

Baden - Württemberg Projektträgerschaft Lebensgrundlage Umwelt und ihre
Sicherung

Forschungsbericht FZKA-BWPLUS

Gas-/Partikel - Wechselwirkung chlorierter Aromaten in der Müllverbrennung

von

H. Mätzing, W. Baumann, B. Becker, K. Jay, H.-R. Paur, H. Seifert

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Institut für Technische Chemie

Die Arbeiten des Projektträgers Lebensgrundlage Umwelt und ihre Sicherung werden mit Mitteln des
Landes Baden - Württemberg gefördert.

Förderkennzeichen: BWD 99001

41 Seiten
22 Abbildungen
13 Tabellen
39 Literaturstellen

April 2001

Gas-/Partikel - Wechselwirkung chlorierter Aromaten in der Müllverbrennung

Zusammenfassung

Im vorliegenden Forschungsvorhaben wird die Gas-/Partikelverteilung polychlorierter Dibenzodioxine und -furane im Abgas von MVA's experimentell und modelltheoretisch untersucht. Ziel ist es, die Bedingungen herauszufinden, unter denen die Bildung dieser Schadstoffe minimal ist und ihre Einbindung in die Partikelphase maximal. Darauf aufbauend sollen Vorschläge gemacht werden, wie sich die Rückhaltung von PCDD/F kostengünstiger gestalten läßt.

Aufgrund ihrer thermodynamischen Eigenschaften liegen die PCDD/F teilweise gasförmig und teilweise an Partikel gebunden vor. Der filtergängige Anteil kann über 50 % liegen und ist eine komplizierte Funktion mehrerer Parameter, wie z.B. Abscheidegrad des Filters, Temperatur, Dampfdrücke der PCDD/F, Staubkonzentration, Partikelgröße und Partikelzusammensetzung. Um die wichtigsten Einflußgrößen erkennen zu können, wird eine Vorgehensweise gewählt, in der Grundlagenexperimente unter wohl definierten Bedingungen durchgeführt, modelltheoretisch aufgearbeitet und mit Untersuchungen an realen MVA's verglichen werden.

Im Rahmen des Vorhabens wurden der neue Versuchsstand AEOLA, die Partikelmeßtechnik und die Dioxinanalytik aufgebaut und Grundlagenexperimente durchgeführt. Als Referenzpartikel dienten fraktionierte Flugstäube ($d < 20 \mu\text{m}$) aus der Versuchsanlage TAMARA sowie aus den Müllverbrennungsanlagen Stuttgart und Mannheim. Als Referenzaromat diente ein nicht toxisches Dioxin (1,2,3,4,6,9 – HxCDD) mit mittlerem Dampfdruck. Bekannte Mengen Staub und Dioxin wurden an den Versuchsanlagen AGATE 2 und AEOLA getrennt in einen (beheizten) Luft- bzw. Rauchgasstrom eindosiert und die sich einstellende Gas-/Partikel-Verteilung wurde im Temperaturbereich 25 - 200 °C gemessen. Es ergab sich, daß die Verteilung des HxCDD zwischen Gas- und Partikelphase von der Temperatur, dem Kohlenstoffgehalt der Partikel und der verfügbaren Partikeloberfläche (Porosität) abhängt. Bei geringem Kohlenstoffgehalt nimmt der gasförmige Anteil mit steigender Temperatur zu, und die Adsorptionenthalpie liegt im Bereich 40 - 50 kJ/mol. Mit steigendem Kohlenstoffgehalt nimmt der partikelförmige Anteil zu, und die Temperaturabhängigkeit wird kleiner. Bisher liegen zu wenige vergleichbare Daten von realen MVA's vor, um quantitative Vergleiche, insbesondere über ein größeres Kongenerenspektrum ziehen zu können.

Der vorhandene Aerosolcode wurde um ein Modell für die Adsorption gasförmigen Dioxins an die Partikel erweitert. Mit Hilfe des Modells wurde abgeschätzt, daß unter üblichen MVA - Bedingungen mehrere hundert ng PCDD/F pro Nm^3 und sec auf die Partikeloberfläche diffundieren können. Demgegenüber beträgt die Quellstärke für PCDD/F nach Literaturdaten im Dauerbetrieb nur etwa $20 \text{ ng/Nm}^3 \cdot \text{sec}$. Die Partikel haben somit ein hohes Potential als PCDD/F - Senke. Nach den hier vorliegenden Ergebnissen und entsprechenden Literaturdaten beträgt die Einbindung der PCDD/F in die Partikelphase etwa 10 - 50 % der Quellstärke. Es bestehen gute Chancen, daß sich dies im Parameterfeld Kohlenstoffgehalt - Temperatur - verfügbare Oberfläche optimieren läßt.

Gas/Particle Partitioning of Chlorinated Aromatics in Waste Incineration

Abstract

In this research project, the gas/particle partitioning of polychlorinated dibenzodioxins and -furans during MWI is investigated experimentally and numerically. The goal is to define conditions of minimum formation of these pollutants and maximum incorporation into the particulate phase. These data lead to more economic concepts for the reduction of PCDD/F emissions from waste incinerator flue gas.

Due to their thermodynamic properties, the PCDD/F undergo a partitioning between the gas phase and the particulate phase. Hence more than 50 % of the PCDD/F may escape the particle filter. This portion depends on several parameters, like dust removal efficiency, temperature, PCDD/F vapour pressures, as well as amount, size and composition of the particulates. In order to identify and quantify the most important parameters, basic experiments are performed under well known conditions which can be compared to some existing data from real incinerators. The results are compared and evaluated and serve to develop and verify the computer model.

During the project, the new test plant AEOLA was constructed, the instrumentations for particle sizing and dioxin analysis were installed and basic experiments were performed. In these, fractionated ($d < 20 \mu\text{m}$) fly ash samples from the TAMARA test incinerator and from two municipal solid waste incinerators were used as reference particles and a non-toxic dioxin (1,2,3,4,6,9 – HxCDD) with representative vapour pressure was chosen as reference substance. Known amounts of the particulates and the dioxin were fed separately into (heated) streams of air or flue gas and the resulting gas/particle ratio was determined at temperatures between 25 and 200 °C. Three parameters were found to control the gas/particle ratio: temperature, residual carbon and available surface (porosity) of the particles. The gaseous dioxin fraction was found to increase with increasing temperature, when the fly ash contained low amounts of residual carbon. In this case, the enthalpy of adsorption was 40 - 50 kJ/mol. With increasing amounts of residual carbon, the particulate dioxin fraction was found to increase and the temperature dependence of the gas/particle ratio became smaller. Further data from real incinerators are needed for quantitative comparison, in particular with other congeners.

A model of diffusive transport of gas phase dioxin to the particle surface was included into a previously developed aerosol code. This model predicts the amount of dioxin which can be transported to the particulates to be as high as several hundred ng per Nm^3 and sec under typical MWI conditions. This exceeds the source strength of PCDD/F which is estimated to be close to $20 \text{ ng/Nm}^3 \cdot \text{sec}$ during standard operation. Hence the fly ash has a high potential to serve as a sink of PCDD/F. According to the present measurements and related literature data, the incorporation of PCDD/F into the particulate phase is about 10 - 50 % of the source strength. There is a good chance to optimize this by proper adjustment of the control parameters temperature, residual carbon and particulate surface.

Inhalt

	Seite	
1.	Einleitung	1
1.1	Kurzbeschreibung und Verlauf des Vorhabens	2
2.	Modelltheorie	4
2.1	Bildung von PCDD/F	4
2.2	Modellvorstellungen zur Gas-/Partikel - Verteilung der PCDD/F	5
2.3	Beschreibung des Aerosolcodes	5
2.3	Berechnung der Adsorption von PCDD/F an Flugstaub	7
3.	Experimenteller Teil	12
3.1	Partikelmeßtechnik	14
3.2	Chemische Analyse der Partikel	15
3.3	PCDD/F - Analytik	15
4.	Ergebnisse	17
4.1	Chemische Zusammensetzung der Partikel	17
4.2	Partikelgrößenverteilung	18
4.3	Eignung des Filtermaterials und des XAD - Absorbers	20
4.4	Adsorption und Desorption von HxCDD an Filterstaubschichten	21
4.5	Referenzexperimente	23
4.5.1	Anlagenhintergrund	23
4.5.2	Grundbeladung der Flugasche	24
4.5.3	Gas-/Partikel - Verteilung von HxCDD	26
4.5.3.1	TAMARA - Flugasche	26
4.5.3.2	Flugasche der MVA Stuttgart	29
4.5.3.3	Flugasche der MVA Mannheim	31
4.5.3.4	Inertstaub	32
5.	Diskussion	34
5.1	Filterartefakte	35
5.2	Parameterabhängigkeit der Gas-/Partikel - Verteilung von HxCDD	36
5.3	Vergleich mit MVA - Daten	37
5.4	Schlußfolgerung	38
6.	Literatur	39

An dem Vorhaben haben mitgearbeitet:

M. Eichelberger
T. Kuck
M. Mackert
M. Magenheimer
B. Preindl
K. Woletz
M. Zimmermann

1. Einleitung

Bei der Verbrennung von Haus- und Sondermüll können gesundheitsschädliche polychlorierte Dibenzodioxine und Dibenzofurane (PCDD/F) entstehen, für die in der 17. BImSchV ein Emissionsgrenzwert von 0.1 ng TE/Nm^3 gesetzlich festgelegt wurde. Die EU - Kommission will diesen Grenzwert für alle EU Länder durchsetzen (LANGE, 1996). Um den Grenzwert zu erreichen und einzuhalten, werden verschiedene Primär- und Sekundärmaßnahmen angewandt, die in der Summe dazu geführt haben, daß die früher vielgescholtenen Hausmüllverbrennungsanlagen heute sogar eine Dioxinsenke darstellen (VEHLOW, 1997). Dieser Erfolg ist jedoch teuer erkauft, denn i.a. wird ein Großteil der Dioxinfracht durch sämtliche Komponenten der Rauchgasreinigungsanlage geschleppt, dort teilweise sogar angereichert und erst kurz vor dem Kamin in einem Adsorber (Aktivkohle, Herdofenkoks) aufgefangen.

Die Ursache für die recht aufwendigen Rückhalteverfahren liegt in den ungünstigen thermodynamischen Eigenschaften der PCDD/F: Aufgrund ihrer nicht vernachlässigbaren Dampfdrücke neigen die PCDD/F zur Aerosolbildung, d.h. sie liegen teils gasförmig, teils an Partikeln gebunden vor. Im Rauchgas von Müllverbrennungsanlagen ändert sich die Gas-/Partikel-Verteilung entlang der Rauchgasreinigungsstrecke entsprechend den jeweiligen Temperaturen und Konzentrationen. Die übliche Entstaubung nach Kessel reicht für eine vollständige Abscheidung der PCDD/F nicht aus. Der filtergängige Anteil ist vom Abscheidegrad des Filters, von der Temperatur, den Dampfdrücken der PCDD/F, der Staubkonzentration, der Partikelgröße und von der Partikelzusammensetzung abhängig. In ungünstigen Fällen können mehr als 50 % der PCDD/F gasförmig vorliegen (HUNSINGER et al., 1996, 1997). Dieser Anteil durchläuft und kontaminiert alle nachfolgenden RGR Stufen (KREISZ et al., 1996) und erfordert die oben angesprochenen teuren zusätzlichen Maßnahmen vor dem Kamin, um den Emissionsgrenzwert einzuhalten.

Um die Kosten zu reduzieren, die Anschaffung und Betrieb des Aktivkohlefilters verursachen, und um die ungewollte Anreicherung der PCDD/F in Wäschern und Rohrleitungen zu verhindern, muß die PCDD/F - Minderung in den Bereich des Staubabscheiders vorverlegt werden. Die bisherigen Ansätze dazu sind:

- Zerstörung der nach Filter gasförmig vorliegenden PCDD/F durch Elektronenstrahl (PAUR et al., 1998)
- Regenerierbarer Polyethylen - Absorber nach Filter (KREISZ et al., 1997)
- Zerstörung der gasförmigen und partikelförmigen PCDD/F durch geeignete Chemikalien (meist H_2O_2)
- Einbindung der gasförmigen PCDD/F in kohlenstoffhaltige, staubförmige Additive.

Darüberhinaus wurde von der Firma Von Roll eine Filterkerze entwickelt, die zur gleichzeitigen Entstaubung, Entstickung, Entschwefelung und Dioxinminderung nach Kessel eingesetzt werden soll (4D-Verfahren, FREY & CRAMER, 1999). Ein neuartiges Filtersystem zur katalytischen Zerstörung von PCDD/F wurde von der Firma Gore entwickelt (KLEINE-MÖLLHOFF et al., 1999). Der sog. REMEDIA - Filter befindet sich z.Z. in der Erprobung.

