-dotierten HOK-Proben

5.4.5.1 Allgemeines

Bei den Desorptionsversuchen konnten neben den eingesetzten Modellsubstanzen 2,4,8-TriCDF und 1,2,3,4-TetraCDD auch deren dechlorierte Zersetzungsprodukte massenspektrometrisch identifiziert werden: Tri-CDDs, Di-CDDs, Mono-CDD, Dibenzodioxin, Di-CDFs, Mono-CDF, Dibenzofuran.

Höherchlorierte PCDDs/PCDFs, die nur mit deutlich geringeren Ausbeuten entstanden sein könnten, waren bei der verfügbaren Meßempfindlichkeit des GC/ITD-Systems nicht nachweisbar.

Auch Rordorf /142/ beobachtete bereits die Entstehung einiger der genannten Produkte bei der Pyrolyse der gleichen Ausgangssubstanzen unter anderen experimentellen Bedingungen (s. Abschnitt 5.4.3.4), erwähnt jedoch keine Abbauprodukte des 1,2,3,4-Tetra-CDD mit weniger als 3 Cl-Atomen.

Die Quantifizierung von 2,4,8-TriCDF und 1,2,3,4-TetraCDD erfolgte massenspektrometrisch mit Hexachlorbenzol als internem Standard. Für die quantitative Bestimmung der Zersetzungsprodukte wurden Eichungen mit verfügbaren isomeren PCDDs und PCDFs zugrunde gelegt. Dabei wurde angenommen, daß innerhalb eines Chlorierungsgrades die Isomeren ähnliches Signalverhalten besitzen. Als Standardverbindungen wurden 2-MonoCDF, 2,4-DiCDF, 1-MonoCDD, 2,3-DiCDD und 1,2,3-TriCDD verwendet.

5.4.5.2 Untersuchungen mit der Pyrolyseapparatur

Zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Desorptionscharakteristik wurden HOK-Proben bei verschiedenen Temperaturen zwischen 300 und 900°C isotherm pyrolysiert. Die Versuchsdauer betrug 20 Minuten bei einem Volumenstrom von 133 $ml \cdot min^{-1}$. HOK wurde zuvor dynamisch bei 100°C mit 2,4,8-TriCDF und 1,2,3,4-TetraCDD beladen. Aus der in Tabelle 54 gezeigten Ergebnisse ist ersichtlich, daß nur ein Bruchteil (0,1 %) des flüchtigeren 2,4,8-TriCDF bei Temperaturen > 500°C desorbiert wird. Im Desorbat, d. h. in der Kühlfalle, konnten keine Zersetzungsprodukte identifiziert werden.

Die pyrolysierten HOK-Proben wurden anschließend mit Toluol im Soxhlet extrahiert. Eine Zusammenstellung der Ergebnisse zeigt Tabelle 55. Die Extraktion einer nicht pyrolysierten Probe ergab WR von 88 % 2,4,8-TriCDF bzw. 92 % 1,2,3,4-TetraCDD. Neben den eingesetzten Substanzen sind in der unteren Hälfte von Tabelle 55 die bei der Pyrolyse gebildeten Zersetzungsprodukte und deren Ausbeuten aufgeführt. Es sind niedrig- und vollständig dechlorierte Dioxine und Furane, die durch Dechlorierung der Einsatzsubstanzen entstanden sind.

In Abbildung 66 ist der Zusammenhang zwischen der Wiederfindung an eingesetzten Substanzen in Abhängigkeit von der Temperatur graphisch dargestellt. Man erkennt, daß mit steigender Temperatur die Wiederfindungsraten exponentiell abnehmen. Bei den PAKs wurde ein gleichsinniges Verhalten beobachtet, welches auf ein temperaturabhängiges Adsorptionsverhalten einerseits und/oder durch chemische Veränderungen (Aufbau- oder Abbaureaktionen) andererseits erklärbar ist.

Tabelle 54: Pyrolyseversuche von mit 2,4,8-TriCDF und 1,2,3,4-TetraCDD dotiertem HOK unter Variation der Temperatur

Desorptionstemperatur		300°C	400°C	500°C	600°C	700°C	900°C
Eingesetzte Substanzen	E [µg]	G [µg]					
2,4,8-TriCDF	180	-	-	0,17	0,07	0,18	0,19
1,2,3,4-TetraCDD	110	-	-	-	-	-	-

E = eingesetzte Menge pro 7g HOK
G = nach Desorption in der Kühlfalle gemessene Schadstoffmenge

Tabelle 55: Extraktionsversuche an pyrolysierten HOK-Proben

Desorptionstemperatur		300°C	400°C	500°C	600°C	700°C	900°C
Eingesetzte Substanzen	E [µg]	G [µg]					
2,4,8-TriCDF	180,4	104,7	42,1	33,6	8,4	0,4	-
1,2,3,4-TetraCDD	110,1	58,2	19,5	18,7	0,5	-	-
Zersetzungsprodukte		G [µg]					
Σ Dichlordibenzofurane		0,4	3,0	3,8	2,9	-	-
Monochlordibenzofuran		-	0,3	0,4	0,3	-	-
Dibenzofuran		-	1,3	1,0	0,6	-	-
Σ Trichlordibenzodioxine		2,6	3,5	5,3	1,7	-	-
Σ Dichlordibenzodioxine		0,2	1,0	1,7	1,3	-	-
Monochlordibenzodioxin		-	3,1	0,3	0,3	-	-
Dibenzodioxin		-	0,4	0,3	0,2	-	-

E = eingesetzte Menge pro 7g HOK
G = nach Extraktion gemessene Schadstoffmenge

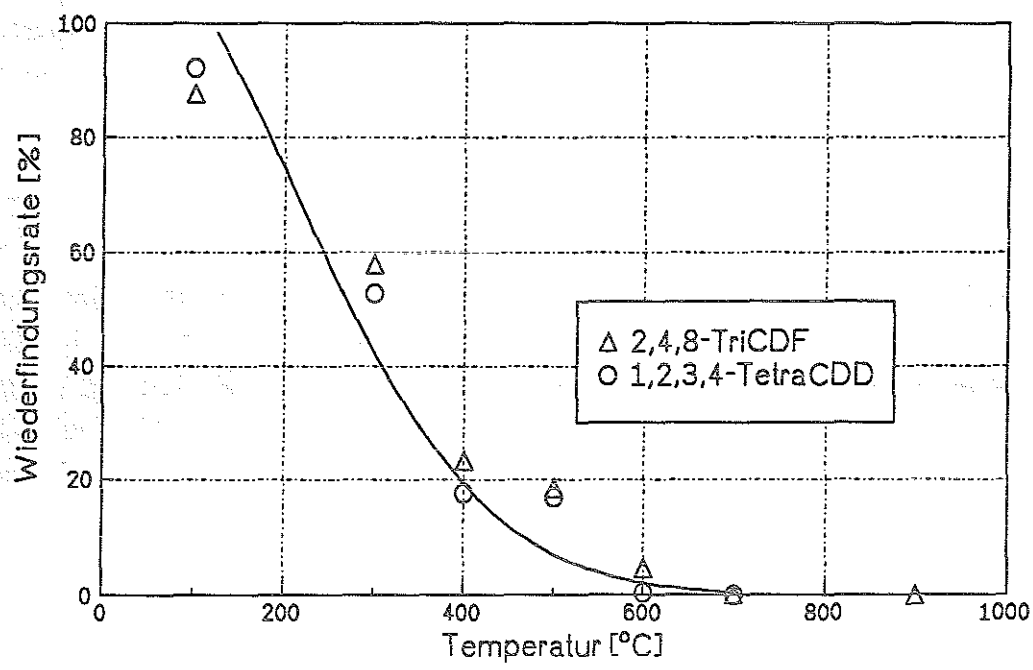


Abbildung 66: Abhängigkeit der Wiederfindungsraten von der Temperatur

Die in diesem Abschnitt gezeigten Ergebnisse deuten darauf hin, daß die gemessenen Wiederfindungsraten im wesentlichen auf eine Zersetzung der eingesetzten Schadstoffe zurückzuführen sind. Mit den in Tabelle 55 genannten Zersetzungsprodukten ist jedoch keine Bilanzierung durchführbar, weil mit Sicherheit weitere Zersetzungsprodukte entstehen, die entweder, wie bei den PAKs beobachtet, in nicht extrahierbarer Form auf dem Koks verbleiben, oder analytisch nicht erfaßt werden. Bereits bei Temperaturen von 300°C können im HOK-Rückstand tri- und dichlorierte Dioxine und dichlorierte Furane nachgewiesen werden. Der deutlich höhere Anteil an Dioxinen ist aufgrund deren geringerer Stabilität zu erklären. Dieses Verhalten setzt sich auch bei höheren Temperaturen fort. Erst ab 400°C treten vermehrt niedrigchlorierte Furane in Erscheinung. Bei 500°C werden beispielsweise 8,2 % Dioxine (bezogen auf die eingesetzte Stoffmenge an 1,2,3,4-TetraCDD) und nur 3,6 % Furane durch Zersetzung gebildet. Im Zusammenhang mit der thermischen Behandlung von Flugaschen wird dieses Verhalten auch von anderen Autoren /66/ bestätigt.

Die Pyrolyseversuche zeigen, daß unter den gewählten Bedingungen weder eingesetztes 2,4,8-TriCDF(< 0,1% WR) und 1,2,3,4-TetraCDD noch deren Zersetzungsprodukte, die im HOK-Rückstand identifiziert werden konnten, freigesetzt werden.

Bei den PCDDs/PCDFs handelt es sich eigentlich um thermisch sehr stabile Substanzen, die erst bei hohen Temperaturen und entsprechender Verweilzeit zerstörbar sind. Ein wichtiges Ergebnis der eigenen Untersuchungen ist, daß unter dem katalytischen Einfluß von HOK (s. 5.4.4) das eingesetzte Dioxin und Furan bereits bei deutlich niedrigeren Temperaturen zu niederchlorierten, d. h. toxikologisch nicht relevanten PCDDs und PCDFs und auch zu den vollständig dechlorierten Grundkörpern umgewandelt wird.

Untersuchungen von Rordorf /142/ (s. 5.4.3.4) zeigen, daß speziell 2,4,8-TriCDF und 1,2,3,4-TetraCDD in der Gasphase bis 850°C stabil sind. Der Abbau dieser Substanzen ist nicht nur von der Temperatur, sondern auch von der Verweilzeit abhängig. Es kann angenommen werden, daß längere Verweilzeiten bei Temperaturen > 400°C eine nahezu vollständige Zersetzung bewirken. Der Einfluß der Verweilzeit ist in dieser Arbeit nicht näher untersucht worden. Isotherme Versuche in der Desorptionsapparatur mit insgesamt 1 h Verweilzeit werden in Abschnitt 5.4.5.3 beschrieben.

5.4.5.3 Untersuchungen mit der Desorptionsapparatur

Tabelle 56 gibt einen Überblick der durchgeführten Desorptionsversuche an mit 2,4,8-TriCDF und 1,2,3,4-TetraCDD beladenen HOK-Proben. Es ist der Einfluß der Beladungstemperatur, der Schadstoffkonzentration und der Trägergaszusammensetzung auf die Desorptionscharakteristik untersucht worden. Weiterhin wurden erstmals isotherme Desorptionsversuche (Versuche 7 - 10) durchgeführt, die in der Versuchsmethodik mit denen im vorangegangenen Abschnitt 5.4.5.2 beschriebenen vergleichbar sind. Die Desorptionsprodukte wurden in festgelegten Temperaturintervallen auf XAD-4 gesammelt, wobei pro Versuch fünf XAD-4-Proben anfielen, die getrennt aufgearbeitet wurden. In Versuch 6 kamen nur zwei Schadstoffallen zum Einsatz, die zusätzlich auf 120°C thermostatisiert wurden, um ein Auskondensieren des Wassers zu vermeiden.