Bisher konnte sich keines der vorgeschlagenen Verfahren durchsetzen. Insbesondere fallen bei Zusatz von Aktivkohle oder Herdofenkoks zum Filterstaub erhebliche

Mengen Reststoffe an, die wiederum hohe Entsorgungskosten bedingen. Im vorliegenden Vorhaben wird deshalb eine günstigere Lösung gesucht. Ziel ist es, die Gas-/Partikel - Verteilung der PCDD/F mit einem durch Experimente verifizierten Rechenmodell quantitativ zu beschreiben. Mit Hilfe des Modells lassen sich Betriebsbedingungen vorhersagen, bei denen die PCDD/F-Bildung minimal ist und ihre Adsorption an die gasgetragenen Partikel bzw. an die abgeschiedene Staubschicht maximal. Dadurch wird die Kontamination der nachfolgenden Rauchgasreinigungsstufen vermindert und der gesetzliche Emissionsgrenzwert mit geringerem Aufwand garantiert.

Aus einer Reihe früherer Untersuchungen läßt sich schließen, daß das Gas/Partikel - Verhältnis der PCDD/F von mehreren Parametern abhängt:

- Temperatur
- Dampfdrücke der PCDD/F
- Staubkonzentration
- Partikelgröße
- Zusammensetzung/Oberflächeneigenschaften der Partikel.

Bisher fehlt jedoch eine konsistente Interpretation der (teilweise widersprüchlichen) Ergebnisse. Darüberhinaus wurden die meisten früheren Untersuchungen bei Temperaturen unter 100 °C durchgeführt, beispielsweise im Bereich des nachgeschalteten Aktivkohlefilters von MVA (z.B. SMOLKA, 1996) und in der freien Atmosphäre (z.B. EITZER & HITES, 1989; HIPPELEIN et al., 1996). Im vorliegenden Vorhaben wird dagegen die Gas-/Partikel-Verteilung der PCDD/F im Bereich des Staubfilters von MVA/SMVA gemessen und modelltheoretisch interpretiert. Darauf aufbauend sollen Konzepte entwickelt werden, die eine Minderung der filtergängigen PCDD/F – Fracht bewirken und dadurch zu einer Reduzierung der Kosten für die Rauchgasreinigung führen.

1.1 Kurzbeschreibung und Verlauf des Vorhabens

Ziel des Vorhabens ist die Modellierung der Aerosolphysik und -chemie von PCDD und PCDF im Bereich des Staubabscheiders von Müllverbrennungsanlagen. Mit Hilfe des Modells lassen sich Betriebsbedingungen vorhersagen, bei denen die PCDD/F-Bildung minimal ist und ihre Adsorption an die gasgetragenen Partikel bzw. an die abgeschiedene Staubschicht maximal. Dadurch wird die Kontamination der nachfolgenden Rauchgasreinigungsstufen vermindert und der gesetzliche Emissionsgrenzwert mit geringerem Aufwand erreicht.

Da der filtergängige PCDD/F – Anteil eine komplizierte Funktion mehrerer Parameter ist (s.o.), wird eine Vorgehensweise gewählt, in der Grundlagenexperimente durchgeführt, modelltheoretisch aufgearbeitet und mit Untersuchungen an realen MVA's verglichen werden. Im Rahmen des Vorhabens wurde der neue Versuchsstand AEOLA errichtet; die Partikelmeßtechnik und die Dioxinanalytik wurden aufgebaut. Die Experimente wurden an den Versuchsanlagen AGATE 2 und AEOLA durchgeführt. Als Referenzpartikel dienten fraktionierte Flugstäube ($d < 20 \mu\text{m}$) aus der TAMARA – Versuchsanlage und von den Müllverbrennungsanlagen Stuttgart und Mannheim. Als Referenzaromat diente ein nicht toxisches Dioxin (1,2,3,4,6,9 – HxCDD) mit mittlerem Dampfdruck. Bekannte Mengen Staub und Dioxin wurden

getrennt in einen (beheizten) Luft- bzw. Rauchgasstrom eindosiert und die sich einstellende Gas-/Partikel-Verteilung wurde gemessen.

Während der Untersuchungen stellte sich heraus, daß Glasfaserfilter sich nicht zur Trennung der Gas- und Partikelphase eignen, weil sie die Gas-/Partikel - Verteilung des HxCDD in unkontrollierbarer Weise beeinflussen und so zu nicht reproduzierbaren Ergebnissen führen. Bei Verwendung von Quarzfaserfiltern tritt dieser Artefakt nicht auf. Als bestimmende Parameter für die Verteilung des HxCDD zwischen Partikel- und Gasphase wurden die Temperatur, der Kohlenstoffgehalt der Partikel und die verfügbare Partikeloberfläche (Porosität) identifiziert.

Die Ergebnisse wurden mit Daten der Versuchsanlage TAMARA und anderen MVA - Daten verglichen. Es ergab sich eine verhältnismäßig gute Übereinstimmung, jedoch sind weitere Untersuchungen an MVA's notwendig, um die hier gewonnenen Erkenntnisse auf ein breiteres Kongenerenspektrum anwenden zu können. Der vorhandene Aerosolcode wurde um ein Modell für die Adsorption gasförmigen Dioxins an die Partikel erweitert. Mit Hilfe des Modells wurde abgeschätzt, daß die Diffusion unter üblichen MVA - Bedingungen schnell genug ist, um die PCDD/F quantitativ auf die Partikeloberfläche zu übertragen. Darüberhinaus wurde ein Filtercode entwickelt, mit dessen Hilfe sich die Änderung der Gas-/Partikel - Verteilung beim Durchgang durch Gewebefilter berechnen läßt. Bisher ist dieses Rechenmodell nur für das hier benutzte HxCDD verifiziert. Noch fehlende Daten für weitere Dioxine und Furane sind mit vergleichsweise geringem Aufwand meßbar.

2. Modelltheorie

2.1 Bildung von PCDD/F

Polychlorierte Dibenzop-dioxine und -furane bilden sich bei der Verbrennung von Haus- und Sondermüll, aber auch in Holzfeuerungen und bei der Metallverarbeitung. Überraschenderweise entstehen die PCDD/F nicht nur als direkte Verbrennungsprodukte im Brennraum, sondern auch später in der Abkühlungszone bei Temperaturen unter 600 °C durch heterogene Reaktionen auf Flug- bzw. Filterstäuben (z.B. BALLSCHMITER & SWEREV, 1987; BIRNBAUM, 1996; VOGG & STIEGLITZ, 1986). Selbst wenn man die "primären" (d.h. aus dem Brennraum emittierten) PCDD/F durch Nachverbrennung zerstört, können in der Abkühlungszone in ungünstigen Fällen wieder genauso hohe PCDD/F - Konzentrationen nachgewiesen werden wie vorher (BUEKENS et al., 1998). Als Bildungsmechanismen werden im wesentlichen drei Vorschläge diskutiert:

- die de-novo Synthese, nach der die PCDD/F Nebenprodukte der heterogenen Kohlenstoffoxidation sind
- Bildung der PCDD/F aus bestimmten anderen, ggf. chlorierten, Kohlenwasserstoffen ("Vorläufer")
- Überlagerung beider Mechanismen.

Ein wichtiges Argument für die de-novo Synthese ist der experimentelle Befund, daß sie als Voraussetzung nur die Anwesenheit von partikulärem Kohlenstoff, partikulärem Chlor und gasförmigem Sauerstoff benötigt. Weitere Rauchgaskomponenten können die de-novo Synthese beeinflussen. Z.B. katalysieren bestimmte Metallionen, insbesondere Cu^{2+} , die PCDD/F - Bildungsreaktionen. Eine zusammenfassende Übersicht findet sich bei HUANG & BUEKENS (1996). Einige Kohlenwasserstoffe können auch ohne partikulären Kohlenstoff wesentliche PCDD/F - Mengen bilden, beispielsweise Benzaldehyd (JIMÉNEZ-LEAL, 1998). Es gibt jedoch auch ein wichtiges Argument gegen die de-novo Synthese. Aus experimentellen Untersuchungen ist nämlich bekannt, daß die im kohlenstoffhaltigen Festbett entstehenden PCDD/F selbst bei 300 °C erst verdampfen, wenn der Kohlenstoffgehalt unter 2 Gew.-% sinkt (SCHLEIHAUF, 1996). Demzufolge müßte die de novo Synthese überwiegend zu partikelgebundenen PCDD/F führen, und gasförmige PCDD/F sollten eher vernachlässigbar sein. Die experimentellen Befunde zeigen jedoch, daß auch bei gutem Ausbrand noch große Mengen PCDD/F gebildet werden, die wegen des fehlenden Kohlenstoffs überwiegend gasförmig vorliegen (HUNSINGER et al., 1996, 1997). Die endgültige Klärung des Bildungsmechanismus wird sicher noch einige Zeit in Anspruch nehmen.

Unabhängig vom Bildungsmechanismus läßt sich aus den vorhandenen Literaturdaten jedoch eine ungefähre PCDD/F - Quellstärke abschätzen. Man braucht dazu nur die gemessenen Rohgaskonzentrationen vor Partikelfilter durch die Aufenthaltszeit im Kesselbereich (ca. 5 sec) dividieren. Aus einem Vergleich mehrerer Anlagen (BUEKENS et al., 1998; HUNSINGER et al., 1997) erhält man so einen Schätzwert von $20 \text{ ng/Nm}^3 \cdot \text{sec} \approx 2 \text{ ng TE/Nm}^3 \cdot \text{sec}$. Die Fehlerbreite ist natürlich recht hoch; inkl. An- und Abfahrphasen dürften die Werte um einen Faktor drei nach oben und unten variieren.

Aus der Sicht der Rauchgasreinigung ergibt sich nun folgender Zielkonflikt: Um kohlenstoffhaltige Ablagerungen und die de-novo Synthese zu vermeiden, müßte man den Ausbrand optimieren, was in neueren Anlagen ja auch angestrebt und erreicht wird. Damit mindert man aber auch den Kohlenstoffgehalt im Staubfilter und begünstigt so die Verflüchtigung der PCDD/F. Das vorliegende Vorhaben ist auch ein Beitrag zur Lösung dieses Konflikts.

2.2 Modellvorstellungen zur Gas-/Partikel - Verteilung der PCDD/F

Nach dem bisherigen Verständnis der PCDD/F - Bildung ist es wahrscheinlich, daß die im Bereich des Staubfilters nachweisbaren Mengen überwiegend in abgelagerten und luftgetragenen Flugstäuben entstehen. Durch teilweise Verdampfung bzw. Desorption stellt sich eine temperaturabhängige und stoffspezifische Gas-/Partikel - Verteilung ein. Die Thermodynamik der Gas-/Partikel - Verteilung von PCDD/F und anderen (chlorierten) Aromaten ist in früheren Untersuchungen mehrfach diskutiert worden. Die Kinetik wird dagegen im vorliegenden Vorhaben erstmals behandelt (Abschn. 2.4).

Der Ausgangspunkt aller thermodynamischen Beschreibungen der Gas-/Partikel - Verteilung von PCDD/F ist die Langmuir'sche Formulierung des Adsorptions-/Desorptionsgleichgewichts. Dies begründet sich hauptsächlich daraus, daß im Fall der PCDD/F und einigen anderen Aromaten stets mit einer sehr geringen Oberflächenbelegung zu rechnen ist, typischerweise mit 1/1000 - 1/10 einer Monoschicht. Daraus ergibt sich bei konstanter Staubkonzentration für das Verhältnis c_g/c_p von gasförmiger zu partikelförmiger Substanzmenge

$$\begin{aligned} \log c_g/c_p &\text{ ist proportional } 1/T \\ c_g/c_p &\text{ ist proportional dem Sättigungsdampfdruck } P_0 \end{aligned}$$

(z.B. YAMASAKI et al., 1982; EITZER & HITES, 1989; STOREY & PANKOW, 1992; SMOLKA, 1996). Trotz zahlreicher systematischer und zufälliger Fehlerquellen lassen sich diese Zusammenhänge im Temperaturbereich 0 - 30 °C experimentell in guter Näherung nachweisen (PANKOW & BIDLEMAN, 1992). Auch die Daten von SMOLKA (1996), die bei $T \approx 60 - 100$ °C in der Umgebung des Aktivkohlefilters erhalten wurden, unterstützen diese Theorie. Als Sättigungsdampfdruck wird dabei häufig, aber nicht notwendigerweise, der Dampfdruck der unterkühlten Schmelze verwendet. Die Desorptionsentropie wird gleich der Verdampfungsentropie der unterkühlten Schmelze angenommen, die Desorptionsenthalpie ist für die meisten PAH's nur 4 - 12 kJ/mol höher als die Verdampfungsenthalpie (PANKOW & BIDLEMAN, 1992). Wenn sich dies bestätigt, müßte das Adsorptions-/Desorptions - Gleichgewicht fast die gleiche Temperaturabhängigkeit haben wie das Gas - Flüssig - Gleichgewicht. Im vorliegenden Vorhaben wird dies erstmals über einen weiten Temperaturbereich untersucht.

2.3 Beschreibung des Aerosolcodes

Der hier benutzte Aerosolcode wird im Rahmen des F&E - Programms "Technische Aerosole" im Forschungszentrum Karlsruhe entwickelt. Ziel der Codeentwicklung ist die quantitative Modellierung des Aerosolverhaltens in technischen Anlagen unter

Berücksichtigung der Entstehung, des Transports, der Ablagerung und der Abscheidung von Partikeln. Ein solches Rechenmodell erfordert die Verknüpfung von Aerosoldynamik, Thermodynamik, Reaktionskinetik und Strömungsmechanik. Voraussetzung für die Machbarkeit eines solchen Vorhabens ist die Wahl eines geeigneten mathematischen Verfahrens zur Lösung der Koagulationsgleichungen bzw. der General Dynamics Equation (GDE). Das Lösungsverfahren soll die für die übrigen Transport- und Reaktionsgleichungen benötigten Aerosoleigenschaften mit bestmöglicher Genauigkeit und möglichst geringem Zeitaufwand berechnen, und es soll mit den anderen Modellteilen verknüpfbar sein. Diese Forderungen lassen sich mit der sog. Momentenmethode erfüllen. Dabei wird der Typ der Größenverteilung oder auch die Überlagerung mehrerer Verteilungen vorgegeben, und es werden - im Gegensatz zu diskreten Modellen - nur integrale Aerosoleigenschaften berechnet, z.B. mittlerer Durchmesser, mittlere Oberfläche, mittleres Volumen (= Momente). Einzelne Größenklassen werden nicht explizit aufgelöst, daher rührt die geringe Rechenzeit und eine implizit höhere Genauigkeit bzgl. der Massenerhaltung im Vergleich zu diskreten Verfahren. Nachteile der Momentenmethode sind die Beschränkung auf wenige Typen von Größenverteilungen (z.B. log-normal) und auf Fälle, in denen der Kelvin-Effekt vernachlässigbar ist. Die Einschränkung auf log-Normalverteilungen ist unkritisch, da technische Aerosole i.a. gut mit log-Normalverteilungen charakterisiert werden können. Die Vernachlässigung des Kelvin-Effekts ist solange tragbar, wie neben dem Partikeldurchmesser andere Größen (Temperatur, Zusammensetzung etc.) den Dampfdruck der Partikel wesentlich bestimmen. Die Nachteile der Momentenmethode werden durch die Anwendbarkeit auf komplizierte Strömungsverhältnisse, z.B. in gekrümmten Rohrleitungen, Wäschern und Filtern, bei weitem aufgehoben. Darüberhinaus können Abweichungen der Partikel von der Kugelform durch Formfaktoren berücksichtigt werden.

Ein weiterer wichtiger Aspekt ist die Wahrscheinlichkeit, daß in den erwähnten technischen Anlagen (MVA, SMVA) häufig Partikel unterschiedlicher stofflicher Zusammensetzung und Größenklasse gleichzeitig anzutreffen sind, z.B. Flugasche und Ruß, filtergängiger Staub und Wassertropfen. Um diese Fälle wenigstens qualitativ berücksichtigen zu können, erschien es sinnvoll, das Koagulationsmodell auf binäre, bimodale Größenverteilungen auszulegen.

Die Struktur des Aerosolcodes ist in MÄTZING (1997) beschrieben und in Abb. 1 anschaulich dargestellt. Danach berechnet der Code den Stoffaustausch zwischen Gas- und Partikelphase sowie die damit verbundenen Zustandsänderungen bei gleichzeitiger Koagulation. Der Code wurde zunächst auf die Kondensation von Wasserdampf auf hygroskopischen Salzpartikeln angewendet und verifiziert (MÄTZING et al., 1998). Um die Adsorption von PCDD/F auf Flugstaub zu berechnen, wurde der Code um ein entsprechendes Diffusionsmodell erweitert, das in Abschn. 2.4 näher beschreiben ist.

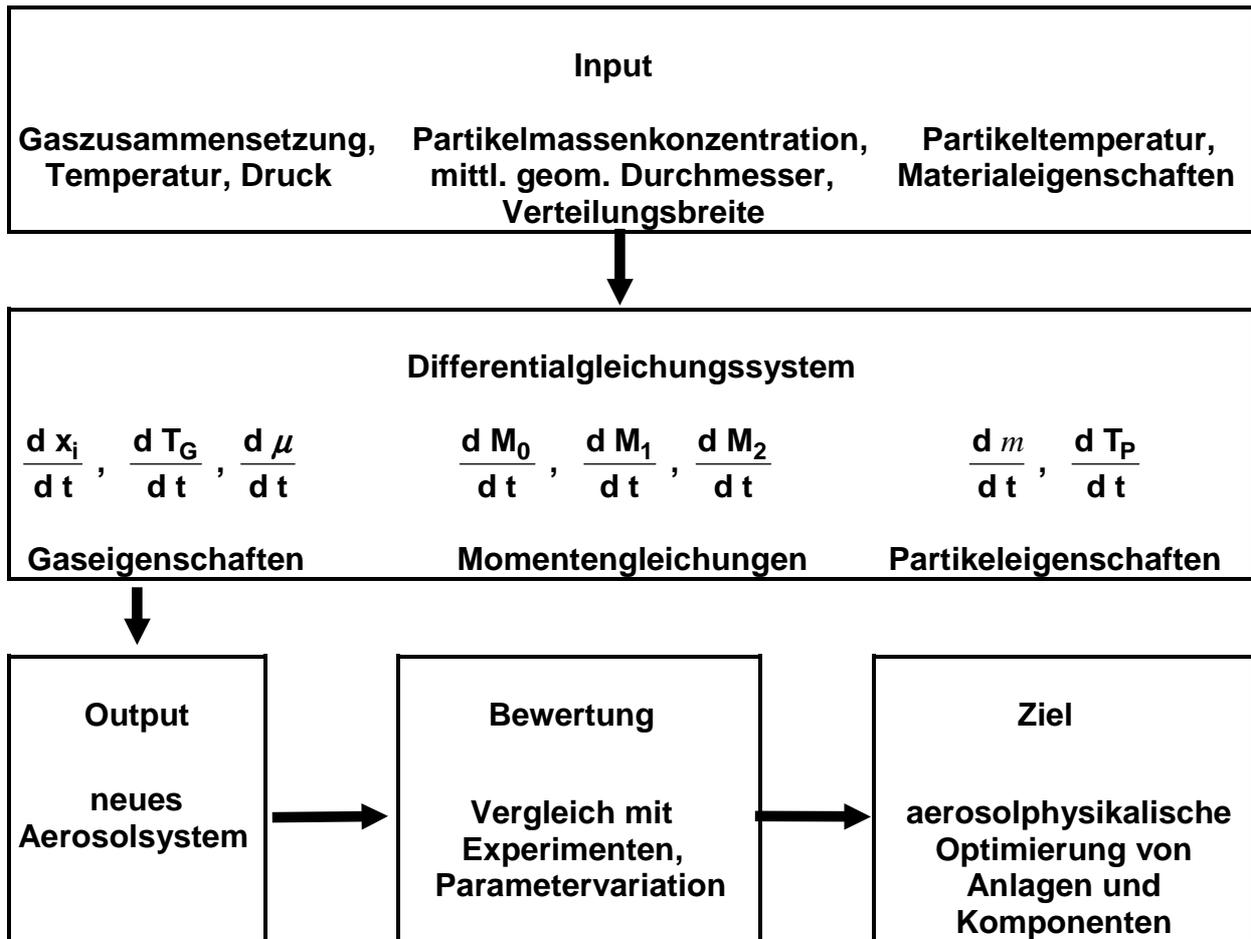


Abb. 1: Struktur des Aerosolcodes

2.4 Berechnung der Adsorption von PCDD/F an Flugstaub

Ein vollständiges Modell der Gas-/Partikel - Verteilung von PCDD/F sollte die PCDD/F - Bildung in der Partikel- und in der Gasphase enthalten, sowie die Adsorption und Desorption an der Partikeloberfläche in Abhängigkeit von den Dampfdrücken und von den Partikeleigenschaften. Darüberhinaus ist es wünschenswert, mögliche Verfälschungen der Gas-/Partikel - Verteilung quantitativ bewerten zu können, die während und durch die filtrierende Probenahme eintreten können (Filterartefakte; MADER & PANKOW, 2000).

Nachstehend werden die Thermodynamik und die Kinetik der Gas-/Partikel - Wechselwirkung vorgestellt und diskutiert. Während die thermodynamischen Aspekte von Adsorptions-/Desorptionsgleichgewichten aus der Literatur verhältnismäßig gut bekannt sind (e.g. MADER & PANKOW, 2000; STOREY & PANKOW, 1992; YAMASAKI et al., 1982), ist die Kinetik der Gleichgewichtseinstellung praktisch noch gar nicht betrachtet worden. Die Auswertung der Versuchsergebnisse basierte deshalb bisher immer auf der Annahme, daß im luftgetragenen Zustand ein Gleichgewicht eingestellt war, das durch die Probenahme nicht beeinflusst wird, wenn die richtigen Filtermaterialien und Gasabsorber gewählt werden. Im folgenden wird gezeigt, mit welchen Gas-/Partikel - Wechselwirkungen in der Filterstaubschicht zu rechnen ist, wenn im aerosolförmigen, luftgetragenen Zustand kein Adsorptions-

/Desorptionsgleichgewicht eingestellt ist. Es wird gezeigt, daß in diesem Fall die Gas-/Partikel - Verteilung in der Filterstaubschicht verändert wird, auch wenn sich die verwendeten Materialien gegenüber der beprobten Substanz inert verhalten. Diese Betrachtung hat natürlich nicht nur Bedeutung für die Auswertung der Meßergebnisse, sondern läßt sich ganz analog auch auf konkrete Situationen am Gewebefilter von MVA's übertragen. In der folgenden Darstellung wird entsprechend den durchzuführenden Experimenten davon ausgegangen, daß ein bekanntes Referenzdioxin (1,2,3,4,6,9 - Hexachlordibenzo-p-dioxin, kurz HxCDD) in bekannter Menge gasförmig vorliegt und ganz oder teilweise an die Partikel adsorbiert wird.

Für den hier benutzten Flugstaub mit $d_g \approx 0.5 \mu\text{m}$, $\ln \sigma_g \approx 0.7$, liegt die Knudsenzahl nahe 0.3, d.h. im Kontinuumsbereich. Daher ist der Massentransport des Referenzaromaten (HxCDD) von der Gasphase zur Partikeloberfläche diffusionskontrolliert und läßt sich durch folgendes Zeitgesetz erster Ordnung beschreiben:

$$\frac{d [\text{HxCDD}_{(g)}]}{dt} = - 2 \pi D \cdot d_p \cdot [\text{HxCDD}_{(g)}] \cdot N \quad (1)$$

Darin bedeutet d_p den (mittleren) Partikeldurchmesser, N die Partikelanzahlkonzentration und D den Diffusionskoeffizienten des Dioxins. Für höhere Knudsenzahlen (Übergangsbereich) kann noch der sog. Cunningham - Faktor hinzugefügt werden (FRIEDLANDER, 1977). Der Diffusionskoeffizient des Dioxins läßt sich aus der mittleren freien Weglänge λ_g des Gases und der mittleren thermischen Geschwindigkeit \bar{v} des Dioxins berechnen:

$$D \approx \frac{1}{3} \lambda_g \cdot \bar{v} = \frac{1}{3} \lambda_g \cdot \sqrt{\frac{8 R T}{\pi M}} \quad (2)$$

(T = Temperatur [K], M = Molmasse des Dioxins).

Die Geschwindigkeitskonstante für den Transport des HxCDD zur Oberfläche der gasgetragenen Partikel ist danach $k_{\text{hin}} = 2 \pi D d_p N$ [sec^{-1}].

Das Adsorptions-/Desorptionsgleichgewicht läßt sich durch folgende Gleichung darstellen (e.g. MADER & PANKOW, 2000; YAMASAKI et al., 1982):



Die Gleichgewichtskonstante ist dann definiert als

$$K = \frac{[\text{Hx}_{(ads)}]}{[\text{Hx}_{(g)}]} \left[\frac{\text{ng} / \text{g}}{\text{ng} / \text{Nm}^3} = \frac{\text{Nm}^3}{\text{g}} \right] \quad (4)$$

Da man die Gleichgewichtskonstante auch als Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten von Antransport und Wegtransport ("Hin- und Rückreaktion") auffassen kann, ergibt sich $k_{\text{weg}} = k_{\text{hin}} / K$ [$\text{g}/\text{Nm}^3 \cdot \text{sec}$].