Tabelle 57 zeigt die Ergebnisse von Versuch 1. Es werden Spuren der eingesetzten Schadstoffe sowie gebildeter Zersetzungsprodukte im Temperaturbereich von 300 - 500°C desorbiert. Die Konzentrationen der nachgewiesenen Zersetzungsprodukte, die aus niederchlorierten PCDDs und PCDFs bestehen, liegen in der Nähe der Bestimmungsgrenze. Nach Versuchsende wurde der desorbierte Koks mit Toluol im Soxhlet extrahiert. Aus der Analyse geht eine vollständige Zerstörung der Schadstoffe hervor; unter den gewählten Bedingungen (Temperaturmaximum = 850°C) ist dies kein unerwartetes Ergebnis.

Tabelle 56: Untersuchungsprogramm

Versuch Nr.	Beladungs-temperatur [°C]	2,4,8-TriCDF [µg]	1,2,3,4-TetraCDD [µg]	Desorptions-temperatur [°C]	Desorption mit
1	100	77,3	94,4	120 - 850	N_2
2	150	77,3	94,4	120 - 850	N_2
3	100 1)	77,3	94,4	120 - 850	N_2
4	100	773,4	472,0	120 -850	N_2
5	100	773,4	472,0	120 - 850	N_2/O_2(9:1)
6	100	773,4	472,0	120 - 850	Rauchgas 2)
7	100	773,4	472,0	250	N_2
8	100	773,4	472,0	350	N_2
9	100	773,4	472,0	450	N_2
10	100	773,4	472,0	550	N_2

1) nicht homogenisiert, beladene Schicht oben
2) 11 Vol.% O_2, 12 Vol.% CO_2, 25 Vol.% H_2O, Rest N_2

Tabelle 57: Desorption von mit 2,4,8-TriCDF und 1,2,3,4-TetraCDD dotiertem HOK mit Stickstoff (100°C Beladungstemperatur, anschließend homogenisiert, Versuch 1)

Desorptionstemperatur		120-300°C	300 - 500°C	500-600°C	600-700°C	700-850°C	120 - 850°C	
Eingesetzte Substanzen	E [µg]	G [µg]					ΣG [µg]	WR [%]
2,4,8-TriCDF	77,3	-	0,18	0,06	-	-	0,24	0,3
1,2,3,4-TetraCDD	94,4	-	0,03	0,07	-	-	0,03	0,03
Zersetzungsprodukte		G[µg]					ΣG[µg]	
Σ Dichlordibenzofurane		-	0,04	-	-	-	0,04	
Monochlordibenzofuran		-	0,03	-	-	-	0,03	
Σ Trichlordibenzodioxine		-	0,01	-	-	-	0,01	
Σ Dichlordibenzodioxine		-	0,02	-	-	-	0,02	
Monochlordibenzodioxin		-	0,02	-	-	-	0,02	

E = eingesetzte Menge pro 30 g HOK
G = auf XAD-4 gemessene Schadstoffmenge
WR = integrale Wiederfindungsrate

Tabelle 58: Desorption von mit 2,4,8-TriCDF und 1,2,3,4-TetraCDD dotiertem HOK mit Stickstoff (150°C Beladungstemperatur, anschließend homogenisiert, Versuch 2)

Desorptionstemperatur		120-300°C	300 - 500°C	500-600°C	600-700°C	700-850°C	120 - 850°C	
Eingesetzte Substanzen	E [µg]	G [µg]					ΣG [µg]	WR [%]
2,4,8-TriCDF	77,3	-	0,13	0,05	0,04	-	0,22	0,28
1,2,3,4-TetraCDD	94,4	-	0,02	-	-	-	0,02	0,02
Zersetzungsprodukte		G[µg]					ΣG[µg]	
Σ Dichlordibenzofurane		-	0,03	-	-	-	0,03	
Monochlordibenzofuran		-	0,02	-	-	-	0,02	
Σ Trichlordibenzodioxine		-	0,01	-	-	-	0,01	
Σ Dichlordibenzodioxine		-	0,01	-	-	-	0,01	
Monochlordibenzodioxin		-	0,01	-	-	-	0,01	

E = eingesetzte Menge pro 30 g HOK
G = auf XAD-4 gemessene Schadstoffmenge
WR = integrale Wiederfindungsrate

Tabelle 59: Desorption von mit 2,4,8-TriCDF und 1,2,3,4-TetraCDD dotiertem HOK mit Stickstoff (100°C Beladungstemperatur, nicht homogenisiert, beladene Schicht oben, Versuch 3).

Desorptionstemperatur		120-300°C	300 - 500°C	500-600°C	600-700°C	700-850°C	120 - 850°C	
Eingesetzte Substanzen	E [µg]	G [µg]					ΣG [µg]	WR [%]
2,4,8-TriCDF	77,3	-	0,36	-	-	-	0,36	0,47
1,2,3,4-TetraCDD	94,4	-	0,10	-	-	-	0,10	0,1
Zersetzungsprodukte		G[µg]					ΣG[µg]	
Σ Dichlordibenzofurane		-	0,06	-	-	-	0,06	
Monochlordibenzofuran		-	0,05	-	-	-	0,05	
Σ Trichlordibenzodioxine		-	0,03	-	-	-	0,03	
Σ Dichlordibenzodioxine		-	0,04	-	-	-	0,04	
Monochlordibenzodioxin		-	0,03	-	-	-	0,03	

E = eingesetzte Menge pro 30 g HOK
G = auf XAD-4 gemessene Schadstoffmenge
WR = integrale Wiederfindungsrate

Die Ergebnisse von Versuch 2 sind in Tabelle 58 dargestellt. Die Beladungstemperatur hat offensichtlich keinen signifikanten Einfluß auf das Desorptionsverhalten, was aus dem Vergleich der Tabellen 57 und 58 hervorgeht. Legt man die beladene Schicht in den oberen Teil des Desorptionsreaktors (s. Beladungsprofile in Abschnitt 5.4.1.2), erhält man die in Tabelle 59 gezeigten Ergebnisse zu Versuch 3. Im Vergleich zu den Versuchen 1 und 2 steigen die Desorptionsraten nur geringfügig an. Wie bei den bisher beschriebenen Versuchen liegen auch diese deutlich unter 1 %.

Die bisherigen Untersuchungsergebnisse zeigen, daß bei der thermischen Behandlung PCDD- und PCDF-beladener HOK-Proben die Desorption von untergeordneter Bedeutung ist, wohingegen die katalytische Zerstörung dominiert. Aufgrund der physikalischen Eigenschaften (Siedepunkt, Dampfdruck) sind unter dem Einfluß der Desorption höhere Freisetzungsraten zu erwarten. Das belegen die Versuche an PAK-dotierten HOK-Proben (Abschnitt 5.4.2.2), in denen Substanzen mit vergleichbaren physikalischen Eigenschaften (z. B. Phenanthren, Fluoranthen, Pyren) deutlich höhere Desorptionsraten (bis 50 %) aufweisen.

Tabelle 60: Desorption von mit 2,4,8-TriCDF und 1,2,3,4-TetraCDD dotiertem HOK mit Stickstoff (100°C Beladungstemperatur, anschließend homogenisiert, Versuch 4)

Desorptionstemperatur		120-300°C	300 - 500°C	500-600°C	600-700°C	700-850°C	120 - 850°C	
Eingesetzte Substanzen	E [µg]	G [µg]					ΣG [µg]	WR [%]
2,4,8-TriCDF	773,4	0,36	5,17	0,46	0,41	-	6,40	0,83
1,2,3,4-TetraCDD	472,0	-	0,34	-	-	-	0,34	0,07
Zersetzungsprodukte		G[µg]					ΣG[µg]	
Σ Dichlordibenzofurane		-	0,5	-	-	-	0,5	
Monochlordibenzofuran		-	0,2	-	-	-	0,2	
Σ Trichlordibenzodioxine		-	0,1	-	-	-	0,1	
Σ Dichlordibenzodioxine		-	0,07	-	-	-	0,07	
Monochlordibenzodioxin		-	0,03	-	-	-	0,03	

E = eingesetzte Menge pro 30 g HOK
G = auf XAD-4 gemessene Schadstoffmenge
WR = integrale Wiederfindungsrate

Bei den Versuchen 4 bis 10, die im folgenden beschrieben werden (Tabellen 60 - 63), ist die Schadstoffkonzentration bis zum zehnfachen erhöht worden. Eine Schadstoffdotierung von beispielsweise 773 µg 2,4,8-TriCDF pro 30 g HOK entspricht einer Konzenration, die um ein vielfaches (Faktor > 10^3) höher ist, als die einer Realprobe. Dies erlaubt genauere Aussagen zu den in niedriger Konzentration anfallenden Zersetzungsprodukten, die bei geringerer Dotierung nur als Spuren oder gar nicht nachgewiesen werden können.

Sowohl die Desorptionsversuche mit N_2 (Tabelle 60) als auch die unter rauchgasähnlichen Bedingungen durchgeführten (Tabelle 61 und 62) liefern sehr niedrige Desorptionsraten (< 1 %). Die in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse stehen jedoch teilweise im Widerspruch zu einem ähnlichen Desorptionversuch, der in /144/ beschrieben ist. Dort wurde frischer Steinkohlenkoks mit SO_x/HCl-vorbelastetem Koks vermischt und dieser mit einem Schadstoffextrakt getränkt, der aus Flugstäuben einer MVA erhalten wurde; die Dioxinbeladung entsprach etwa dem 100- bis 200-fachen einer Realbeladung. Anschließend erfolgte die Desorption. Versuchsbedingungen sind nicht angegeben.

Die Ergebnisse werden so dargestellt:

- Dioxine/Furane werden im Temperaturbereich zwischen 400 und 500°C weitgehend, d.h. über 95% desorbiert;
- unter den Versuchsbedingungen erfolgt eine 75%-ige Zerstörung aller Dioxine/Furane.

Es wird vermutet, daß die Autoren ihre Ergebnisse falsch interpretiert haben. Wahrscheinlich wird eine geringe WR von Dioxinen im Koksrückstand (nach der Desorption) auf eine nahezu vollständige Desorption zurückgeführt. Wie eigene Untersuchungen zeigen, findet die weitgehende Zerstörung (temperatur- und verweilzeitabhängig) auf der Koksoberfläche statt, so daß nur ein Bruchteil wieder freigesetzt wird.

In den Experimenten mit sauerstoffhaltigen Trägergasen werden die bei den Versuchen 1 - 4 identifizierten Zersetzungsprodukte im Desorbat nicht mehr nachgewiesen (Tabellen 61,62). Diese Erscheinung deutet daraufhin, daß unter dem Einfluß von Sauerstoff der Zerfall der PCDDs/PCDFs beschleunigt wird.

Bei verbrennungsähnlichen Versuchen an Dioxinen stellte Rordorf /141/ fest, daß mit steigendem Sauerstoffgehalt die experimentell bestimmten Zerfallskonstanten ansteigen. Als Erklärung führt er an, daß unter inerten Bedingungen (Heliumatmosphäre) vornehmlich unimolekulare und unter oxidativen Bedingungen bimolekulare Zerfallsreaktionen ablaufen; letztere benötigen niedrigere Aktivierungsenergien.

Tabelle 61: Desorption von mit 2,4,8-TriCDF und 1,2,3,4-TetraCDD dotiertem HOK mit N_2/O_2 (9 : 1), Versuch 5
(100°C Beladungstemperatur, anschließend homogenisiert)

Desorptionstemperatur		120-300°C	300 - 500°C	500-600°C	600-700°C	700-850°C	120 - 850°C	
Eingesetzte Substanzen	E [µg]	G [µg]					ΣG [µg]	WR [%]
2,4,8-TriCDF	773,4	0,43	3,43	1,09	0,97	0,86	6,78	0,88
1,2,3,4-TetraCDD	472,0	0,19	0,40	0,22	0,21	0,19	1,21	0,26

E = eingesetzte Menge pro 30 g HOK
G = auf XAD-4 gemessene Schadstoffmenge
WR = integrale Wiederfindungsrate

Tabelle 62: Desorption von mit 2,4,8-TriCDF und 1,2,3,4-TetraCDD dotiertem HOK mit Rauchgas, Versuch 6
(100°C Beladungstemperatur, anschließend homogenisiert)

Desorptionstemperatur		120-600°C	600 - 900°C	120 - 900°C	
Eingesetzte Substanzen	E [µg]	G [µg]		ΣG [µg]	WR [%]
2,4,8-TriCDF	773,4	2,59	0,26	2,85	0,37
1,2,3,4-TetraCDD	472,0	0,26	<0,10	0,26	0,06

E = eingesetzte Menge pro 30 g HOK
G = auf XAD-4 gemessene Schadstoffmenge
WR = integrale Wiederfindungsrate

-Isotherme Desorptionsversuche

Bei den isothermen Desorptionsversuchen wurde der mit Schadstoff beladene HOK aus einem Vorratsgefäß über ein Ventil in den Reaktor eingeschleust, der zuvor auf Reaktionstemperatur aufgeheizt wurde. Anschließend wurde mit N_2 (Leerrohrgeschwindigkeit 0,05 $m \cdot s^{-1}$ = 350 $l_N \cdot h^{-1}$) desorbiert.

Tabelle 63: Isotherme Pyrolyseversuche von mit 2,4,8-TriCDF und 1,2,3,4-TetraCDD dotiertem HOK in der Desorptionsapparatur unter Variation der Temperatur, Versuche 7 - 10

Desorptionstemperatur		250°C	350°C	450°C	550°C
Eingesetzte Substanzen	E [µg]	G [µg]			
2,4,8-TriCDF	773,4	0,14	0,65	1,20	2,60
1,2,3,4-TetraCDD	472,0	0,08	0,09	0,13	0,28
Zersetzungsprodukte		G [µg]			
Σ Dichlordibenzofurane		-	-	0,5	0,8
Monochlordibenzofuran		-	-	0,1	0,3
Dibenzofuran		-	-	0,2	0,8
Σ Trichlordibenzodioxine		-	-	0,1	0,2
Σ Dichlordibenzodioxine		-	-	0,1	0,2
Monochlordibenzodioxin		-	-	0,1	0,1
Dibenzodioxin		-	-	< 0,1	0,2

E = eingesetzte Menge pro 30g HOK
G = nach Desorption auf XAD-4 gemessene Schadstoffmenge

Die Versuchsdauer (Verweilzeit) betrug 1 h. Nach Zugabe des Kokses beobachtete man zunächst einen Temperaturabfall, der schnell durch die Ofenheizung kompensiert wurde; nach wenigen Minuten stellte sich die vorgegebene Temperatur wieder ein. Im Gegensatz zu den bisher geschilderten Versuchen wurden die Desorptionsprodukte in einer XAD-4 Schadstoffalle gesammelt. Eine Zusammenstellung der Ergebnisse zeigt Tabelle 63. Erwartungsgemäß liegen die Desorptionsraten wieder deutlich unter einem Prozent. Der größte gemessene Wert von 2,6 µg 2,4,8-TriCDF entspricht einer WR von 0,33 %. Wie bei den Aufheizversuchen werden im Temperaturbereich von 450°C und 550°C geringe Mengen an niederchlorierten Verbindungen identifiziert, die nach bekanntem Zersetzungsmuster gebildet werden.

Detailliertere Informationen erhält man aus den Extraktionsversuchen an den pyrolysierten HOK-Proben (Tabelle 64). Bei einer Pyrolysetemperatur von 250°C sind noch 77 % 2,4,8-TriCDF und 61 % 1,2,3,4-TetraCDD im HOK-Rückstand zu finden. Bereits bei dieser relativ niedrigen Temperatur ist eine katalytische Zerstörung des Dioxins zu beobachten. Mit steigender Temperatur tritt bei 350°C auch eine Zersetzung des Furans auf. Dies belegt die WR von 16,7 % sowie eine Bildungsrate von 7,8 % an Zersetzungsprodukten. Die WR von 2,3 % 1,2,3,4-TetraCDD zeigt, daß die Zerstörung des Dioxins bereits bei 350°C abgeschlossen ist.

Tabelle 64: Extraktionsversuche an pyrolysierten HOK-Proben

Desorptionstemperatur		250°C	350°C	450°C	550°C
Eingesetzte Substanzen	E [µg]	G [µg]			
2,4,8-TriCDF	773,4	594,8	129,8	4,5	1,5
1,2,3,4-TetraCDD	472,0	290,0	11,0	0,1	0,2
Zersetzungsprodukte		G [µg]			
Σ Dichlordibenzofurane		-	47,0	0,5	-
Monochlordibenzofuran		-	3,9	0,1	-
Dibenzofuran		< 0,1	1,0	-	-
Σ Trichlordibenzodioxine		19,4	13,4	0,5	-
Σ Dichlordibenzodioxine		0,9	8,7	< 0,1	-
Monochlordibenzodioxin		-	2,0	-	-
Dibenzodioxin		-	0,4	-	-

E = eingesetzte Menge pro 30g HOK
G = nach Extraktion gemessene Schadstoffmenge

Die WR sinken bei weiterer Steigerung der Temperatur deutlich unter 1 %. Das Temperaturmaximum der Dioxin- und Furan-Zersetzung liegt demnach zwischen 350°C und 450°C.

Eine Gegenüberstellung der hier beschriebenen Versuche mit den vergleichbaren in der Pyrolyseapparatur (Tabelle 55) zeigt, daß die Zerstörung nicht nur eine Funktion der Temperatur, sondern auch der Verweilzeit ist. Bei einer Verweilzeit von 20 Minuten bei 500°C werden noch ca. 18 % Dioxin und Furan im pyrolysierten HOK gefunden (Pyrolyseapparatur). Unter den in der Desorptionsapparatur gewählten Bedingungen (60 Minuten Verweilzeit) beobachtet man ab 450°C den vollständigen Abbau.

Bei der Gesamtbetrachtung aller in diesem Abschnitt dargestellten Ergebnisse wird deutlich, daß die geringe Freisetzung von relevanten Schadstoffen das Resultat folgender parallel verlaufender Prozesse ist:

1. die eingesetzten Schadstoffe werden weitgehend katalytisch zerstört, so daß nur ein sehr geringer Anteil unzersetzt freigesetzt werden kann,

2. die gebildeten Zersetzungsprodukte sind ebenfalls nur zu einen geringen Anteil erfaßbar; daneben können unter Umständen niedermolekulare Schadstoffe gebildet und desorbiert werden, die aber mit den hier zur Verfügung stehenden Analysenmethoden nicht identifiziert werden konnten.

5.4.6 Desorptionsversuche mit PCDDs- und PCDFs- beladenen HOK-Proben aus verschiedenen Müllverbrennungsanlagen

5.4.6.1 Analytik der PCDDs/PCDFs

Der Stand der PCDD/PCDF-Analytik ist heute soweit fortgeschritten, daß die erreichten Nachweisgrenzen unterhalb des ppt-Bereich liegen. Die analytische Bestimmung von PCDDs/PCDFs erfolgt mit Hilfe der GC/MS-Technik. Für die quantitative und qualitative Bestimmung von 2,4,8-TriCDF und 1,2,3,4-TetraCDD und deren Zersetzungsprodukte genügte die niederauflösende Massenspektroskopie (LRMS). Bei Umweltproben, wie die zu untersuchenden HOK-Proben aus Müllverbrennungsanlagen, müssen an die Analytik der chlorierten Dioxine und Furane die höchsten Ansprüche gestellt werden, weil neben der Vielzahl der interessierenden Einzelkomponenten diese auch noch in niedrigsten Konzentrationen auftreten. In diesem Fall kann auf die hochauflösende Gaschromatographie, gekoppelt mit hochauflösender Massenspektroskopie (HRGC/HRMS), nicht verzichtet werden. Diese Methode erlaubt unter Zuhilfenahme kommerziell erhältlicher ^{13}C-markierter PCDD/PCDF-Standards, die toxikologisch bedeutsamen 2,3,7,8-substituierten PCDDs und PCDFs

einzeln, also isomerenspezifisch, und die übrigen als Summen der verschiedenen Chlorierungsgrade zu ermitteln.

Ein vollständiger Analysengang umfaßt folgende Verfahrensschritte:

- Anreicherung der Probe,
- Isolierung der PCDDs/PCDFs (Clean-up),
- Identifizierung und quantitative Analyse.

Nach wie vor ist das Hauptproblem der Dioxinanalytik die Anreicherung und Isolierung der PCDDs/PCDFs aus der Probenmatrix.

Bei den Desorptionsversuchen fielen nach Versuchsende der desorbierte Koks und das mit dem Desorbat beladene XAD-4 an. Wie aus den Voruntersuchungen hervorgeht, ist die Soxhletextraktion mit Toluol die beste Methode zur Probenaufbereitung. Dies wird auch von anderen Autoren bestätigt /100/.

Da bei der Probenaufbereitung eine Vielzahl von Stoffen mitextrahiert wird, die in ihren Konzentrationen um Größenordnungen über denen der PCDDs/PCDFs liegen, müssen diese mit Hilfe eines "Clean-up" abgetrennt werden. Besonders dann treten bei der Analyse Probleme auf, wenn es sich um chemisch ähnliche Stoffe wie z. B. die PCBs handelt. Aus der Vielzahl in der Literatur beschriebener Clean-up-Verfahren /120/, die in der Regel aus mehreren chromatographischen Schritten bestehen, wurde für diese Arbeit eine Reinigung der Extrakte über eine basische Aluminiumoxidsäule gewählt /131/. Der Analysengang ist in Abbildung 67 schematisch dargestellt.

Die Analyse erfolgt mit HRGC/HRMS im SIM-Modus. Die Abkürzung SIM steht für "Single Ion Monitoring" und bedeutet, daß nur die Intensität einzelner, im Massenspekrometer erzeugter, Ionen mit definierter Masse kontinuierlich registriert wird. Im allgemeinen werden neben dem Molekülion M^+ noch die $(M+2)^+$- und $(M+4)^+$-Ionen registriert. Der Vorteil gegenüber dem vollständigen Massenspektrum ist ein Empfindlichkeitsgewinn von zwei Zehnerpotenzen. Die Molekülionen chlorierter Verbindungen setzen sich aufgrund des natürlichen Isotopenverhältnisses ^{35}Cl zu ^{37}Cl (3:1) aus einem für den Chlorierungsgrad charakteristischen Isotopenmuster zusammen, wobei die Verhältnisse der Ionenintensitäten zueinander genau festgelegt sind. So ist beispielsweise bei einer Tetrachlorverbindung das Intensitätsvehältnis der M^+ : $(M+2)^+$: $(M+4)^+$: $(M+6)^+$-Ionen genau 0,78 : 1 : 0,48 : 0,10. Zusätzlich zu der gaschromatographisch ermittelten Retentionszeit erhält man damit für eine bestimmte Verbindung eine weitere Identifizierungsmöglichkeit.