Die Geschwindigkeitskonstanten k_{hin} für den Transport zur Partikeloberfläche und k_{weg} für die umgekehrte Richtung sind nur dann gleich den Geschwindigkeitskonstanten k_{ads} und k_{des} für die Adsorption und die Desorption, wenn jedes antransportierte Molekül auch tatsächlich adsorbiert wird. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Molekül an der Partikeloberfläche tatsächlich adsorbiert wird, läßt sich mit einem dimensionslosen Faktor α beschreiben, der Werte zwischen 0 und 1 annehmen kann (Akkommodationskoeffizient) und experimentell bestimmbar ist. Damit erhält man

$$k_{\text{ads}} = \alpha \cdot 2 \pi D d_p N \quad [\text{sec}^{-1}] \quad (5)$$

$$k_{\text{des}} = \alpha \cdot 2 \pi D d_p N / K \quad [\text{g}/\text{Nm}^3 \cdot \text{sec}] \quad (6)$$

Die Adsorptions-/Desorptionsvorgänge auf dem Filterstaubkuchen lassen sich ebenfalls mit Hilfe des Gleichgewichts (3) beschreiben, wenn das Filtermaterial selbst keinen meßbaren Beitrag verursacht. Der Unterschied zum Aerosolsystem besteht nur darin, daß An- und Abtransport der gasförmigen Substanz durch die Gasströmung bewirkt werden, so daß die Gasmenge, die mit dem Filterkuchen in Wechselwirkung steht, ständig ausgetauscht bzw. erneuert wird. Für die Zeitabhängigkeit der Konzentration an gasförmigem HxCDD gilt dann:

$$\frac{d [\text{HxCDD}_{(g)}]}{dt} = - k_1 [\text{HxCDD}_{(g)}] \cdot m_{\text{Staub}} + k_{-1} [\text{HxCDD}_{(\text{ad})}] \cdot m_{\text{Staub}} \quad (7)$$

Darin sind k_1 [$1 / \text{g}_{\text{Staub}} \cdot \text{sec}$] und k_{-1} [$1 / \text{Nm}^3 \cdot \text{sec}$] die effektiven (und auch meßbaren) Geschwindigkeitskonstanten für die Adsorption und Desorption im Festbett. Das Verhältnis aus k_1 und k_{-1} ist wiederum die o.a. Gleichgewichtskonstante K .

Im Realfall ist die Staubmenge m_{Staub} im Filterkuchen nicht konstant, sondern wird mit der Zeit größer (bis zur Abreinigung). Außerdem können die Konzentrationen an gasförmigem oder adsorbiertem HxCDD mit dem Zustand des Aerosolsystems variieren bzw. in MVA's mit Betriebszuständen (z.B. An- und Abfahrphasen). Dies läßt sich im Rahmen einer Modellrechnung berücksichtigen, indem man zusätzlich adäquate Quell- und Senkterme einfügt.

Im folgenden Beispiel wird auf den Fall näher eingegangen, wo sich im Aerosolsystem vor Filter irgendein Zustand eingestellt hat, der ggf. durch die Adsorptions-/Desorptionsvorgänge im Filterstaubkuchen verändert wird. Falls sich bereits im Aerosolsystem ein Gleichgewichtszustand eingestellt hat, wird dieser im Filterkuchen erhalten bleiben. Die möglichen Gleichgewichtszustände sind gekennzeichnet durch die Beziehung $[\text{HxCDD}_{(\text{ads})}] = K \cdot [\text{HxCDD}_{(g)}]$. In einer Auftragung der Filterstaubbeladung $[\text{HxCDD}_{(\text{ads})}]$ in $[\text{ng}/\text{g}]$ gegen die Konzentration in der Gasphase $[\text{HxCDD}_{(g)}]$ in $[\text{ng}/\text{Nm}^3]$ liegen sie auf einer Gerade durch den Ursprung mit der Steigung K in $[\text{Nm}^3/\text{g}]$ (s. Abb. 2).

Jeder andere Punkt in der Abb. 2 stellt einen instabilen Nichtgleichgewichtszustand dar. Beim Durchtritt des Gases durch die Filterkuchenschicht finden daher sukzessive Adsorptions-/Desorptionsvorgänge statt, bis ein Gleichgewichtszustand erreicht wird. Alle denkbaren Änderungen verlaufen im Diagramm nach Abb. 2 auf Geraden mit der Steigung $- 1/[m_{\text{Staub}}]$ in $[\text{Nm}^3/\text{g}]$. Darin ist $[m_{\text{Staub}}]$ die (hier als konstant angenommene) Staubmassenkonzentration. Die Geschwindigkeit, mit der sich das System in Richtung Gleichgewicht bewegt, hängt sowohl von den Geschwindigkeitskonstanten ab wie auch von den aktuellen Konzentrationen. Je näher das

System dem Gleichgewicht kommt, desto langsamer wird dieser Prozeß. Dies erkennt man in der Abb. 2 am kleiner werdenden Abstand der durch Dreiecke gekennzeichneten Systemzustände.

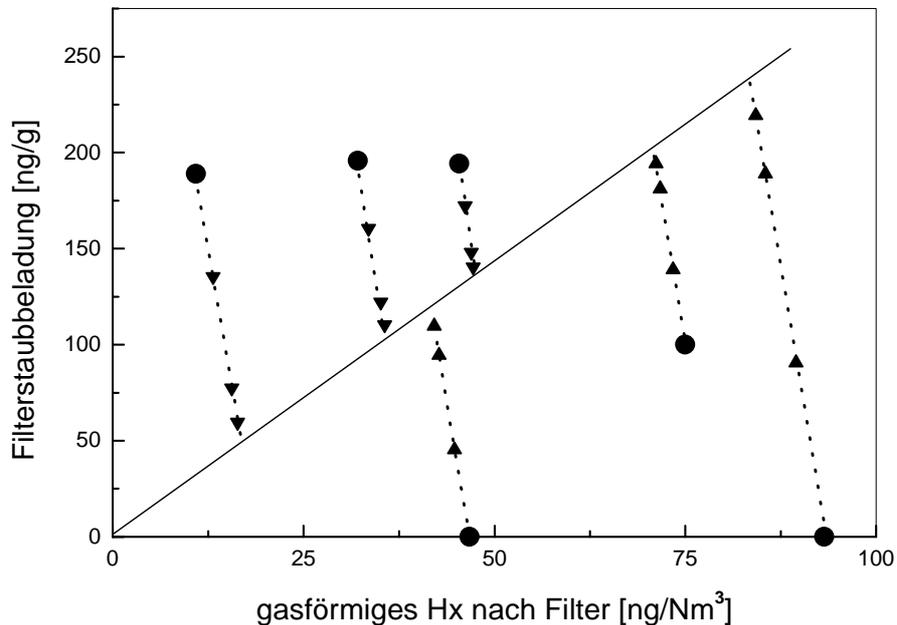


Abb. 2: Skizze der Gleichgewichtseinstellung auf dem Filterkuchen (● Anfangszustand im Aerosol vor Filter; ▲, ▼ Filterstaubbelastung und Gasphasenkonzentration nach den Zeiten t, 3t und 9t)

Die o.g. Beziehungen lassen sich ganz allgemein in der Praxis anwenden. Dazu muß die Gleichgewichtseinstellung für den betreffenden schwerflüchtigen Aromaten und den betreffenden Staub als Funktion der Temperatur gemessen werden. Hierfür eignet sich ein einfaches Strömungssystem, in dem eine vorgegebene Staubschicht mit dem Aromaten begast wird, um die pro Zeiteinheit adsorbierte Menge zu messen. Im vorliegenden Vorhaben wurde dies in einer Laboranlage mit dem HxCDD und zwei Flugstäuben durchgeführt (MVA Stuttgart und MVA Mannheim). Als Versuchsparameter wurden die Staubmenge, die Anfangskonzentration des gasförmigen Aromaten und die Versuchszeit variiert.

In einem zweiten Satz von Experimenten wird die Staubschicht mit einer bekannten Menge des Aromaten dotiert und die Desorption bei Durchströmung von Luft (oder einer anderen gewünschten Gasmischung) gemessen.

Man erhält aus diesen Experimenten die Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_{-1} aus Gl. (5) sowie die Gleichgewichtskonstante K . Damit läßt sich die Gas-/Partikel - Verteilung im Aerosolsystem (Gl. (1) - (2)) und im nachfolgenden Partikelfilter quantitativ modellieren. Wenn diese Meßdaten für eine größere Zahl unterschiedlicher Aromaten, Stäube und Gaszusammensetzungen vorliegen, lassen sich Verallgemeinerungen für verschiedene Stoffklassen, Staubeigenschaften und bestimmte gasförmige Komponenten (z.B. Wasserdampf) herleiten.

Bereits ohne Kenntnis der thermodynamischen Daten lässt sich nach den Gl. (1) - (2) abschätzen, ob die üblicherweise in MVA vorhandenen Partikel eine nennenswerte Dioxinsenke darstellen können. Die Tab. 1 zeigt eine entsprechende Rechnung (Diffusionskoeffizient der PCDD/F bzw. des HxCDD $\approx 3.5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{sec}$). Danach erreicht man bei Partikelkonzentrationen von $100 \text{ mg}/\text{Nm}^3$ eine PCDD/F - Minderung von mehreren hundert $\text{ng}/\text{Nm}^3 \cdot \text{sec}$, wenn die Partikeldurchmesser um $1 \text{ }\mu\text{m}$ liegen, und wenn die PCDD/F irreversibel an die Partikel gebunden werden. Dies ist deutlich höher als die in Abschn. 2.1 abgeschätzte Quellstärke von $20 \text{ ng}/\text{Nm}^3 \cdot \text{sec}$. Die Lebensdauer der PCDD/F bzgl. Einbindung in die Partikelphase liegt dementsprechend auch deutlich unter 1 sec . Bemerkenswerterweise entsprechen die Konzentrationsverhältnisse in der Tab. 1 in guter Näherung den Bedingungen bei der Versuchsanlage TAMARA, trotzdem werden die PCDD/F dort nahezu quantitativ in der Gasphase gefunden (Hunsinger et al., 1997), die ibid. zitierte großtechnische Vergleichsanlage mit etwas ungünstigeren Konzentrationsverhältnissen weist dagegen eine 30 - 40 %ige Einbindung der PCDD/F in die Partikelphase auf. Dies zeigt deutlich, daß neben dem in der Tab. 1 betrachteten Gas - Partikel - Transfer noch andere Faktoren für die Gas/Partikel-Verteilung bestimmend sind. Die Tab. 1 beschreibt demnach die maximal mögliche Wirkung von Flugstäuben als PCDD/F - Senke, die bei geeigneten Betriebsbedingungen erreichbar ist. Das praktische Ziel einer frühzeitigen effizienten Einbindung der PCDD/F in die Partikelphase ist bereits mit etwa 20 - 50 % dieses Ideals erreicht.

Tab. 1: Abschätzung der Effizienz von kohlenstofffreien Flugstäuben als PCDD/F - Senke ($T \approx 150 \text{ }^\circ\text{C}$)

Partikel- durchm. [μm]	Partikel- konzentration ¹⁾		Partikel- oberfläche ²⁾ [m^2/Nm^3]	resultierende Dioxinsenke ³⁾ [$\text{ng}/\text{Nm}^3 \cdot \text{sec}$]
	[$1/\text{Nm}^3$]	[mg/Nm^3]		
0.1	$2.4 \cdot 10^{14}$	100	7.5	$5 \cdot 10^4$
1.0	$2.4 \cdot 10^{11}$	100	0.75	$5 \cdot 10^2$
10	$2.4 \cdot 10^8$	100	0.075	5

¹⁾ Partikeldichte = $0.8 \text{ g}/\text{cm}^3$ ²⁾ bei Kugelform ³⁾ Anfangskonzentration $100 \text{ ng}/\text{Nm}^3$

3. Experimenteller Teil

Die Experimente wurden an den Versuchsständen AGATE - 2 (BAUMANN & PAUR, 1991) und AEOLA durchgeführt. Der Versuchsstand AEOLA wurde während dieses Vorhabens neu errichtet. Der Gesamtdurchsatz betrug jeweils $500 \text{ Nm}^3/\text{h}$. Einige Untersuchungen zu Filterartefakten und zu Adsorptions-/Desorptionsvorgängen in Staubschichten wurden an einer kleineren Laboranlage ($1 \text{ Nm}^3/\text{h}$) durchgeführt (BENDADOUCH, 1999; ZIMMERMANN, 2000).

Als Partikel wurden redispergierte Flugstäube der Müllverbrennungsanlagen TAMARA, Stuttgart und Mannheim verwendet. Das Rohmaterial wurde gesichtet, um die Partikelfraktion mit $d > 20 \mu\text{m}$ zu entfernen. Die verbliebene Feinfraktion wurde physikalisch (Dichte, Partikelgrößenverteilung) und chemisch (Elementaranalyse, Dioxingehalt) charakterisiert. Zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung wurden Elektronenmikroskopie, Lichtstreuung (PCS 2000, Fa. Palas), Mobilitätsanalysator (SMPS, Fa. TSI) und Impaktor verwendet. Die gemessenen Größenverteilungen wurden als log-normal Verteilungen approximiert.

Dichte, Oberfläche und Porengrößenverteilung wurden mittels BET – Methode und Hg – Porosimetrie bei der Universität Karlsruhe (Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik) sowie bei der Fa. Quantachrome gemessen. Die Elementaranalyse der Flugasche wurde mittels TRFA durchgeführt. Der Kohlenstoffgehalt wurde coulometrisch bestimmt.