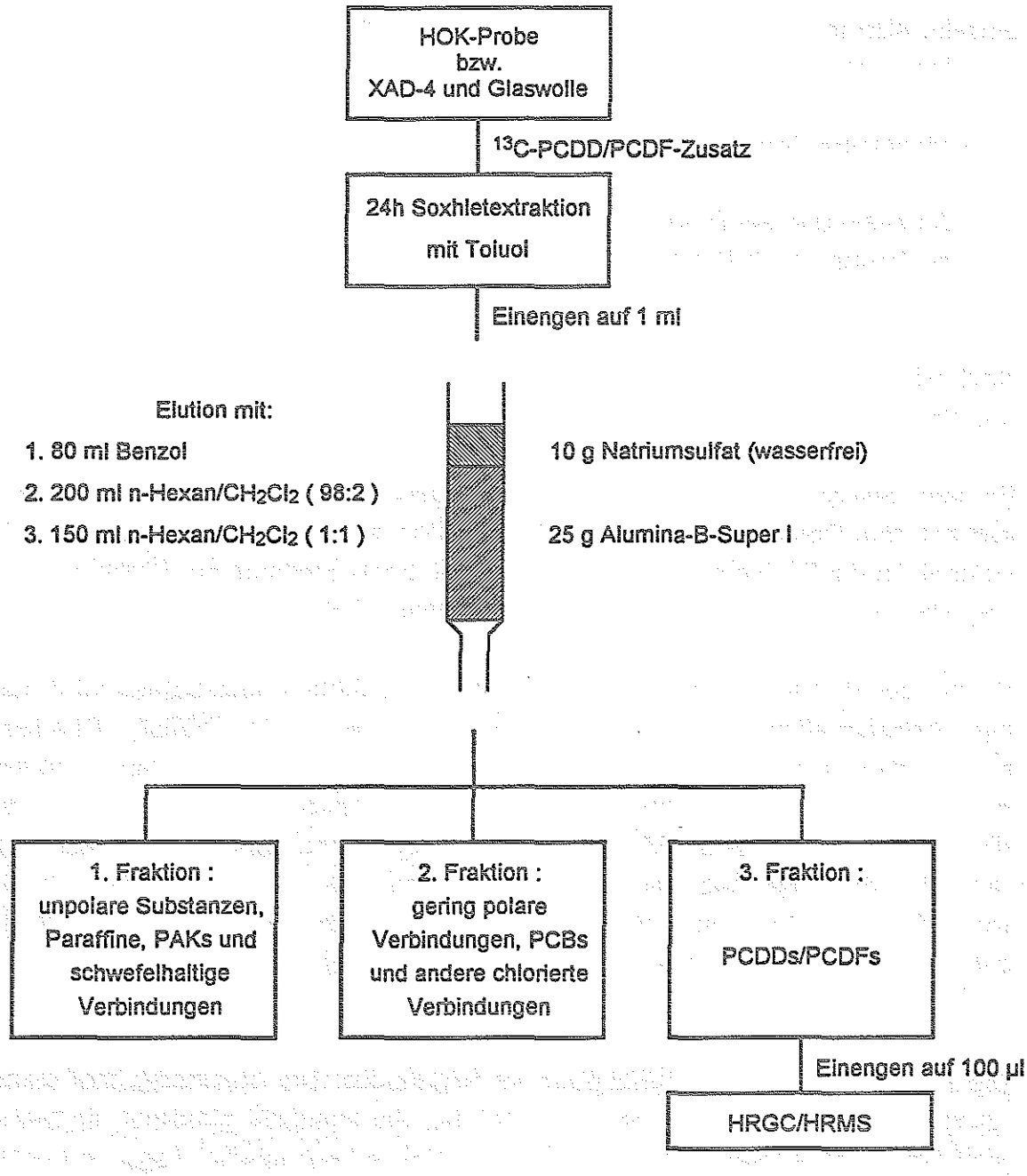


Abbildung 67: Schematische Darstellung der Probenaubereitung zur PCDD/PCDF-Bestimmung mit Hilfe der HRGC/HRMS

Die quantitative Bestimmung der PCDDs/PCDFs erfolgt nach der Isotopenverdünnungsmethode. Hierbei wird der Probe vor der Extraktion eine definierte Menge ^{13}C-markierter PCDDs/PCDFs zugegeben. Diese enthält für die Chlorierungsgrade 4 bis 8 mindestens ein 2,3,7,8-substituiertes Isomer. Die Quantifizierung der in der Probe vorhandenen nativen PCDDs/PCDFs erfolgt durch Peakflächenvergleich mit den zugegebenen markierten Standards nach Gleichung 17:

$$C_i = \frac{A_i \cdot C_{is}}{A_{is}} \qquad (17)$$

C_i: Konzentration der zu bestimmenden PCDD/PCDF-Komponente,
A_i: Peakfläche der zu bestimmenden PCDD/PCDF-Komponente,
C_{is}: Konzentration des zugegebenen internen ^{13}C-markierten Standards,
A_{is}: Peakfläche des zugegebenen internen ^{13}C-markierten Standards.

Vorteile der Isotopenverdünnungsmethode gegenüber der externen Eichung sind:

- im Gegensatz zur externen Quantifizierung ist nur ein Analysenlauf erforderlich;
- da die nativen PCDDs/PCDFs und die markierten Standards sich bei der Probenaufbereitung identisch verhalten, werden auftretende Verluste automatisch kompensiert, somit hat die Wiederfindungsrate keinen Einfluß auf das Analysenergebnis.

5.4.6.2 Untersuchungen mit der Desorptionsapparatur

Die in mehreren Probenflaschen angelieferten MVA-Kokse wurden vereinigt und anschließend auf der Rollbank 24 h homogenisiert. In einem Probenteiler mit rotierender Teilkrone wurde auf eine Teilmenge von ca. 200 g reduziert. 30 g dieser repräsentativen Probe wurden wie beschrieben (Abschnitt 5.3.10), mit N_2 unter stetigem Aufheizen (ca. 15°C·min^{-1}) auf 700°C (Gesamtdauer 1 h) desorbiert. Die Desorptionsprodukte wurden in einer mit XAD-4 gefüllten Adsorberpatrone aufgefangen. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in den Tabellen 65 - 67 zusammengestellt. Neben den Konzentrationen der toxisch relevanten 2,3,7,8-substituierten Einzelisomere sind für die einzelnen Isomerengruppen (gleicher Chlorierungsgrad) auch die Gesamtkonzentrationen aufgeführt. Für die toxikologische Beurteilung der analysierten Proben sind die Gesamtsummen jedoch nicht geeignet. Hierfür sind in der untersten Zeile der Tabellen die Toxizitätsäquivalente (TE) angegeben, die nach Bundesgesundheitsamt (BGA) und nach einem internationalen Bewertungsschema (NATO-CCMS) berechnet wurden.

In den Tabellen sind in der zweiten Spalte die Eingangskonzentrationen der unbehandelten Kokse aufgeführt. Nach Versuchsende wurden die pyrolysierten HOK-Proben mit Toluol extrahiert (Spalte 3). Die letzte Spalte zeigt Meßwerte der nach Desorption an XAD-4 adsorbierten PCDDs/PCDFs.

Tabelle 65: Desorption von einer mit PCDDs/PCDFs beladenen HOK-Probe aus der MVA

Probe		HOK_A (vor Desorption)	HOK_A (nach Desorption)	XAD-4 (Desorbat)
PCDD/PCDF		Angaben in $ng \cdot g^{-1}$ HOK		
Summe	TetraCDD	1,055	0,007	0,001
Summe	PentaCDD	0,796	0,035	0,001
Summe	HexaCDD	0,471	0,121	0,008
Summe	HeptaCDD	0,292	0,108	0,005
	OctaCDD	0,249	0,103	0,006
Summe	Tetra-OctaCDD	2,863	0,374	0,021
2,3,7,8-	TetraCDD	0,117	0,001	< 0,001
1,2,3,7,8-	PentaCDD	0,104	0,008	< 0,001
1,2,3,4,7,8-	HexaCDD	0,043	0,004	n.n.
1,2,3,6,7,8-	HexaCDD	0,043	0,001	n.n.
1,2,3,7,8,9-	HexaCDD	0,063	0,030	n.n.
1,2,3,4,6,7,8-	HeptaCDD	0,146	0,076	n.n.
Summe	TetraCDF	12,979	0,033	0,005
Summe	PentaCDF	8,571	0,068	0,004
Summe	HexaCDF	1,830	0,254	0,028
Summe	HeptaCDF	0,509	0,099	0,015
	OctaCDF	0,061	0,033	0,002
Summe	Tetra-OctaCDF	23,950	0,487	0,054
2,3,7,8-	TetraCDF	1,239	0,008	0,001
1,2,3,7,8-	PentaCDF	0,923	0,014	0,001
2,3,4,7,8-	PentaCDF	0,620	0,020	< 0,001
1,2,3,4,7,8-	HexaCDF	0,425	0,031	0,007
1,2,3,6,7,8-	HexaCDF	0,308	0,106	0,004
1,2,3,7,8,9-	HexaCDF	0,139	0,057	0,005
2,3,4,6,7,8-	HexaCDF	n.n.	0,009	n.n.
1,2,3,4,6,7,8-	HeptaCDF	0,392	0,037	0,009
1,2,3,4,7,8,9-	HeptaCDF	0,048	0,019	n.n.
Summe	Tetra-OctaCDD/F	26,813	0,861	0,075
TE nach	BGA	0,51	0,03	< 0,01
TE nach	NATO/CCMS	0,72	0,04	< 0,01

n.n. = nicht nachweisbar

Die aus verschiedenen MVA's stammenden Proben (HOK_{A-C}) besitzen unterschiedliche PCDD/PCDF-Gehalte. Diese liegen zwischen 9,3 bis 154,6 ng/g HOK bezogen auf die Summenwerte der Tetra-OctaCDD/F. Aus Beladungsprofilen von technischen Adsorbern /145/ geht hervor, daß die PCDD/PCDF-Beladung zum einen von der Bettiefe (Abzugsort) und zum anderen von der Verweilzeit des HOK-Bettes im Rauchgasstrom abhängt.

Tabelle 66: Desorption von einer mit PCDDs/PCDFs beladenen HOK-Probe aus der MVA

Probe		HOK_B (vor Desorption)	HOK_B (nach Desorption)	XAD-4 (Desorbat)
PCDD/PCDF		Angaben in $ng \cdot g^{-1}$ HOK		
Summe	TetraCDD	9,623	0,022	0,002
Summe	PentaCDD	6,801	0,015	0,002
Summe	HexaCDD	4,755	0,073	0,013
Summe	HeptaCDD	2,251	0,063	0,008
	OctaCDD	2,426	0,070	0,014
Summe	Tetra-OctaCDD	25,856	0,243	0,039
2,3,7,8-	TetraCDD	2,126	0,001	0,001
1,2,3,7,8-	PentaCDD	0,497	0,011	0,001
1,2,3,4,7,8-	HexaCDD	0,221	0,015	0,001
1,2,3,6,7,8-	HexaCDD	0,372	0,016	0,001
1,2,3,7,8,9-	HexaCDD	0,544	0,019	0,006
1,2,3,4,6,7,8-	HeptaCDD	1,106	0,023	0,003
Summe	TetraCDF	62,932	0,008	n.n
Summe	PentaCDF	54,130	0,054	0,008
Summe	HexaCDF	10,996	0,083	0,001
Summe	HeptaCDF	26,728	0,042	n.n.
	OctaCDF	1,018	0,035	0,002
Summe	Tetra-OctaCDF	128,808	0,222	0,011
2,3,7,8-	TetraCDF	10,734	0,001	n.n.
1,2,3,7,8-	PentaCDF	3,127	0,008	0,004
2,3,4,7,8-	PentaCDF	4,435	0,040	n.n.
1,2,3,4,7,8-	HexaCDF	4,973	0,019	0,001
1,2,3,6,7,8-	HexaCDF	1,355	0,017	n.n.
1,2,3,7,8,9-	HexaCDF	1,078	0,022	0,001
2,3,4,6,7,8-	HexaCDF	n.n.	0,015	n.n.
1,2,3,4,6,7,8-	HeptaCDF	1,954	0,021	n.n.
1,2,3,4,7,8,9-	HeptaCDF	0,149	0,012	n.n.
Summe	Tetra-OctaCDD/F	154,664	0,465	0,050
TE nach	BGA	4,89	0,02	< 0,01
TE nach	NATO/CCMS	6,26	0,04	< 0,01

n.n. = nicht nachweisbar

Betrachtet man die Gesamtsummenwerte und die TE-Meßwerte in den zugehörigen Tabellen, so sind die wesentlichen Befunde:

- Unabhängig von der Eingangskonzentration werden mehr als 95 % der Dioxine und Furane zerstört; dies geht aus dem Vergleich zwischen pyrolysierten und nichtpyrolysierten HOK-Proben hervor.
- wesentlich ist aber, daß bei der thermischen Behandlung unter den vorliegenden Bedingungen keine bzw. nur Spuren von PCDDs/PCDFs freigesetzt werden.

Tabelle 67: Desorption von einer mit PCDDs/PCDFs beladenen HOK-Probe aus der MVA

Probe	HOKc (vor Desorption)	HOKc (nach Desorption)	XAD-4 (Desorbat)
PCDD/PCDF	Angaben in $ng \cdot g^{-1}$ HOK		
Summe TetraCDD	0,478	n.n.	0,002
Summe PentaCDD	0,354	0,008	0,001
Summe HexaCDD	1,106	0,010	0,003
Summe HeptaCDD	0,609	0,007	0,002
OctaCDD	0,435	0,011	0,003
Summe Tetra-OctaCDD	2,982	0,036	0,011
2,3,7,8- TetraCDD	0,027	n.n.	0,001
1,2,3,7,8- PentaCDD	0,069	0,001	n.n.
1,2,3,4,7,8- HexaCDD	0,027	< 0,001	n.n.
1,2,3,6,7,8- HexaCDD	0,125	0,001	n.n.
1,2,3,7,8,9- HexaCDD	0,258	0,001	0,001
1,2,3,4,6,7,8- HeptaCDD	0,434	0,003	0,001
Summe TetraCDF	1,501	0,052	0,004
Summe PentaCDF	1,549	0,062	0,003
Summe HexaCDF	1,823	0,019	0,004
Summe HeptaCDF	1,266	0,007	0,002
OctaCDF	0,159	0,005	0,001
Summe Tetra-OctaCDF	6,298	0,145	0,014
2,3,7,8- TetraCDF	0,301	0,009	0,001
1,2,3,7,8- PentaCDF	0,325	0,003	0,001
2,3,4,7,8- PentaCDF	0,042	0,006	0,001
1,2,3,4,7,8- HexaCDF	0,246	0,004	0,001
1,2,3,6,7,8- HexaCDF	0,842	0,002	0,002
1,2,3,7,8,9- HexaCDF	0,357	0,003	0,001
2,3,4,6,7,8- HexaCDF	0,374	n.n.	n.n.
1,2,3,4,6,7,8- HeptaCDF	0,461	0,005	0,001
1,2,3,4,7,8,9- HeptaCDF	0,313	< 0,001	< 0,001
Summe Tetra-OctaCDD/F	9,28	0,181	0,025
TE nach BGA	0,37	< 0,01	< 0,01
TE nach NATO/CCMS	0,34	< 0,01	< 0,01

n.n. = nicht nachweisbar

Diese Befunde bestätigen somit die Ergebnisse der umfangreichen thermischen Untersuchungen an 2,4,8-TriCDF- und 1,2,3,4-TetraCDD- dotierten HOK-Proben. Der Einfluß von Rauchgas auf die Desorption ist im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr untersucht worden. Orientierende Versuche zeigen jedoch die Tendenz, daß die Zersetzung stärker als bei inerten Bedingungen ist (vgl. 5.4.5.3).

5.5 Schlußfolgerungen

Die mit den einfachen Laborapparaturen erhaltenen Ergebnisse lassen sich auf die komplexen praktischen Verhältnisse eines technischen Adsorbers in der Abgasreinigung einer Müllverbrennungsanlage näherungsweise übertragen. Die Untersuchungen sollten die Frage klären, was im Falle einer Störung (Selbstentzündung) mit bereits im Adsorber abgeschiedenen organischen Schadstoffen geschieht. Ein besonderes Augenmerk ist dabei auf die Schadstoffgruppe der Dioxine und Furane zu richten. Im großtechnischen Einsatz unterscheidet man aufgrund der Adsorberkonstruktion Kreuzstrom-, Mehrweg- und Gegenstromadsorber /146/. Allen Varianten ist aber gemeinsam, daß die Schadstoffe rauchgasseitig bereits in den ersten Zentimetern des HOK-Bettes abgeschieden werden. Dies belegt die Untersuchung von Beladungsprofilen /145/.

Bei Annahme eines Störfalles, der zur Selbstentzündung des HOK-Bettes führen würde, zeigen die Ergebnisse der eigenen Untersuchungen, daß aufgrund von Desorptions- oder Zersetzungsreaktionen von polyaromatischen Kohlenwasserstoffe (PAKs), polychlorierten Dioxine (PCDDs) und Furane (PCDFs) sowie Hexachlorbenzol als Modellsubstanz für hochchlorierte Verbindungen, nur geringe Schadstoffanteile freigesetzt werden.

6. Zusammenfassung

In Müllverbrennungsanlagen werden zur Einhaltung der verschärften Emissionsgrenzwerte zunehmend Adsorptionsfilter für die Nachreinigung von Rauchgasen eingesetzt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sind zu dieser Thematik grundlegende Untersuchungen zur Adsorption und Desorption von organischen Schadstoffen an Sorptionsmaterialien durchgeführt worden. Hiermit soll ein Beitrag zum Verständnis der Adsorptions- und Desorptionsmechanismen geleistet werden.

Zur experimentellen Untersuchung der Adsorption wurde im ersten Teil dieser Arbeit eine Versuchsapparatur erstellt, die unter Einsatz der Gaschromatographie die Messung von Durchbruchskurven und Gleichgewichtsbeladungen nach der dynamischen Methode erlaubt. Als Adsorptive wurden Modellsubstanzen aus der Schadstoffklasse der Aromaten und der Polyaromatischen Kohlenwasserstoffe (PAKs) sowie Hexachlorbenzol eingesetzt. Zusätzlich wurde als Modellsubstanz für "Dioxine und Furane" 2,4,8-Trichlordibenzofuran verwendet, welches zuvor in einer mehrstufigen Synthese hergestellt worden war.

Die Untersuchungen an verschiedenen Sorptionsmaterialien (kohlenstoffhaltige Adsorbentien, Zeolithe und Adsorberharze) ergaben, daß unter praxisnahen Bedingungen die Adsorption von vielen Faktoren beeinflußt wird.

Bei den kohlenstoffhaltigen Adsorbentien zeigt sich, daß die Beladungskapazität entscheidend von der spezifischen Oberfläche abhängt; unter identischen Versuchsbedingungen besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der BET-Oberfläche der eingesetzten Sorbentien und den erzielten Gleichgewichtsbeladungen mit verschiedenen Adsorptiven.

Umfangreiche Studien wurden mit Herdofenkoks durchgeführt, der großtechnisch in der Rauchgasreinigung eingesetzt wird. Die gemessenen Adsorptionsisothermen zeichnen sich dadurch aus, daß bereits im Bereich niedriger Adsorptivkonzentrationen hohe Beladungen erreicht werden. Im untersuchten Konzentrationsbereich hängt die Gleichgewichtsbeladung wenig von der Konzentration, hauptsächlich aber von der Molekülgröße des Adsorptivs ab. Bei den PAKs werden in der Reihe Naphthalin bis Pyren Beladungen von 5 - 12 % bei 120°C Adsorptionstemperatur erreicht.

Parameterstudien, die am System Herdofenkoks/Naphthalin durchgeführt worden sind zeigen, daß charakteristische Größen der Adsorptionsdynamik (Durchbruchszeit, Form der Durchbruchskurve und Höhe sowie Geschwindigkeit der Massentransferzone) von den Parametern Schütthöhe, Leerrohrgeschwindigkeit, Adsorptivkonzentration und Temperatur beeinflußt werden.

Wie die hohen Schadstoffbeladungen an Molekularsieb 10Å zeigen, sind die zeolithischen Materialien, die hauptsächlich zur Adsorption von polaren Verbindungen eingesetzt werden, auch zur Adsorption von aromatischen Kohlenwasserstoffen geeignet. Voraussetzung ist allerdings, daß der kritische Moleküldurchmesser der Schadstoffe unterhalb des Porendurchmessers liegt. Unterhalb des kritischen Moleküldurchmessers beobachtet man mit zunehmender Molekülgröße einen Anstieg der Beladungen, jedoch wird die Adsorptionskinetik zunehmend schlechter.

Von allen untersuchten Adsorbentien weisen die Adsorberharze für die untersuchten Adsorptive die geringste Adsorptionsfähigkeit aus.

Um zusätzliche Informationen über den Adsorbatzustand zu erhalten, erfolgte im Anschluß an die Adsorption die Desorption PAKs-beladener Adsorbentien. Da bei den verwendeten Adsorptiv/Adsorbens-Systemen mit der Spülgasdesorption bei konstanter Temperatur nur sehr langsame Beladungsänderungen möglich sind, wurde zur Untersuchung des Desorptionsverhaltens die thermogravimetrische Analysenmethode herangezogen. Die Untersuchungen zeigen, daß die schwerflüchtigen PAKs zwischen 200 - 600°C desorbieren, allerdings ist, wie aus den Thermogrammen hervorgeht, die thermische Desorption der PAKs nicht vollständig. Aufgrund von Polymerisationsreaktionen und Zersetzungsreaktionen, die auf der Adsorbensoberfläche stattfinden, bleibt eine irreversible Restbeladung zurück.

Der zweite Schwerpunkt der Arbeit befaßt sich mit Untersuchungen zur thermischen Stabilität an Herdofenkoks adsorbierter organischer Verbindungen. Hierbei stellt sich die Frage, wie sich die abgeschiedenen organischen Komponenten bei erhöhten Temperaturen unter Rauchgasbedingungen verhalten. Bei kohlenstoffhaltigen Adsorptionsmaterialien besteht nämlich die Gefahr der Entstehung eines Glimmbrandes. So könnte unter ungünstigen Bedingungen eine Freisetzung von Schadstoffen, die adsorptiv auf dem Koks gebunden sind, an die Umgebung erfolgen.

Zunächst wurde eine Beladungsapparatur erstellt, die es ermöglichte, eine große Zahl von Herdofenkoksproben mit definierter Schadstoffbeladung zeitsparend für vergleichende Desorptionsuntersuchungen herzustellen. Wie im ersten Teil der Arbeit, wurden Modellsubstanzen aus der Klasse der PAKs, der PCDDs/PCDFs sowie Hexachlorbenzol eingesetzt.

Im Anschluß daran wurden systematische Untersuchungen mit zwei Laborapparaturen durchgeführt, die im folgenden mit Desorptions- bzw. Pyrolyseapparatur bezeichnet werden. In der Desorptionsapparatur konnten die mit Schadstoff dotierten HOK-Proben unter praxisnahen Bedingungen mit Trägergasen unterschiedlicher Zusammensetzung thermisch behandelt werden. Zur Erfassung der freigesetzten Schadstoffe bewährten sich mit XAD4-Harz gefüllte Adsorberpatronen. Die Pyrolyse-

apparatur, die für einen schnellen Probendurchsatz erstellt wurde, erlaubte die Desorption unter inerten Bedingungen; hierbei wurden die Schadstoffe in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Falle aufgefangen.

Die Desorptionsuntersuchungen sowohl mit Stickstoff als auch mit Rauchgassimulat zeigen, daß PAKs und HCB nicht vollständig von HOK desorbiert werden. Parallel zur Desorption ist eine Zersetzung von PAKs zu beobachten. Als Zersetzungsprodukte werden Naphthalin und Biphenyl in Spuren nachgewiesen. In geringen Mengen werden als Abbauprodukte von Hexachlorbenzol tri- bis pentachlorierte Benzole im Desorbat gefunden. Die Schadstoffe werden vornehmlich im Temperaturbereich zwischen 300 und 600°C freigesetzt. Das gute Adsorptionsvermögen gegenüber größeren PAKs (> Pyren) äußert sich in geringen Desorptionsraten.

Bei den Untersuchungen zur Desorption PCDDs- und PCDFs-beladener HOK-Proben wurden als Modellsubstanzen 2,4,8-Trichlordibenzofuran und 1,2,3,4-Tetrachlordibenzodioxin eingesetzt. Die Desorptionsversuche sowohl mit der Pyrolyse- als auch mit der Desorptionsapparatur ergeben durchweg eine nur geringe Freisetzung von eingesetzten Schadstoffen und daraus gebildeten Zersetzungprodukten. Die Desorptionsraten liegen auch unter ungünstigen Bedingungen weit unter 1 % und sind unabhängig von der Strömungsgeschwindigkeit, der Trägergaszusammensetzung und der Schadstoffkonzentration.