Der Gehalt der Partikel an tetra – octachlorierten Dioxinen und Furanen wurde mittels hochauflösender MS bestimmt (JAY & STIEGLITZ, 1995). Dabei wurden die PCDD/F mittels Toluolextraktion oder mittels Hochdruckextraktion gelöst. Die Hochdruckextraktion führt gewöhnlich zu höheren PCDD/F - Werten, da zusätzlich zu den an der Oberfläche gebundenen PCDD/F auch die in die Partikelmatrix eingebundenen PCDD/F berücksichtigt werden. Bei den Referenzexperimenten und Laborversuchen, die mit nur einem Kongeneren (1,2,3,4,6,9 - Hexachlordibenzo-p-dioxin) durchgeführt wurden, konnten die Probenmengen mittels GC - ECD gemessen werden. Da auch hierbei nur mit Toluolextraktion gearbeitet wurde, werden im folgenden nur die damit erhaltenen Werte betrachtet.

Die Abb. 3 zeigt eine schematische Übersicht über den Versuchsaufbau, die experimentellen Bedingungen und die Probenahme. Das nicht toxische 1,2,3,4,6,9 - Hexachlordibenzo-p-dioxin wurde in Hexan gelöst und zusammen mit Flugaschepartikeln in einen Luft- oder Rauchgasstrom ($500 \text{ Nm}^3/\text{h}$) eindosiert. Die Anfangskonzentrationen betragen typischerweise $100 \text{ ng}/\text{Nm}^3$ bzw. $100 \text{ mg}/\text{Nm}^3$. Die sich einstellende Gas-/Partikel - Verteilung wurde nach Aufenthaltszeiten von ca. 1.5 sec (AGATE-2) bis zu 9 sec (AEOLA) als Funktion der Temperatur gemessen. Probenahme und Analytik erfolgten mit mehreren Methoden gleichzeitig, um systematische Fehler (Filterartefakte) erkennen und vermeiden zu können.

Für die Probenahme wurde eine thermostatisierte Glassonde entwickelt (s. Abb. 4), die sich an die Rohrleitung anflanschen ließ, so daß die um 90° gewinkelte Sondenmündung genau auf die Rohrleitungsachse ausgerichtet war. Der gasseitige Sondendurchmesser betrug 12 mm, woraus sich für einen Gesamtdurchsatz von $500 \text{ Nm}^3/\text{h}$ bei isokinetischer Absaugung ein Probenvolumenstrom von $13.33 \text{ NI}/\text{min}$ ergab. Die Partikel wurden anfangs auf mit Dichlormethan extrahierten Glasfaser-

filtrern abgeschieden, deren Neigung zu Meßartefakten anfangs als besonders gering eingeschätzt wurde (KAUPP & UMLAUF, 1992). Später wurden Quarzfaserfilter verwendet, weil damit in den Laborversuchen bessere Reproduzierbarkeiten erzielt wurden. Der partikelfreie Probenvolumenstrom wurde sodann durch eine XAD-Kartridge geleitet, um das in der Gasphase verbliebene Dioxin aufzufangen. In Vorversuchen wurde der Dioxin-Nullwert (Anlagenhintergrund) bestimmt, und es wurde untersucht, in welchem Maße Dioxin vom Partikelfilter abdampfen kann. In einigen anderen Versuchen wurden die Partikel mit einem Impaktor aufgefangen; das Ziel dabei war die Bestimmung der Gas-/Partikel-Verteilung des Dioxins als Funktion der Partikelgröße.

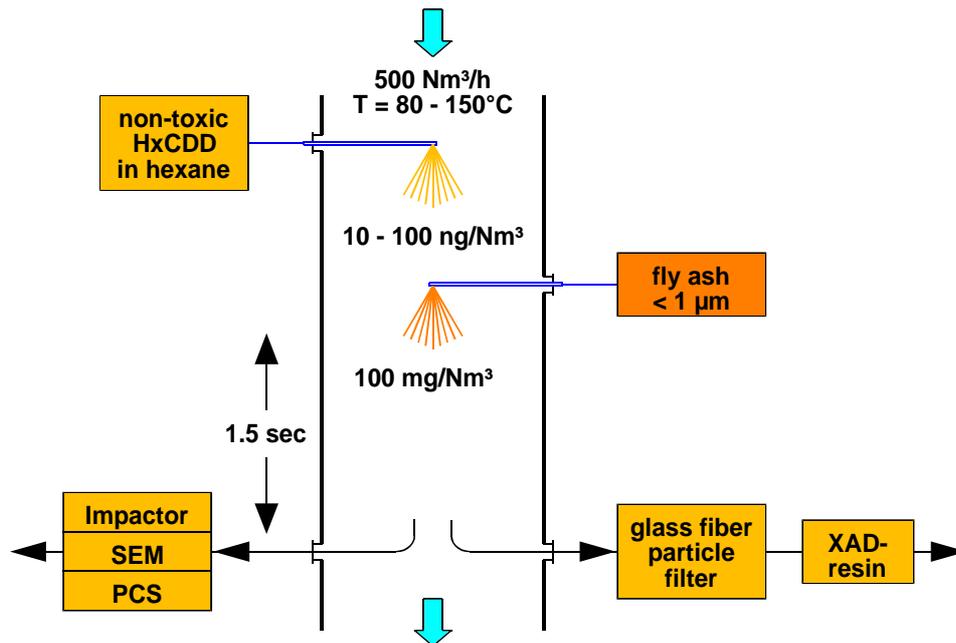


Abb. 3: Schema des Versuchsaufbaus

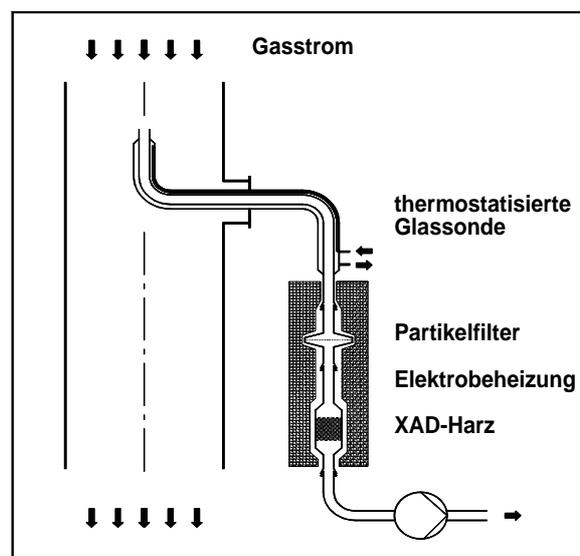


Abb. 4: Glasprobenahmesonde mit Partikelfilter und XAD - Adsorber

Die Abb. 5 zeigt ein Fließbild des neuen Versuchsstands AEOLA.

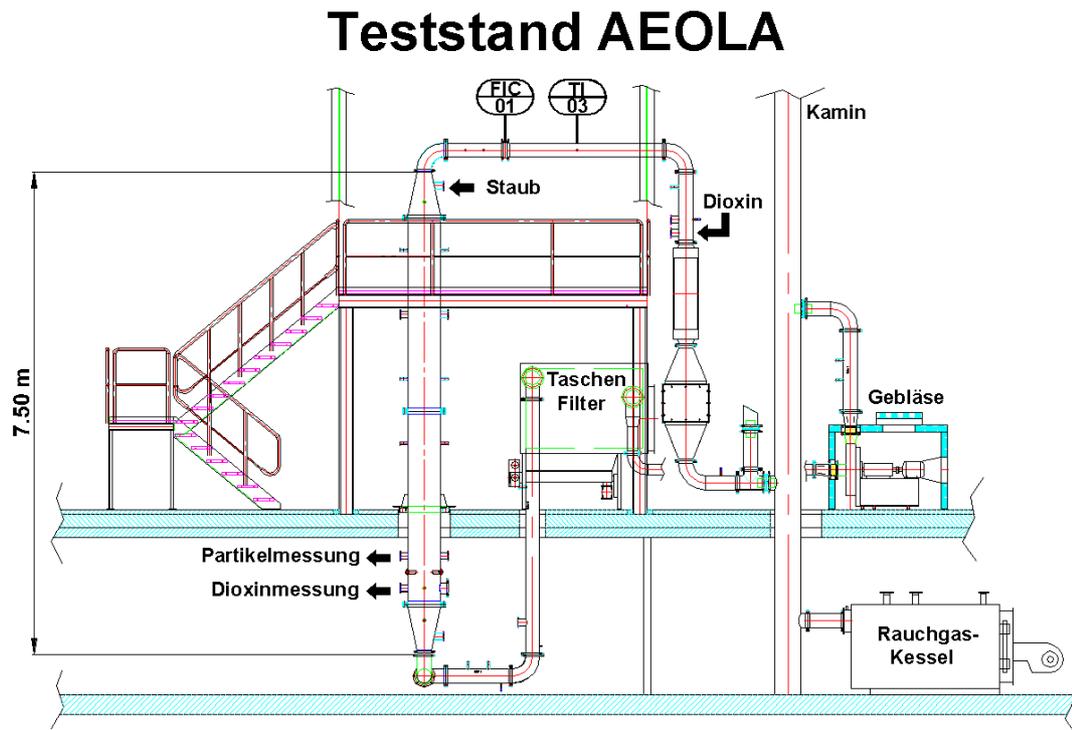


Abb. 5: Fließbild des Versuchsstands AEOLA

3.1 Partikelmeßtechnik

Die Partikelmassenkonzentration und die Größenverteilung wurde mit folgenden Geräten gemessen:

- Mobilitätsanalysator (SMPS, Fa. TSI, Meßbereich 0.1 - 0.8 μm)
- Streulichtanalysator (PCS, Fa. Pallas, Meßbereich 0.3 - 20 μm)
- Impaktor (Anderson Mark III, Meßbereich 0.5 - 20 μm)
- Gravimetrie + Rasterelektronenmikroskop (REM, Meßbereich ab 0.25 μm)

Dabei wurde jedoch festgestellt, daß die gesamte Größenverteilung sich über einen Bereich von mehr als zwei Größenordnungen erstreckt ($d \approx 0.1 - 20 \mu\text{m}$) und deshalb nicht mit einem einzelnen Gerät vollständig meßbar ist: Während das SMPS vorwiegend den "linken Ast" der Größenverteilung mißt, erhält man mit den anderen Verfahren den "rechten Ast" der Größenverteilung. Die gemessenen Teile können entweder direkt durch Kurvenanpassung als log - Normalverteilungen interpretiert werden oder indirekt durch Auftragung der Häufigkeitsverteilung. Aus mathematischen Gründen führt die Häufigkeitsverteilung immer zu einer Unterschätzung des mittleren (geometrischen) Durchmessers, wenn der linke Ast der Größenverteilung fehlt oder unvollständig ist (HARYANTO, 1998).

Als besonders vorteilhaft erwiesen sich bisher der Einsatz von Streulichtanalysator und Impaktor. Mit dem Streulichtanalysator konnte die Zudosierung der Partikel fast kontinuierlich überwacht werden (alle 15 min). Die Kombination von Impaktor und XAD - Adsorber erwies sich bisher als gute Methode zur reproduzierbaren Messung der Gas-/Partikel - Verteilung des HxCDD sowie zur größenabhängigen Messung der Dioxinbeladung des Flugstaubs. Gravimetrie und REM wurden gelegentlich zur Überprüfung der Meßmethode eingesetzt. Das SMPS wurde bisher nur im Labor bei Zimmertemperatur verwendet.

Zur weiteren physikalischen Charakterisierung der Flugasche wurden Dichte, Oberfläche und Porengrößenverteilung mittels BET - Methode und Hg - Porosimetrie bei der Universität Karlsruhe (Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik) sowie bei der Fa. Quantachrome gemessen.

3.2 Chemische Analyse der Partikel

Die Elementaranalyse der Flugasche wurde mittels TRFA durchgeführt. Dabei wurde sowohl unbehandelte Flugasche eingesetzt wie auch der in Wasser unlösliche Anteil. Im wasserlöslichen Anteil wurden Natrium, Kalium, Chlorid und Sulfat mittels Ionenchromatographie bestimmt. Der Kohlenstoffgehalt wurde coulometrisch bestimmt.

3.3 PCDD/F - Analytik

Je nach Aufgabenstellung wurden unterschiedliche Methoden zur Analyse der Dioxine und Furane benutzt. Die Auftrennung und Messung der tetra - oktachlorierten Dioxine und Furane erfolgte mit Hilfe der hochauflösenden Massenspektrometrie ("HRMS" - JAY & STIEGLITZ, 1995; JIMÉNEZ-LEAL, 1998). Das Umweltministerium Baden - Württemberg hat kürzlich einen der umfangreichsten Ringversuche zur Qualitätssicherung der PCDD/F - Analytik durchführen lassen, an dem 60 Laboratorien aus acht Ländern teilgenommen haben (LINDIG, 1998). Dabei wurde gefunden, daß sich die höchsten und niedrigsten Meßwerte tatsächlich um bis zu einem Faktor 10 unterscheiden. Die statistische Analyse ergab, daß 46 von 60 Laboratorien übereinstimmende Meßwerte mit einer Fehlerbreite von $\pm 10\%$ lieferten. Die Unterschiede zwischen hoch- und niedrigauflösender Massenspektrometrie waren vernachlässigbar.