Es konnte nachgewiesen werden, daß unter dem Einfluß von HOK die in der Gasphase bis 900°C stabilen Ausgangssubstanzen katalytisch zersetzt werden, wobei durch Dechlorierungsreaktionen niedrigchlorierte und vollständig dechlorierte Dioxine und Furane entstehen. Das Temperaturmaximum der PCDF- und PCDD-Zersetzung liegt zwischen 350 und 450°C.

Schließlich erfolgte die Desorption von Originalkoksen aus verschiedenen Müllverbrennungsanlagen. Unabhängig von der Schadstoffkonzentration werden unter pyrolytischen Bedingungen mehr als 95 % der Dioxine und Furane zerstört. Wesentlich ist aber, daß bei der thermischen Behandlung keine bzw. nur Spuren von PCDDs/PCDFs freigesetzt werden.

7. Literaturverzeichnis

/1/ Schmitt-Tegge, J.; "Stellenwert der Müllverbrennung", VGB Kraftwerkstechnik 71 (1991) Nr. 8, S. 772/75

/2/ Knorra, U.; "Müllverbrennung - Pro und Contra", Umwelt 20 (1990) Nr. 7/8, S 392

/3/ Lemann, M. F.; "Perspektiven für das Verbrennen von Müll", Umwelt 20 (1990) Nr. 10, S. 536/37

/4/ 17. Verordnung zur Durchführung des Bundesimmissionsschutzgesetzes vom 30.11.1990

/5/ Bartels, H.; Gielen, J. W. J.; Brem, G.; "Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe, polychlorierte Dibenzodioxine und polychlorierte Dibenzofurane aus Verbrennungsanlagen - Emissionen und deren Bekämpfung", VDI-Berichte 574 (1985), S. 377 - 397

/6/ Nottrodt, A.; Sladek, K. D.; Zoller, W.; u. a.; "Emissionen von polychlorierten Dibenzodioxinen und polychlorierten Dibenzofuranen aus Abfallverbrennungsanlagen", Müll und Abfall 11 (1984), S. 313 - 330

/7/ Koch, R.; "Umweltchemikalien", VCH Verlagsgesellschaft Weinheim mbH (1991), S. 333 - 356

/8/ Pott, F.; "Pyrolyseabgase, PAH und Lungenkrebsrisiko - Daten und Bewertung", Staub Reinhaltung der Luft 45 (1985), S. 369 - 379

/9/ Grimmer, G.; "Eintrag, Monitoring und Bewertung der kanzerogenen Umweltbelastung durch polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe", GIT Fachz. Lab. 1/1992, S. 12 - 21

/10/ Zajc, A.; "Untersuchungen zur Eignung des Photoelektrischen Aerosolsensors (PAS) als Instrument der "on line" und "in situ"-Überwachung, von PAH- und NPAH-haltigen Verbrennungsaerosolen", Dissertation, Universität Dortmund 1991

/11/ Fiedler, H.; Mc Lachlan, M. S.; "Tagungsbericht der 11th International Conference on Dioxins and Related Compounds", 23. - 27. September 1991, Research Triangle Park, NC/"USA", UWSF-Z Umweltchem. Ökotox 4 (1992), S.59 - 62

/12/ Buser, H. R.; "Polybrominated Dibenzofurans and Dibenzo-p-dioxins", Environ. Sci. Technol. 20 (1986) Nr. 4, S. 404 - 408

/13/ Schwind, K.-H. u. a.; "Brominated/Chlorinated Dibenzo-p-Dioxins and Dibenzofurans", Chemosphere 17 (1988) Nr. 9, S. 1875 - 1884

/14/ Benz, T.; Hagenmaier, H.; Lindig, C.; She, J.; "Occurrence of the sulphur analogue of octachlorodibenzo-p-dioxin in the environment and investigations on its potential source", Fresenius J. Anal. Chem. 344 (1992), S. 286 - 291

/15/ Buser, H. R. et al.; "Polychlorodibenzothiophenes, the Sulfur Analogues of the Polychlorodibenzofurans Identified in Incineration Samples", Environ. Sci. Technol. 25 (1991) Nr. 9, S- 1637 - 1643

/16/ Hilmer, E.; "Dioxine und Furane", Umwelt 21 (1991) Nr. 4, S. 206 - 207

/17/ Schneider, H. W.; "Wirkung von Dioxinen und Furanen", Umwelt 20 (1990) Nr. 7/8, S. 401

/18/ Krowke, R.; "Die Toxizität von polychlorierten Dioxinen und Furanen", Entsorgungspraxis 11/12 (1991) Nr. 6, EP-Spezial, S. 3 - 7

/19/ Schlatter, Ch.; Poiger, H.; "Chlorierte Dibenzodioxine und Dibenzofurane (PCDDs/PCDFs) - Belastung und gesundheitliche Beurteilung", UWSF - Z Umwelt chem. Ökotox. 2 (1989), S. 11 - 17

/20/ Neubert, D.; "Medizinisch toxikologische Beurteilung von Dioxinen als Schadstoffe von Verbrennungsvorgängen. In: Haury H. J.; Koller, U.; Aßmann, G.: "Abfallbehandlung - Kreislauf oder Teufelskreis". GSF München, pp. 103 - 139

/21/ Rippen, G.; Gihr, R.; Renner, I.; Klöpffer, W.; "Polychlorierte Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane (PCDD/F) - Bodenbelastung durch Abfallverbrennung, Kraftfahrzeugverkehr, landwirtschaftliche Klärschlammnutzung, Kleinfeuerungsanlagen und photochemische Prozesse", UWSF-Z. Umweltchem. Ökotox. 4 (1992) Nr. 1, S. 30 - 35

/22/ Hagenmaier, H.; Brunner, H.; "Belastung der Umwelt mit Dioxinen", VGB Kraftwerkstechnik 71 (1991) Nr. 9, S. 860 - 864

/23/ Schetter, G.; "Dioxin- und Furanemissionen aus Müllverbrennungsanlagen", Müll und Abfall 4 (1988), S. 141 - 150

/24/ Hutzinger, O; Fiedler, A.; "Sources and Emissions of PCDD/PCDF", Chemosphere 18 (1989) Nr. 1 - 6, S. 23 - 32

/25/ Horch, K.; Christmann, A.; Schetter, G.; "Zukunftsorientiertes Feuerungskonzept zur Abfallverwertung", Müll und Abfall 5 (1990), S. 288

/26/ Schetter, G.; "Dioxin- und Furanemissionen aus Müllverbrennungsanlagen", Müll und Abfall 2 (1988), S. 58

/27/ Fahlenkamp, H.; Glinka, U.; "Abgasreinigung hinter Müllverbrennungsanlagen", Luftreinhaltung, Juni 1988, S. 38

/28/ Reimann, D. O.; "Gedanken zu neuzeitlichen und zukünftigen Rauchgasreinigungsverfahren", Müll und Abfall 5 (1988), S. 200

/29/ Stegemann, B.; Knoche, R.; "Emissionsminderung in der thermischen Abfallverwertung", Staub-Reinhaltung der Luft 52 (1992), S. 179 - 185

/30/ Mayer-Schwimming, G.; Knoche, R.; Stegemann, B.; "Weitestgehende Rauchgasreinigung von Müllverbrennungsanlagen mit Verwertung der Reststoffe", VDI-Berichte 8 (1991), S. 211 - 239

/31/ Oschmann, W.; Angenend, F. J.; Hoffmann, W. u. a.; "Versuche zur weiterführenden Rauchgasreinigung im Müllheizkraftwerk Essen-Karnap", VGB Kraftwerkstechnik 72 (1992) Nr. 12, S. 1094

/32/ Javad, M. J.; "Techniken und Kosten der Abgasreinigung bei der Abfallverbrennung", Chem.-Ing.-Tech. 64 (1992) Nr. 7, S. 623 - 624

/33 / Weirich, W.; Glinka, U.; Ruther, G.; "Simultane Dioxin- und Quecksilberabscheidung im Filterschichtreaktor", Entsorgungspraxis 3 (1993), S. 136

/34/ Lenoir, D.; Hutzinger, O.; Mützenich G.; Horch, K.; "PCDD/F: Verhinderung der Entstehung chlorierter Dibenzodioxine und -furane bei der Müllverbrennung", UWSF-Z. Umweltchem. Ökotox 4 (1989), S. 3 - 6

/35/ Wedel, M.; Barenschee, E. R.; "Oxidative Rauchgasreinigung mit H_2O_2", VDI-Seminar "Dioxin- und NO_X-Minderungstechniken",17./18.9-1991

/36/ Haug, N.; Schärer, B.; "Minderung von NO_X-Emissionen aus Kraftwerken", Staub-Reinhaltung der Luft 51 (1991), S. 389 - 394

/37/ Maier, H.; Bilger, H.; Mayer, G.; "Betriebserfahrungen mit der SCR-Stickoxidminderungstechnik", VGB Kraftwerkstechnik 72 (1992) Nr. 9, S. 796 - 800

/38/ Mittelbach, G.; Fahlenkamp, H.; Hagenmaier, H.; Hartmann E.; "Dioxin- und Furanbilanzierung an Katalysatoren und Filterschichtreaktoren zur Abgasreinigung", VGB Kraftwerkstechnik 72 (1992) Nr. 7, S. 626 - 629

/39/ Hagenmaier, H.; "Katalytische Oxidation halogenierter Kohlenwasserstoffe unter besonderer Berücksichtigung des Dioxinproblems", VDI-Bericht Nr. 720 (1989), S. 239 - 254

/40/ Mersmann, A.; Börger, G. G.; Scholl, S.; "Abtrennung und Rückgewinnung von gasförmigen Stoffen durch Adsorption", Chem.-Ing.-Tech. 63 (1991) Nr. 9, S.892 - 903

/41/ Kast, W.; "Adsorption aus der Gasphase", VCH-Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1989)

/42/ Mersmann, A.; Münstermann, U.; Schadl, J.; "Trennen von Gasgemischen durch Adsorption", Chem.-Ing.-Tech. 55 (1983) Nr. 6, S. 446 - 458

/43/ Brauer, H.; "Die Adsorptionstechnik - ein Gebiet mit Zukunft", Chem.-Ing.-Tech. 57 (1985) Nr. 8, S. 650 - 663

/44/ Hackl, A.; "Die Dioxin-/Furan-Minderungstechnik", Entsorgungspraxis 1990, EP-Spezial Nr. 6

/45/ Richter, E.; "Die Abscheidung von polychlorierten Dioxinen und Furanen aus Abgasen mit Aktivkoksverfahren", Chem.-Ing.-Tech. 64 (1992) Nr. 2, S. 125

/46/ Dannecker, W.; "Rauchgasreinigung an Abfallverbrennungsanlagen - Feinreinigung mit Aktivkoksfiltern", VDI-Tagung "Prozessführung und Verfahrenstechnik der Müllverbrennung", Essen 18./19. Juni 1991

/47/ Neunkirchen, B.; "Erfahrungen beim Bau und bei der Inbetriebnahme eines Aktivkoksfilters", VGB Kraftwerkstechnik 72 (1992) Nr. 7, S. 622 - 625

/48/ Kassebohm, B.; Wolfering, G.; "Realisierung einer weitergehenden Rauchgasreinigung durch Einsatz von Koks", VGB Kraftwerkstechnik 70 (1990)

/49/ Löser, T.; "Adsorptive Rauchgasnachreinigung mit Aktivkoks", Entsorgungspraxis 1990, EP Sepzial Nr. 6, S. 32 - 36

/50/ Heuter; Kreusing; Lambertz, J.; Ritter, G.; "Herdofenkoks auf Braunkohlenbasis", Müll und Abfall 3 (1991), S. 141 - 148

/51/ Rheinbraun AG; "Koks aus Braunkohle", Druck und Verlags GmbH Becker, Brühl (1987)

/52/ Eicken, M; Esser-Schmittmann, W.; Lambertz, J.; Ritter, G.; "Braunkohlenkoks zur Rauchgasreinigung und Reststoffminimierung von Abfallverbrennungsanlagen", Umwelt 20 (1990) Nr. 10, Sonderteil Müllverbrennung und Entsorgung, R 37 - 49

/53/ Bewerunge, J.; Ritter, G.; "Braunkohlenkoks zur Reinigung von Rauchgasen aus Abfallverbrennungsanlagen, Vertragsmanuskript GVC-Tagung "Entsorgung von Sonderabfällen durch Verbrennung", 4. - 6.12.1989 in Baden-Baden

/54/ Vicinus, J.; Knoche, R.; "Abscheidung von Dioxinen, Furanen und Schwermetallen in einer Gasreinigung", Müll und Abfall 4 (1991), S. 229

/55/ Jüntgen, H.; "Grundlagen der Adsorption", Staub-Reinhaltung der Luft 36 (1976) Nr. 7, S. 281 - 324

/56/ Mersmann, A. et al.; "Abtrennung und Rückgewinnung von gasförmigen Stoffen durch Adsorption", Chem.-Ing.-Tech. 63 (1991) Nr. 9, S. 892 - 903

/57/ Kast, W.; "Adsorption aus der Gasphase - Grundlagen und Verfahren", Chem.-Ing.-Tech. 53 (1981) Nr. 3, S. 160 - 172

/58/ Freundlich, H.; "Über die Adsorption in Lösungen", Z. phys. Chem. 57 (1906), S. 385 - 471

/59/ Langmuir, J.; "The adsorption of gases on plane surfaces of glass, micci and platium", J. Amer. Chem. Soc. 49 (1927), S. 1361 - 1373

/60/ Brunauer, S.; Emmet, P. H.; Teller, E.; "Adsorption of gases in multimoleculare layers", J. Amer. Chem. Soc. 60 (1938), S. 309 - 319

/61/ Timofejew, D. P.; "Adsorptionskinetik", VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie (1967)

/62/ Kanoldt, W. W.; "Nicht-isotherme Adsorption am Adsorbenseinzelkern", Dissertation TU München 1992

/63/ Raber, U.; "Messung und Simulation der nichtisothermen Sorption von Kohlenwasserstoffen und deren Gemischen im Aktivkohlefestbett", Dissertation Universität-Gesamthochschule Essen (1992)

/64/ Gans, W.; "Gleichgewicht und Kinetik bei der Adsorption organischer Dämpfe an Aktivkohle", Dissertation Universität Stuttgart (1986)

/65/ Schadl, J. C.; "Vergleich der Kinetik der Ad- und Desorption an Einzelpellet und im adiabaten Festbett am Beispiel von H_2O und CO_2 an Molekularsieb 5Å, Dissertation TU München (1986)

/66/ Martin, K.; "Untersuchung der Adsorption von Kohlendioxid am Molekularsieb am Einzelkorn und im Festbett", Dissertation TU München (1975)

/67/ Ripperger, S.; "Adsorption organischer Stoffe an Aktivkohle aus einen Luftstrom mit geringer Gaskonzentration", Fortschr.-Ber. VDI Reihe 3, Nr. 70, Düsseldorf (1982)

/68/ Pratsch, F.; "Zur Sorptionskinetik in gasdurchströmten Schüttungen kohlenstoffhaltiger Adsorbentien mit unterschiedlicher Porenstruktur", Dissertation RWTH Aachen (1977)

/69/ Kovach, J. L.; "Gas-Phase Adsorption" in Handbook of Separation Techniques for Chemical Engineers", Mc Graw-Hill Book Company (1975)

/70/ Michaels, A. S.; "Simplified method of interpreting kinetic data in fixed bed ion exchange", Industr. Engn. Chem. 44 (1952) Nr. 8, S. 1922 - 1930

/71/ VDI-Oberflächenreaktionen und heterogene Katalyse, Abgasreinigung durch Adsorption, VDI 3674-Entwurf, Düsseldorf (1981)

/72/ Mitschke, H.; "Untersuchungen zur Dampfadsorption chlorierter C2-Kohlenwasserstoffe an Aktivkohlen und Adsorberpolymeren", Dissertation TH Leuna-Mersburg (1991)

/73/ IUPAC - "Manual of symbols and termiology for physicochemical quantities and units", Butterworths, London (1971)

/74/ Seewald, H.; "Technisch verfügbare Adsorbentien", Haus der Technik - Vortragsveröffentlichungen, Heft 404 - Tagung vom 27./28. Oktober 1977, S. 24 - 34

/75/ Wirth, H.; "Eigenschaften und Auswahlkriterien für Adsorptionsmittel", Staub-Reinhaltung der Luft 36 (1976) Nr. 7, S. 288 - 292

/76/ Klein, J.; "Bewertung und Vergleich verschiedener Adsorbentien", Veröffentl. des Bereichs und des Lehrstuhls f. Wasserchemie der Uni. Karlsruhe, Heft 9 (1975) S. 189/201

/77/ Rumphorst, M.; Dissertation RWTH Aachen, voraussichtlich 1994

/78/ Nguyen, P.; "Untersuchungen zur Adsorption von Kohlenwasserstoffgemischen aus der Gasphase", Dissertation TH Leuna-Mersburg (1986)

/79/ Seewald, H.; "Untersuchungen zur Sorption organischer Stoffe an Aktivkohlen", Dissertation RWTH Aachen (1974)

/80/ Kilthau, F.; "Untersuchungen zur Sorptionsgeschwindigkeit aromatischer Kohlenwasserstoffe an Zeolithen am Beispiel des Systems Benzol-Molekularsieb Typ 13 X", Dissertation TH Darmstadt (1977)

/81/ Minelli-Figueira de Greco, M. E.; Germerdonk, R.; "Versuche zum Regenerieren von Aktivkohle mit Dampf zum Entfernen besonders gefährlicher bzw. belästigender Stoffe aus Abluft", Chem.-Ing. Tech. 58 (1986) Nr. 4, S. 336 - 337

/82/ Rordorf, B. F.; "Prediction of vapor pressures, boiling points and enthalpies of fusion for twenty-nine halogenated dibenzo-p.dioxins", Thermochimica Acta 112 (1987), S. 117 - 122

/83/ Rordorf, B. F.; "Thermal properties of dioxins, furans and related compounds", Chemosphere 15 (1986) Nr. 9 - 12, S. 1325 - 1332

/84/ Deml, E.; Wiebel, F. J.; Oesterle, D.; "Biological activity of 2,4,8-trichlorodibenzofuran", Toxicology 59 (1989), S. 229 - 238

/85/ Kuroki, H.; "Synthesis of polychlorinated dibenzofuran isomers and their gaschromatic profiles", Chemosphere 13 (1984) Nr. 4, S. 561 - 573

/86/ Kende, A. S. et al.; Abstracts, 167th National Meeting of the American Chemical Society, Los Angeles 1974, No. ORGN-130

/87/ Menig, H.; "Luftreinhaltung durch Adsorption, Absorption und Oxidation", Deutscher Fachschriftenverlag, Wiesbaden (1977)

/88/ Keim, W.; Behr, A.; Schmitt, G.; "Grundlagen der industriellen Chemie", Otto Salle Verlag GmbH & Co, Frankfurt (1986)

/89/ Schnelle, J.; "Synthese und analytische Erprobung polymerer Adsorbentien zur selektiven Abscheidung von Mercaptanen und Thioethern aus Luft", Dissertation Univ. Paderborn (1991)

/90/ Frambach, E.; "Abluftreinigung mittels Adsorption an Herdofenkoks", Diplomarbeit (FH) Fachhochschule Aachen, Abteilung Jülich (1991)

/91/ Mamantov, G.; Wehry, E. L.; "Chemical reactivity of polycyclic organic compounds adsorbed on coal fly ash and related solid surfaces", Report DOE/ER/60006-6, 9/1987

/92/ VDI 3499, Blatt 1, Blatt 2, Blatt 3 und Blatt 4, VDI-Verlag, Düsseldorf

/93/ Riggs, K. et al.; "Determination of polyhalogenated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in simulated incinerator emissions", Chemosphere 25 (1992) Nr. 7 - 10, S. 1415 - 1420

/94/ Marti E. et al.; "A new method for dioxin and furan analysis in flue gases", Chemosphere 25 (1992) Nr. 7 - 10, S. 1349 - 1354

/95/ Janssens, J. J. et al.; "Sampling incinerator effluents for PCDDs and PCDFs - a critical evaluation of existing sampling procedures", Chemosphere 25 (1992) Nr. 7 - 10, S. 1323 - 1332

/96/ Hagenmaier, H. et al.; "Vergleichende Untersuchungen von Probenahmetechniken für polychlorierte Dibenzodioxine und Dibenzofurane im Abgas von Müllverbrennungsanlagen", Abschlußberichte zu F+E-Vorhaben 143 0379/1 und 143 0379/1 des UBA, Teil I 1985, Teil II 1986

/97/ Funcke, W.; Linneman, H.; "Sampling of polychlorinated dibenzofurans (PCDF) and dibenzo(p)dioxins (PCDD) in emissions from combustion facilities using an adsorption method", Chemosphere 24 (1992) Nr. 11, S. 1563 - 1572

/98/ VDI 2457, Blatt 1, Messen gasförmiger Emissionen, VDI-Verlag Düsseldorf 1991

/99/ Holleman-Wiberg, "Lehrbuch der anorganischen Chemie, de Gruyter Verlag Berlin 1976

/100/ Kreisz, S., Stöhr, J.; "Wiederfindungsraten von polychlorierten Dibenzodioxinen/-furanen (PCDD/F) auf Braunkohlenkoks", GIT Fachz. Lab. 6/92, S. 655

/101/ Zander, M.; "Die Chemie der Pyrolyse von aromatischen Verbindungen in der Gas- und Flüssigphase", Erdöl-Erdgas-Kohle 105 (1989) Nr. 9, S. 373

/102/ Fachinger, J.;"Verhalten von Chlorkohlenwasserstoffen in Hinsicht auf die thermische Müllverwertung", Dissertation RWTH Aachen 1993

/103/ Weller, L., Straub, D., Baumbach, G.; "Gaschromatographische Bestimmung der Kohlenwasserstoffverbindungen in Feuerungsabgasen", Fortschr.-Ber. VDI Reihe 15 Nr. 44, Düsseldorf, VDI-Verlag (1986), S. 21

/104/ Bruinsma, O.S.L., Moulijn, J.A.; "The pyrolytic formation of polycyclic aromatic hydrocarbons from benzene, toluene, ethylbenzene, styrene, phenyacetylene and n-decane in relation to fossil fuels utilization", Fuel Reprocessing Technology 18 (1988), S. 213 - 236

/105/ Zander, M.; "Entstehung sowie chemische und physikalische Eigenschaften von PAH", VDI-Berichte 358 (1980), S. 11 - 21

/106/ Badger, G.M.; et al, Nature 187 (1960), S. 663

/107/ Seewald, H., Jüntgen, H.; "Kinetik der nicht-isothermen Desorption organischer Stoffe von Aktivkohlen", Berichte der Bunsen-Gesellschaft 81 (1977) Nr. 7, S. 638

/108/ Krill, H.; "Adsorption organischer Stoffe an Aktivkohlen", Staub Reinhalt. Luft 36 (1976) Nr. 7, S. 298

/109/ Germerdenk, R.; "Adsorption von Geruchs- und anderen problematischen Stoffen", Staub Reinhalt. Luft 36 (1976) Nr. 7, S. 306

/110/ Fa. Lurgi; "Anwendung von Aktivkohle zur Luftreinhaltung", Lurgi Information T 1117 (1974) Nr. 8, S. 1

/111/ Klein, J.; "Regeneration von Adsorptionsmitteln", VDI-Ber. 253 (1976), S. 16