Um die Reproduzierbarkeit der Dioxinanalytik zu überprüfen, wurden unterschiedliche Mengen Flugstaub mit Kalkstein vermischt und auf PCDD/F analysiert. Es wurden zehn Proben mit Flugstaubgehalten von 2 bis 100 Gew.-% verwendet. Das Ergebnis ist in der Abb. 6 dargestellt. Darin sind die gemessenen PCDD/F - Mengen (jeweils tetra - okta chlorierte Kongenere) als Funktion der Einwaage an Flugstaub aufgetragen. Von den jeweils zehn Meßwerten liegen acht in der Nähe einer Geraden durch den Ursprung. Erfreulicherweise gehören dazu auch die Werte mit besonders geringen Einwaagen, die den Substanzmengen einiger Impaktorproben entsprechen. Aus der Geradensteigung erhält man die Beladung des Flugstaubs mit PCDD (45.3 ng/g) und mit PCDF (21.7 ng/g). Die Fehlerbreiten liegen bei $\pm 10 - 20\%$ (wenn man von den "Ausrutschern" absieht). Ähnliche Reproduzierbarkeiten wurden auch von anderen Autoren berichtet (z.B. EITZER & HITES, 1989; SMOLKA, 1996). Man kann deshalb davon ausgehen, daß wesentlich größere Fehlerbreiten eine zusätzliche

Ursache außerhalb der Analytik haben, beispielsweise die Durchführung der Experimente.

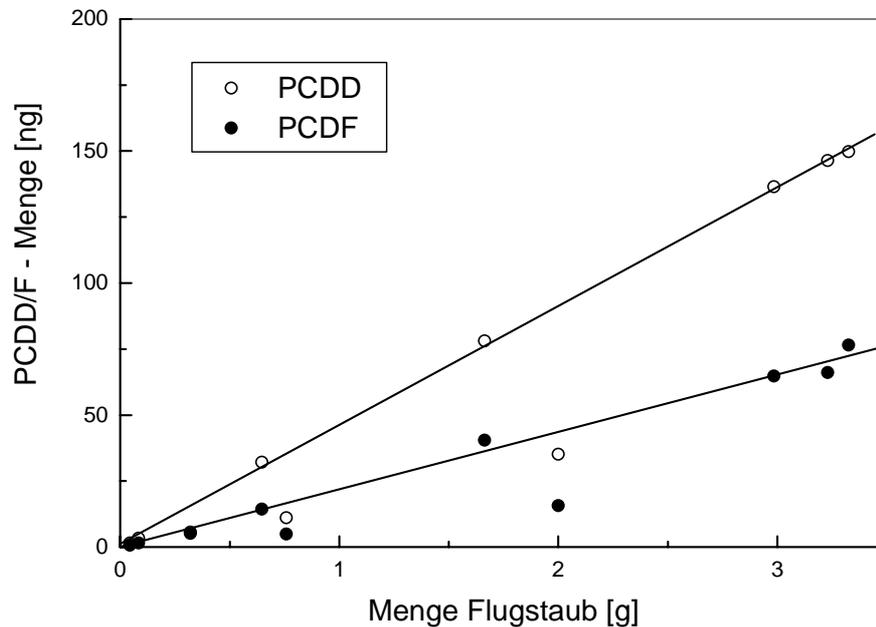


Abb. 6: Überprüfung der Dioxinanalytik (HRMS) durch Variation der Einwaage an Flugstaub

In mehreren Experimenten brauchte nur das als Referenzaromat zugegebene 1,2,3,4,6,9 - Hexachlordibenzo-p-dioxin gemessen werden, dessen Konzentration typischerweise um einen Faktor 100 über dem Anlagenhintergrund lag und um einen Faktor 5 über der Grundbelastung der Flugasche. In diesen Fällen konnte das Dioxin mit einer vereinfachten Meßvorschrift bestimmt werden. Danach wurden die Filter- bzw. XAD - Proben mit einem internen Standard (1,2,3,4 - Tetrachlordibenzo-p-dioxin) versetzt, in einer Soxhletapparatur 24 h mit Toluol extrahiert und über zwei Miniatursäulen gereinigt (Silica Sep-Pac und Alumina N Sep-Pac, Firma Waters, je 0.5 g SiO_2 bzw. Al_2O_3). Der Nachweis erfolgte mittels GC - ECD (Carlo Erba GC 6000 Vega Series 2 - Fisons Instruments Nickel 63 ECD). Wegen der tagesabhängig schwankenden Detektorempfindlichkeit wurde direkt vor jeder Messung eine Kalibrierung durchgeführt. Einzelheiten zur Analyse und zur Genauigkeit der einzelnen Analyseschritte sind bei BECKER (2001) beschrieben. Die Nachweisgrenze betrug ca. 2 pg absolut. Der Gesamtfehler aus Dosierung, Probenahme und Analytik betrug ungefähr $\pm 30\%$.

4. Ergebnisse

4.1 Chemische Zusammensetzung der Partikel

Die Ergebnisse der Elementaranalyse einer älteren TAMARA - Flugasche (aus 1997) sind in der Tab. 2 zusammengefaßt. Danach besteht die Flugasche zu über 50 Gew.-% aus den Alkali- und Erdalkalisulfaten und -chloriden. Die Meßwerte entsprechen formal einer Zusammensetzung von $0.04 \text{ CaSO}_4 + 0.06 \text{ CaO} + 0.4 \text{ NaCl} + 0.4 \text{ KCl} + 0.1 \text{ sonst}$. Die ionenchromatographischen Ergebnisse entsprechen einer Ladungsbilanz von 90 % für Na^+ , K^+ , Cl^- und SO_4^{2-} . Die Chloridwerte aus TRFA und IC unterscheiden sich jedoch um den Faktor zwei. Auffallend ist ferner der hohe Schwermetallgehalt der Flugasche (z.B. Zn, Pb, Cd), der etwa um einen Faktor 2-3 höher liegt als Vergleichswerte, die über die gesamte Größenverteilung gemittelt sind. Die Anreicherung von Schwermetallen, insbesondere von Schwermetallchloriden in der Feinfraktion der Partikel ist aus der Literatur bekannt (Birnbaum, 1996; Birnbaum et al., 1997). Der Kohlenstoffgehalt liegt mit rund 0.1 Gew.-% um etwa einen Faktor 5 niedriger als in modernen MVA's. Dieser außergewöhnlich niedrig erscheinende Wert ist auf zwei Effekte zurückzuführen: auf den besonders guten Ausbrand in der TAMARA und auf die Abreicherung von Kohlenstoff in der Feinfraktion (Birnbaum et al., 1997).

Tab. 2: Elementaranalyse der gesiebten Flugasche (Feinfraktion unter 20 μm)

Element	unbehandelte Flugasche [g/kg]	wasser- unlöslicher Anteil [g/kg]	wasser- löslicher Anteil [g/kg]	Massen- bilanz [%]
K	190.65	28.32	165.55	101.7
Cl	114.44	9.95	224.1 ¹⁾	204.5
Na			77.29	
S	56.84	32.58	29.78 ²⁾	109.7
Zn	51.42	24.28		
Pb	49.75	55.53		
Ca	31.66	44.20		
Fe	9.49	12.42		
Sb	5.44	9.43		
Cu	3.12	4.10		
Sn	2.75	4.44		
Cd	1.75	0.16		
Ti	1.35	1.66		
Ba	1.00	1.52		
Rb	0.60	0.04		
Mn	0.41	0.47		
Cr	0.21	0.31		
Ag	0.14	0.07		
Co	0.13	0.09		
Sr	0.11	0.13		
V	0.09	0.10		
Se	0.04	0.04		
Mo	0.03	0.04		
Hg			$3.65 \cdot 10^{-4}$	
C	1 ± 0.5			

¹⁾ mit mehreren unabhängigen Methoden bestimmt ²⁾ als Sulfat

Die Tab. 3 zeigt die Elementaranalysen der Flugstäube aus der TAMARA - Kampagne 2/98 sowie der MVA's Stuttgart und Mannheim. Man erkennt auch hier deutlich die Alkali- und Erdalkalichloride und -sulfate als Hauptbestandteile. Die Kohlenstoffgehalte reichen aufgrund des unterschiedlichen Ausbrands von 0.3 bis 1 Gew.-%.

Tab. 3: Elementaranalyse der gesichteten Flugaschen (Feinfraktion unter 20 µm)

Element	TAMARA 2/98 [g/kg]	Stuttgart [g/kg]	Mannheim [g/kg]
K	73.66	140.7	140.9
Cl	128.25	21.68	104.2
S (Sulfat)	123.52	254.52	179.7
Zn	41.74	52.65	21.39
Pb	21.19	23.34	23.35
Ca	70.27	20.66	36.25
Fe	5.49	4.72	7.04
Sb	4.31	3.24	1.25
Cu	2.29	2.58	2.55
Sn	6.98	5.06	2.70
Cd	1.23	1.37	0.67
Ti	2.65	0.90	1.64
Ba	0.83	0.50	0.33
Rb	0.31	0.48	0.56
Mn	0.29	0.24	0.35
Cr	0.49	0.21	0.21
Ag	0.10	0.12	0.08
Co	0.0	0.0	0.0
Sr	0.15	0.06	0.10
V	0.05	0.02	0.03
Se	0.03	0.04	0.05
Mo	0.07	0.06	0.05
C	3.0	3.0	10.2

4.2 Partikelgrößenverteilung

Die Größenverteilungen der gesichteten, redispergierten Flugaschefractionen wurden mittels Elektronenmikroskopie (REM), Lichtstreuung (PCS) und Impaktor gemessen. Da diese Meßmethoden z.T. auf unterschiedliche Partikeleigenschaften ansprechen und eine unterschiedliche Probenahme und -behandlung implizieren, wird man mit unterschiedlichen Ergebnissen rechnen müssen. Beispielsweise messen REM und PCS die Querschnittsfläche der Partikel und liefern die Anzahlverteilung (q_0 - Verteilung) als direktes Ergebnis. Einschränkend kommt jedoch hinzu, daß der Meßbereich des PCS eine untere Grenze von 0.3 µm hat. Im vorliegenden Fall bedeutet dies, daß man aus dem gemessenen "rechten Ast" der Größenverteilung die gesamte Verteilung konstruieren muß. Dagegen sortiert der Impaktor die Partikel nach ihren aerodynamischen Eigenschaften und liefert als direktes Meßergebnis die Massenverteilung. Setzt man voraus, daß die Partikeldichte nicht von der Partikelgröße abhängt, so läßt sich die Massenverteilung als Volumenverteilung (q_3 - Verteilung) interpretieren und in die Anzahlverteilung zurückrechnen.

Neben diesen systematischen Unterschieden muß natürlich mit den üblichen statistischen Meßfehlern gerechnet werden. Die Abb. 7 zeigt ein typisches Beispiel für die mit den genannten Methoden erhaltenen Ergebnisse.

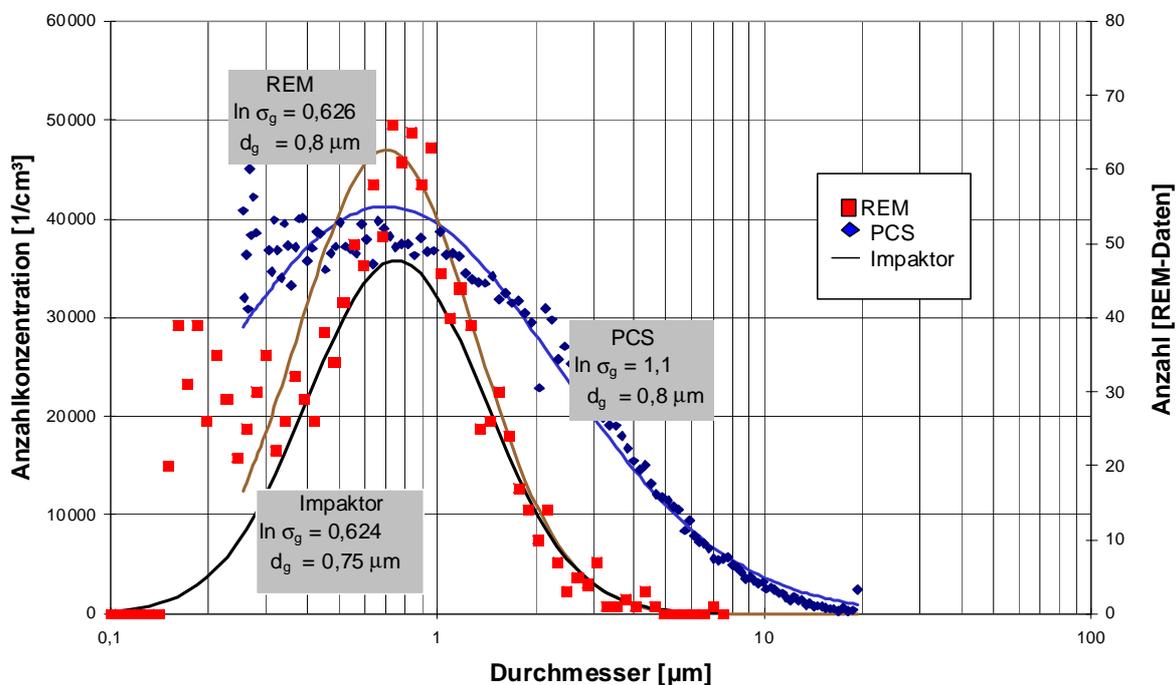


Abb. 7: Partikelgrößenverteilung der gesichteten TAMARA - Flugasche

Die Tab. 4 zeigt eine Zusammenfassung aller Ergebnisse für TAMARA - Flugstaub während der durchgeführten Meßkampagnen. Die gezeigten Fehlerbreiten enthalten dabei alle systematischen und statistischen Schwankungen über mehrere Monate. Danach kann die Unsicherheit beispielsweise bei der aus der gemessenen Größenverteilung abgeleiteten mittleren Partikeloberfläche bis zu einem Faktor 10 betragen.

Tab. 4: Meßergebnisse für die Partikelgrößenverteilung von TAMARA - Flugasche

Meßverfahren	Durchmesser (Modalwert) [µm]	Breite der log-Normalverteilung ($\ln \sigma_g$)	mittlere Partikeloberfläche ¹⁾ (cm ²)	mittleres Partikelvolumen ¹⁾ (cm ³)
Elektronenmikroskopie	0.25 - 0.5	0.5 - 0.8	0.3 - 3 · 10 ⁻⁸	2 - 116 · 10 ⁻¹⁴
Lichtstreuung	0.5 - 0.8	0.6 - 1.25	7 - 50 · 10 ⁻⁸	10 - 135 · 10 ⁻¹⁴
Impaktor				
a) q ₃	2.5 - 2.8	1.57 - 1.61		
b) q ₀	0.38 - 0.75	0.62 - 0.92	1 - 10 · 10 ⁻⁸	16 - 990 · 10 ⁻¹⁴

¹⁾ berechnet aus Modalwert und Verteilungsbreite für kugelförmige Partikel

Für die Flugaschen der MVA's Stuttgart und Mannheim ergaben sich mittels PCS folgende Werte:

MVA Stuttgart: $d_g = 0.43 - 0.57 \mu\text{m}$, $\ln \sigma_g = 0.8 - 1.0$

MVA Mannheim: $d_g = 0.40 - 0.60 \mu\text{m}$, $\ln \sigma_g = 0.6 - 1.0$

Die aus den gemessenen Größenverteilungen unter Annahme der Kugelform abgeleiteten Partikeloberflächen lassen sich bei Kenntnis der Materialdichte ($\rho \approx 0.76 \text{ g/cm}^3$) in spezifische Oberflächen umrechnen und direkt mit den Messungen nach der BET - Methode vergleichen. Nach Tab. 5 ergibt sich dabei eine verhältnismäßig gute Übereinstimmung. Für die aus den gemessenen Größenverteilungen berechneten spezifischen Oberflächen wird die Fehlerbreite wesentlich durch den Meßfehler in der Verteilungsbreite bestimmt. Überschätzungen der mittleren spezifischen Oberfläche beruhen wahrscheinlich auf einer Unterschätzung der Stoffdichte. Insgesamt deutet die gute Übereinstimmung der Werte auf einen vernachlässigbaren Porenanteil hin.

Tab. 5: Vergleich von gemessenen BET - Oberflächen und aus den Größenverteilungen berechneten Oberflächen

Flugstaub	gemessene BET - Oberfläche [m ² /g]	aus den Größenverteilungen berechnete (Kugel-) Oberfläche [m ² /g]
TAMARA	3.5 ± 0.2	3.7 ± 2.1
MVA Stuttgart	2.0 ± 0.3	3.5 ± 1.7
MVA Mannheim	2.1 ± 0.4	5.7 ± 3.7

Die Wiederfindungsrate für die Partikel (Vergleich zwischen zudosierter und gemessener Staubmenge) lag typischerweise bei 40 % mit Extremwerten zwischen 30 und 60 %.

4.3 Eignung des Filtermaterials und des XAD - Absorbers

Bei den Untersuchungen zur Wechselwirkung verschiedener Filtermaterialien mit dem HxCDD wurden gereinigte Glas- und Quarzfaserfilter von einem Luftstrom mit bekannter Konzentration an gasförmigem HxCDD durchströmt ($T = 25 - 125 \text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{HxCDD}_{(g)}] = 100 \text{ ng/Nm}^3$, Versuchsdauer ca. 2 h). Im Fall des Glasfaserfilters ergaben sich typische Wiederfindungsraten für das HxCDD von $49 \pm 12 \%$, im Fall des Quarzfaserfilters $91 \pm 13 \%$. Rund 5 % des HxCDD wurden auf dem Quarzfaserfilter adsorbiert. Dies bedeutet, daß der Quarzfaserfilter sich im Gegensatz zum Glasfaserfilter dem HxCDD gegenüber näherungsweise inert verhält. Aus der chemischen Analyse der Glas- und Quarzfaserfilter ließen sich jedoch keine signifikanten Unterschiede erkennen: Beide hatten einen Kohlenstoffgehalt im Bereich 0.03 - 0.05 Gew.-%, d.h. rund halb soviel wie gut ausgebrannte TAMARA - Flugasche.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde der Quarzfaserfilter mit einer bekannten Menge HxCDD dotiert und die Desorption in durchströmende Luft über einen Zeitraum von 166 h bei Zimmertemperatur gemessen (BENDADOUCH, 1999). Die Wiederfindungsrate lag in diesem Fall bei 86 %. Die desorbierte HxCDD - Menge

betrug $0.45 \pm 0.1 \text{ ng/Nm}^3$. Umgerechnet auf das durchgeströmte Luftvolumen entspricht dies einem Dampfdruck von $2.5 \pm 0.5 \cdot 10^{-9} \text{ Pa}$. Dies paßt gut zu dem von RORDORF (1989) abgeschätzten Dampfdruck von $3.7 \pm 0.8 \cdot 10^{-9} \text{ Pa}$ für die Hexachlordibenzo-p-dioxine.

In ähnlichen Vorversuchen wurde auch die Eignung des XAD - Absorbers als Gasfalle für das HxCDD in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht. Dazu wurden unterschiedlich beheizte XAD - Absorber in Reihe geschaltet und die aufgefangenen HxCDD - Mengen gemessen. Es zeigte sich, daß das XAD bis zu Temperaturen von 200 °C verläßlich einsetzbar ist (BENDADOUCHE, 1999; ZIMMERMANN, 2000).

4.4 Adsorption und Desorption von HxCDD an Filterstaubschichten

Die Untersuchungen zur Adsorption und Desorption von HxCDD an Filterstaubschichten fanden im gleichen Strömungssystem statt wie die Untersuchungen zur Eignung des Filtermaterials. Für die Adsorptionsexperimente wurde der Filter typischerweise mit 100 mg Filterstaub belegt. Die Anfangskonzentration an gasförmigem HxCDD betrug typischerweise 100 ng/Nm^3 und wurde bis 200 ng/Nm^3 variiert. Die Temperatur wurde im Bereich $25 - 180 \text{ °C}$ variiert. Die Abb. 8 zeigt ein Beispiel für die gemessenen Adsorptionsraten als Funktion der Anfangskonzentration an gasförmigem HxCDD. Aus der linearen Abhängigkeit der Adsorptionsrate von der Anfangskonzentration läßt sich ein Zeitgesetz 1. Ordnung begründen.

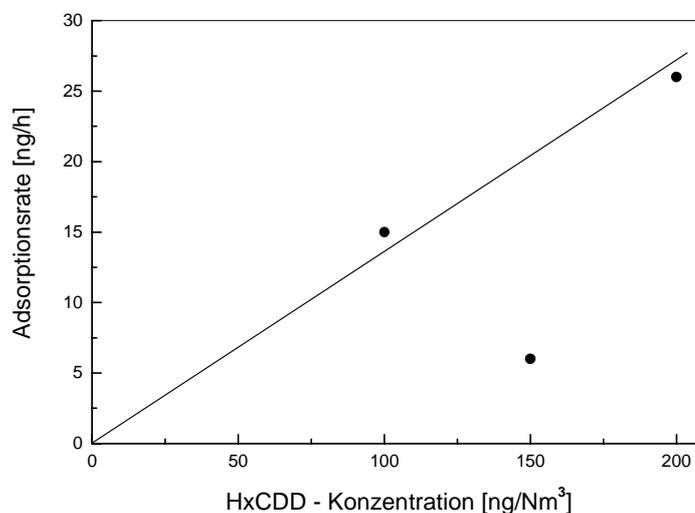


Abb. 8: Gemessene Adsorptionsrate von gasförmigem HxCDD auf einer Filterstaubschicht (100 mg , MVA Stuttgart, $T = 125 \text{ °C}$)

Die Abb. 9 zeigt eine Auftragung der Adsorptionsrate als Funktion der Verweilzeit des Gases im Festbett. Die Verweilzeit wurde sowohl durch Variation der Anströmgeschwindigkeit geändert wie auch durch Variation der Staubmenge. Die Adsorptionsrate ist für beide Fälle in guter Näherung proportional zur Verweilzeit. In erster Näherung ist die Adsorption damit auch erster Ordnung in der Staubmenge.

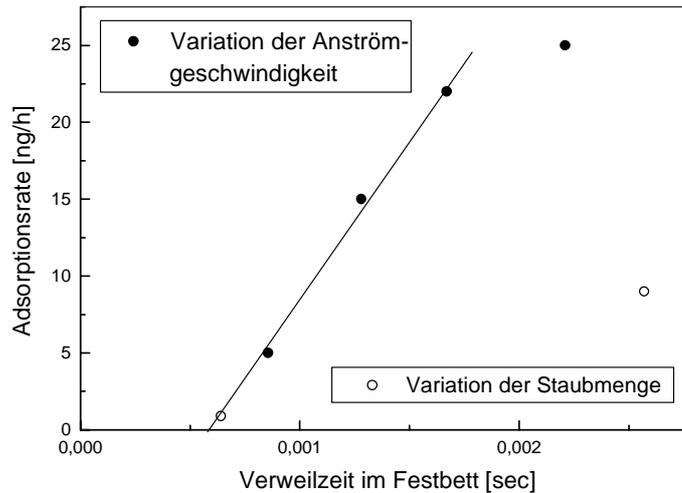


Abb. 9: Adsorptionsrate als Funktion der Verweilzeit des Gases im Festbett

Die Abb. 10 und 11 zeigen Arrhenius - Auftrugungen der Adsorptions- und Desorptionsraten für die Flugasche der MVA Stuttgart. Die Meßpunkte lassen sich in guter Näherung durch Geraden verbinden, aus denen sich der Vorfaktor und die Aktivierungsenergie bestimmen lassen.

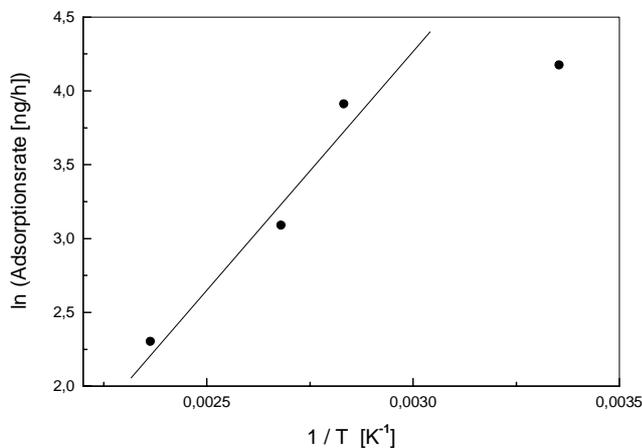


Abb. 10: Temperaturabhängigkeit der Adsorption von HxCDD an Flugasche der MVA Stuttgart

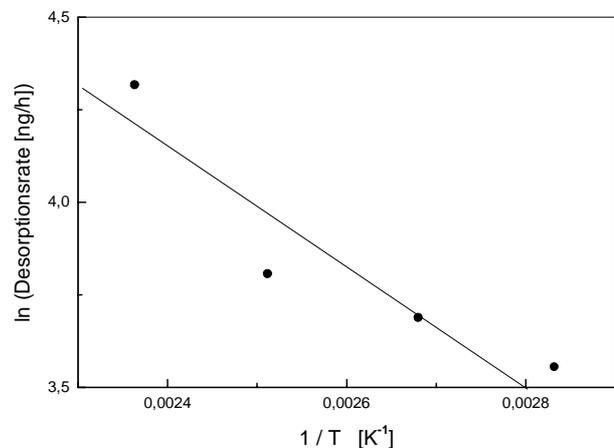


Abb. 11: Temperaturabhängigkeit der Desorption von HxCDD von Flugasche der MVA Stuttgart

Zur Messung der Desorptionsraten wurde die Filterstaubschicht mit einer bekannten Menge des HxCDD dotiert und typischerweise 2 h lang von Luft durchströmt. Wie in Abschn. 2.4 erläutert, erhält man aus den Auftrugungen in Abb. 10 und 11 die Geschwindigkeitskonstanten k_1 für die Adsorption im Festbett, k_{-1} für die Desorption sowie die zugehörigen Gleichgewichtskonstanten K .