/112/ Jüntgen, H., Reichenberger, J.; "Reaktivierung von Aktivkohle", Chem. Ing. Tech. 49 (1977) Nr. 2, S. 159

/113/ Seewald, H.; "Untersuchungen zur Sorption organischer Stoffe an Aktivkohlen", Dissertation RWTH Aachen (1974)

/114/ Suzuki, M., Misic, D.M., Koyama, O., Kawazoe, K.; "Study of thermal regeneration of spent activated carbons: thermogravimetric measurement of various single component organics loaded on activated carbons", Chem. Engng. Sci. 33 (1978), S. 271

/115/ Hörner, G.; "Adsorption von Chlorkohlenwasserstoffen an Aktivkohlen und deren Regeneration durch thermische Desorption", Dissertation TH Karlsruhe (1985)

/116/ Feistel, P.P., Jüntgen H., Peters W.; "Kinetik der Diffusion und Desorption bei der nicht-isothermen Gasentbindung aus Aktivkohlen", Berichte der Bunsengesellschaft 79 (1975) Nr. 5, S. 418 - 426

/117/ Eicken, M., Esser-Schmittmann, W., Lambertz, J., Ritter, G.; "Braunkohlenkoks zur Rauchgasreinigung und Reststoffminimierung von Abfallverbrennungsanlagen", Umwelt 20 (1990) Nr. 10, Sonderteil Müllverbrennung und Entsorgung

/118/ Bratzler, K.; "Die Selbstentzündung des Kohlenstoffs als verfahrenstechnisches Problem", Chem. Ing. Tech. 28 (1956) Nr. 8/9, S. 569

/119/ Ritter, G., Scharf, H.J., Wolfrum, E., Asmuth, P., Kassebohm, B.; "Einsatz von Braunkohlenkoks in der Rauchgasreinigung", Brennstoff-Wärme-Kraft 39 (1987) Nr. 11, S. 467

/120/ Brunner, H.; "Untersuchungen zu Herkunft und Vorkommen polychlorierter Dibenzodioxine und Dibenzofurane in der Umwelt", Dissertation, Universität Tubingen, 1990

/121/ Lenoir, D.; Fiedler, H.; "Bildungswege für chlorierte Dibenzo-p-dioxine und -furane", UWSF-Z. Umweltchem. Ökotox. 4 (1992) Nr. 3, S. 157 - 163

/122/ Van den Berg, M.; Olie, K.; Hutzinger, O.; "Polychlorinated dibenzofurans (PCDFs), Toxicol. Environ. Chem. 9 (1985), S. 171

/123/ Mazer, T.; Hileman, F. D.; Noble, R. W.; Brooks, J. J.; "Synthesis of the 38 tetrachlorodibenzofuran isomers and identification by capillary column gas chromatography mass spectrometry", Anal. Chem. 55 (1983) Nr. 1, S. 104 - 110

/124/ Gara, A.; Anderson, K.; Nilsson, C. A.; Norström, A.; Chemosphere 10 (1981), S. 365

/125/ Gray, A. P.; Dipinto, V. M.; Solomon, I. J.; "Synthesis of Specific Polychlorinated Dibenzofurans", J. Org. Chem. 41 (1976) Nr. 14, S. 2428

/126/ Hutzinger, O.; Fiedler, H.; "Sources and Emissions of PCDD/PCDF", Chemosphere 18 (1989) Nr. 1 - 6, S. 23 - 32

/127/ Ballschmiter, K.; Braunmiller, I.; Niemczyk, R.; Swerev, M.; "Reaction Pathways for the Formation of PCDD and PCDF in Combustion Processes", Chemosphere 17 (1988) Nr. 5, S. 995 - 1005

/128/ Hagenmaier, H.; "Niedertemperatur-Behandlung von Filterstäuben", Entsorgungspraxis 5 (1988), S. 186 - 191

/129/ Vogg, H.; "Aktuelle technische Fragen zum Minimierungsgebot für Dioxine/-Furane bei Abfallverbrennungsanlagen", WLB Wasser, Luft und Boden 11/12 (1989), S. 25 - 27

/130/ Vogg, H.; Stieglitz, L.; "Thermal behavior of PCDD/PCDF in fly ash from Municapal incinerators", Chemosphere 15 (1986) Nr. 9 - 12, S. 1373 - 1378

/131/ Hagenmaier, H.; Kraft, M.; Brunner, H.; Haag, R.; "Catalytic Effekts of Fly Ash from Waste Incineration Facilities on the Formation and Decomposition of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxin and Polychlorinated Dibenzofurans", Environ. Sci. Technol. 21 (1987), S. 1080 - 1084

/132/ Schwarz, G.; Dissertation, Universität Heidelberg, 1991

/133/ Schwarz, G.; Stieglitz, L.; "Formation of organohalogen compounds in fly ash by metal-catalyzed oxidation of residual carbon", Chemosphere 25 (1992) Nr. 3, S. 277 - 282

/134/ Griffin, R. D.; Chemosphere 15 (1986), S. 1987

/135/ Stieglitz, L.; Vogg, H.; Zwick, G.; Beck, J.; Bautz, H.; "On formation conditions of organohalogen compounds from particulate carbon of fly ash", Chemosphere 23 (1991) Nr. 8 - 10, S. 1255 - 1264

/136/ Gullet, B.K.; "Effect of sulfur dioxide on the formation mechanism of polychlorinated dibenzodioxin and dibenzofuran in municipal waste combusters", Environ. Sci. Technol. 26 (1992) Nr.10, S. 1938-1943

/137/ Hagenmaier, H.; "Katalytische Oxidation halogenierter Kohlenwasserstoffe unter besonderer Berücksichtigung des Dioxinproblems", VDI-Bericht Nr. 730 (1989), S. 239 - 254

/138/ Horch, K.; Schetter, G.; Fahlenkamp, H.; "Dioxinminderung für Abfallverbrennungsanlagen", Entsorgungspraxis 5 (1991), S. 235 - 243

/139/ Hagenmaier, H.; Schetter, G.; "Dekontamination von PCDD- und PCDF-beladenem Aktivkoks", VGB Kraftwerkstechnik 72 (1992) Nr. 6, S. 536 - 539

/140/ Cenerini, R.; Ghezzi, V.; "Die Dioxin-Frage bei italienischen Verbrennungsöfen", Phoenix International Heft 3 (1987) S. 25 - 28

/141/ Rordorf, B. F.; Marti, E.; "Thermal Destruction of polychlorinated compounds: flow tube kinetics of ten-dibenzo-p-dioxins", Thermo chimica Acta 85 (1985), S. 439 - 442

/142/ Rordorf, B. F.; "Thermal decomposition curves of dibenzo-p-dioxins by a scanned flow tube pyrolysis method with on-line ion ms detection", Chemosphere 18 (1989) Nr. 1 - 6, S. 1017 - 1024

/143/ Theveßen, R.; private Mitteilung

/144/ Schneiders, K.; S. 143 in "Adsorptive Nachreinigung von Abgasen aus Verbrennungsanlagen mit Aktivkoksen", 1. Fachtagung vom 25./26. September 1990, Haus der Technik, Essen

/145/ Bewerunge, J., Ritter, G.; "Braunkohlenkoks zur Reinigung von Rauchgasen aus Abfallverbrennungsanlagen (Vortragsmanuskript)", GVC-Tagung "Entsorgung von Sonderabfällen durch Verbrennung", 04.-06.12.1989

/146/ Wolfering, G.; "Erkenntnisse/Erfahrungen aus dem Betrieb von Versuchs- und Großanlagen zur Nachreinigung von KW- und MVA-Abgasen", Haus der Technik, Essen, Fachtagung 25./26. September 1990

/147/ Polte, M.; "Zur Ad- und Desorptionskinetik in bidispersen Adsorbentien", Disseration TU München (1987)

/148/ Hemminger, W. F.; Cammenga, H. K.; "Methoden der Thermischen Analyse", Springer-Verlag Berlin (1989)

/149/ Jüntgen, H.; van Heek, K. H.; "Reaktionsabläufe unter nichtisothermen Bedingungen", Fortschr. chem. Forsch. 13 (1970), S. 610

/150/ Lewis, I. C.; Singer, L. S.; "Thermal Conversion of Polynuclear Aromatic Compounds to Carbon", 0065-2393/88/0217 (1988), S. 269

/151/ Lewis, I. C.; Edstrom, T.; "Thermal Reactivity of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons", I, Org. Chem. 28 (1963), S. 2050

/152/ van Kienle, H.; Bäder, E.; "Aktivkohle und ihre industrielle Anwendung", Enke-Verlag Stuttgart (1980)

/153/ Jüntgen, H.; Reichenberger, J.; "Reaktivierung von Aktivkohle", Chem.-Ing. Tech. 49 (1977) Nr. 2, S. 159

/154/ Martinez-Alonso, A. et al; "Thermoanalytical studies of pitch pyrolysis", Journal of Thermal Analysis 38 (1992), S. 811 - 820

8. Verwendete Formelzeichen und Abkürzungen

Formelzeichen

c	Konzentration	[g/m³]
c_0	Eingangskonzentration	[mg/m³]
c_S	Sättigungskonzentration	[g/m³]
d	Porendurchmesser	[nm]
F	Symmetriefaktor	
h_{ADS}	Schütthöhe	[cm]
h_{MTZ}	Höhe der Massentransferzone	[cm]
K_{BET}	BET-Konstante	
K_H	Henry-Konstante	
K_F	Freundlich-Konstante	[m³/g]
K_L	Langmuir-Konstante	[m³/g]
m_{Ads}	Adsorbenseinwaage	[g]
MG	Molekulargewicht	[g/mol]
n	Freundlich-Konstante	
η	Wirkungsgrad	
R	Korrelationskoeffizient	
T	Temperatur	[K]
t_D	Durchbruchszeit	[h]
t_S	Sättigungszeit	[h]
t_H	halbe Durchbruchszeit	[h]
$\dot{V}$	Volumenstrom	[l_N/h]
v_{MTZ}	Geschwindigkeit der Massentransferzone	[cm/h]
w	Leerrohrgeschwindigkeit	[cm/s]
X	Beladung	[g/g]
X_D	Durchbruchsbeladung	[mg/g]
X_{mon}	Beladung bei monomolekularer Bedeckung	[g/g]
X_S	Sättigungsbeladung	[mg/g]

Abkürzungen

ECD	Electron Capture Detector
FD	Filmdicke
FID	Flammenionisationsdetektor
GC-MS	Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektroskopie
1H-NMR	Kernresonanzspektoskopie
HRGC/HRMS	hochauflösende Gaschromatographie gekoppelt mit hochauflösender Massenspektroskopie
ID	Innendurchmesser
ITD	Ion Trap Detector
MVA	Müllverbrennungsanlage
SRM	Standard Reference Material
TA Luft	Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft
TE	Toxizitätsäquivalent

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von August 1990 bis August 1993 am Institut für Chemische Technologie des Forschungszentrum Jülich GmbH (KFA)

Meinem Doktorvater, Herrn Professor Dr. rer. nat. E. Merz, dem Leiter des Instituts für Chemische Technologie, danke ich sehr herzlich für die Möglichkeit zur Durchführung dieser Arbeit und die mir hierbei durch seine wohlwollende Förderung zugestandenen Freiräume.

Herrn Prof. Dr. rer. nat. W. Keim, Inhaber des Lehrstuhls für Technische Chemie an der RWTH Aachen, gilt mein Dank für die Übernahme des Korreferats.

Für die Betreuung und Durchsicht dieser Arbeit sowie seine fachlichen Anregungen bedanke ich mich bei Herrn Dr. E. Zimmer.

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

Weiterhin danke ich Herrn Dr. A. Zajc von der TU München für die Dioxinmessungen sowie Herrn Chem.-Ing. W. Magiera für die Erkenntnisse, die sich bei den Arbeiten zur Erstellung einer Diplomarbeit (FH) im Rahmen dieser Dissertation ergaben.

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

FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH

KFA

Jül-2864
Januar 1994
ISSN 0944-2952