Für Flugasche der MVA Stuttgart ergibt sich:

$$\begin{aligned}k_1 [1/h \cdot g_{\text{staub}}] &= 4.8 \cdot 10^{-4} \cdot \exp(+ 3200/T), & E_A &= - 26.5 \text{ kJ/mol} \\k_{-1} [1/\text{Nm}^3 \cdot h] &= 29 \cdot \exp(- 1600/T), & E_A &= 13.4 \text{ kJ/mol} \\K [\text{Nm}^3/g_{\text{staub}}] &= 1.66 \cdot 10^{-5} \cdot \exp(+ 4800/T), & \Delta G^0 &= - 39.5 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

Für Flugasche der MVA Mannheim ergibt sich:

$$\begin{aligned}k_1 [1/h \cdot g_{\text{staub}}] &= 1.9 \cdot \exp(+ 400/T), & E_A &= - 3.35 \text{ kJ/mol} \\k_{-1} [1/\text{Nm}^3 \cdot h] &= 4.2 \cdot \exp(- 1400/T), & E_A &= 11.6 \text{ kJ/mol} \\K [\text{Nm}^3/g_{\text{staub}}] &= 0.45 \cdot \exp(+ 800/T), & \Delta G^0 &= - 15 \text{ kJ/mol}.\end{aligned}$$

4.5 Referenzexperimente

Der experimentelle Teil des Vorhabens umfaßt die sog. Referenzexperimente, die mit einem bekannten Dioxin (Referenzaromat) unter wohl definierten Bedingungen durchgeführt werden und mit Ergebnissen von realen MVA's verglichen werden. Der wesentliche Vorteil der Referenzexperimente besteht in der Möglichkeit, die Massenbilanzen für den Flugstaub und das Dioxin aufzustellen und damit die Qualität der Meßergebnisse zu bewerten.

4.5.1 Anlagenhintergrund

Um eine aussagekräftige Massenbilanz zu erhalten, ist es notwendig, in gewissen Zeitabständen die Nullwerte für Dioxin und ggf. für Partikel, den sog. Anlagenhintergrund, zu überprüfen. Dies wurde an den Versuchsanlagen AGATE - 2 und AEOLA mehrmals vor Beginn einer Meßkampagne im Temperaturbereich 25 - 135 °C durchgeführt. Die Ergebnisse für die beiden Versuchsanlagen unterscheiden sich innerhalb der Fehlergrenzen nicht und sind in der Tab. 6 zusammengefaßt.

Die Werte für Umgebungsluft bei Zimmertemperatur passen gut zu vergleichbaren Umweltdaten (EITZER & HITES, 1989; HIPPELEIN et al., 1996), jedoch wurden hier statt den erwarteten 10 % keine gasförmigen Dioxinanteile nachgewiesen. Mit steigender Temperatur erhöht sich die gefundene Gesamtmenge, und der gasförmige Anteil beträgt bei den Dioxinen 50 %, bei den Furanen z.T. mehr als 50 %. Dies zeigt deutlich, daß in einigen Anlagenteilen PCDD/F adsorbiert sind, die bei höheren Temperaturen ausdampfen. Dazu gehört insbesondere auch das hier verwendete Referenzdioxin (HxCDD), wie die Werte bei 135 °C (vor der zweiten Meßkampagne) zeigen; dort besteht der Dioxinhintergrund zu über 99% aus dem Referenzdioxin.

Selbst die höchsten hier gemessenen Hintergrundwerte liegen jedoch um einen Faktor 200 - 1000 unter den üblicherweise in den Experimenten benutzten Anfangskonzentrationen, so daß die Meßergebnisse dadurch nicht beeinträchtigt werden.

Tab. 6: Anlagenhintergrund der Versuchsanlagen AGATE - 2 und AEOLA

	25 °C Luft	80 °C Luft	135 °C Rauchgas
Staub [mg/Nm ³]	0.04	0.07	0.9 ± 0.5
Te - Ok CDD [pg/Nm ³]	4.6	16.1	50 ± 25
davon gasförmig [pg/Nm ³]	-	9.5	28 ± 10
HxCDD [pg/Nm ³]	1.4	2.0	50 ± 25
davon gasförmig [pg/Nm ³]	-	1.3	28 ± 10
Te - Ok CDF [pg/Nm ³]	1.6	2.2	27 ± 10
davon gasförmig [pg/Nm ³]	0.9	1.8	17 ± 5

4.5.2 Grundbeladung der Flugasche

Die Grundbeladung der eingesetzten Flugasche von der Versuchsanlage TAMARA mit PCDD/F kann einerseits dem in Abschn. 3.3 beschriebenen Test der HRMS - Dioxinanalytik entnommen werden. Dabei ergaben sich Werte von 45.3 ng/g für die Dioxine und 21.7 ng/g für die Furane.

Andererseits wurde der gleiche Flugstaub in den Referenzexperimenten eingesetzt und jeweils analysiert. Daraus ergeben sich weitere Anhaltspunkte zur Reproduzierbarkeit der PCDD/F - Messungen: Abgesehen von dem als Referenzaromat verwendeten HxCDD können die Konzentrationen aller anderen Dioxine und Furane durch Verdampfung aus dem Flugstaub nur mehr oder weniger abnehmen. Tatsächlich wurden nach den Experimenten jedoch eher höhere wie niedrigere Konzentrationen gefunden und die Fehlerbreite stieg auf ca. ± 60 % an. Die Abb. 12 zeigt einen Versuch, diese Ergebnisse mit den jeweiligen Gastemperaturen zu korrelieren. Es läßt sich jedoch keine Temperaturabhängigkeit erkennen. Die Mittelwerte liegen mit ungefähr 70 ng/g für die Dioxine und 30 ng/g für die Furane rund 50 % über den Werten vor Versuchsdurchführung. Daran ändert sich auch nichts, wenn man (ähnlich wie schon in Abb. 6) die gemessenen PCDD/F - Mengen gegen die abfiltrierten Staubmengen aufträgt. Nach Abb. 13 erhält man auch hier trotz der großen Streuung Geraden durch den Ursprung.

Es hat also während der Versuche eine scheinbare Aufkonzentrierung stattgefunden. Verständlich wäre dies z.B. dann, wenn durch die Partikeldosierung und -probenahme systematisch die größeren Partikel aussortiert und die kleineren mit ihrer hohen spezifischen Oberfläche gesammelt würden. Aber auch andere Fehlermöglichkeiten, wie z.B. Filterartefakte durch die anfänglich noch verwendeten Glasfaserfilter, sind denkbar. Dies wurde nicht weiter untersucht.

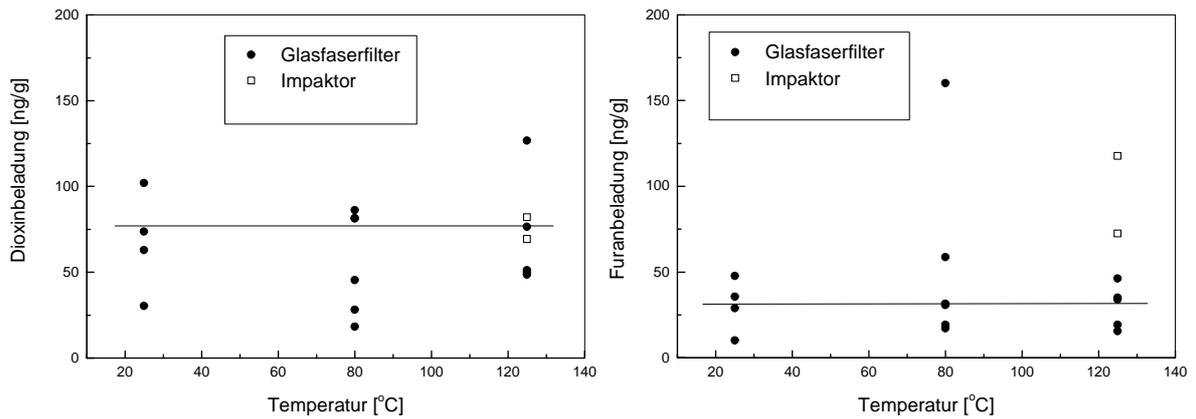


Abb. 12: Dioxinbeladung (PCDD ohne Hexa - Kongenere) und Furanbeladung der TAMARA - Flugasche nach Versuchsdurchführung (Probenahme auf Glasfaserfilter bzw. Impaktor)

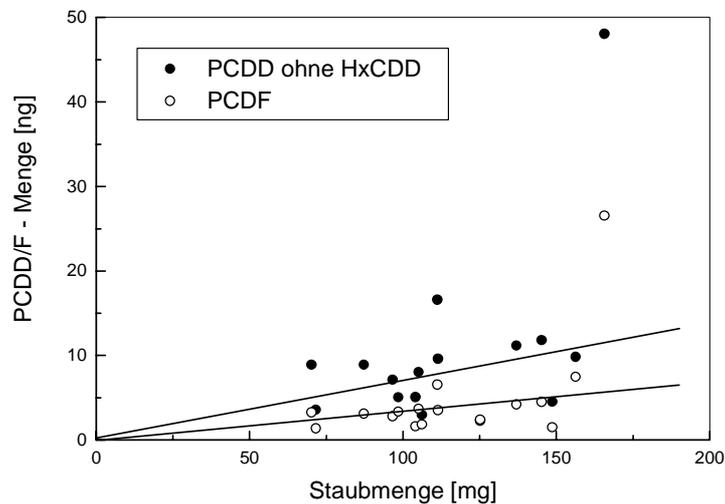


Abb. 13: PCDD/F - Mengen als Funktion der abfiltrierten Staubmenge (TAMARA - Flugasche mit 0.1 Gew.-% C).

Die Tab. 7 vergleicht die Grundbeladungen der verwendeten Flugaschen. Wie oben gezeigt, ist hierbei von einem Fehler der Größenordnung $\pm 50\%$ auszugehen. Die hohen Werte im Fall der Flugasche von der MVA Mannheim sind sicherlich durch den vergleichsweise hohen Kohlenstoffgehalt zu erklären.

Tab. 7: Grundbeladung der Flugaschen - Feinfraktion ($d < 20\ \mu\text{m}$) mit PCDD/F

	TAMARA	MVA Stuttgart	MVA Mannheim
Te - Ok CDD [ng/g]	75	83	930
davon HxCDD [ng/g]	10	3	44
Te - Ok CDF [ng/g]	30	58	236

4.5.3 Gas-/Partikel - Verteilung von HxCDD

Die Messungen der Gas-/Partikel - Verteilung des HxCDD in Gegenwart der Flugaschen von TAMARA, MVA Stuttgart und MVA Mannheim beinhalten nicht nur die mit der Herkunft bzw. dem Ausbrand verbundene Variation der chemischen Zusammensetzung, sondern unterscheiden sich z.T. auch durch die Methodik (Impaktor - XAD - Kombination bzw. Glasprobenahmesonde. Daher werden die Ergebnisse zunächst getrennt vorgestellt.

4.5.3.1 TAMARA - Flugasche

Es wurden TAMARA - Flugaschen aus zwei verschiedenen Kampagnen benutzt, die sich u.a. durch den Kohlenstoffgehalt (0.1 bzw. 0.3 Gew.-%) unterscheiden (s. Abschn. 4.1). Im Fall der beiden TAMARA - Flugaschen wurde zur Messung der Gas-/Partikel - Verteilung die Kombination von Impaktor und XAD - Adsorber verwendet.

Die Experimente mit der ersten TAMARA - Flugasche (0.1 Gew.-% C) wurden im Temperaturbereich 25 - 135 °C durchgeführt. Die zudosierte Menge Staub lag um 100 mg/Nm³, die zudosierte Menge HxCDD lag im Bereich 50 - 90 ng/Nm³. Die Wiederfindungsraten für den Flugstaub lagen typischerweise bei 60 %, für das Dioxin meist im Bereich 30 - 90 %. Die Meßwerte sind in der Tab. 8 wiedergegeben. Für die Auswertung wird vorzugsweise der partikelförmig wiedergefundene Anteil berücksichtigt, da hierfür die meisten Daten vorliegen. Aus der Differenz von zudosierter Menge und partikelförmig wiedergefundener Menge wurde die gasförmige Menge HxCDD berechnet, die proportional zum Partialdruck ist. Ihre Temperaturabhängigkeit ist in der Abb. 14 dargestellt. Für Zimmertemperatur wurde der Wert aus Abschn. 4.3 benutzt.

Trotz der verhältnismäßig großen Streuung lassen sich die Meßdaten in der Abb. 14 durch eine Gerade verbinden, aus deren Steigung sich eine Adsorptionenthalpie von ca. 50 kJ/mol ergibt. Zum Vergleich ist in der Abb. 14 das in der Literatur abgeschätzte Sublimationsgleichgewicht eingetragen (RORDORF, 1989). Offensichtlich ist das Adsorptions-/Desorptionsgleichgewicht wesentlich weniger stark temperaturabhängig wie das Sublimationsgleichgewicht (Sublimationsenthalpie \approx 165 kJ/mol).

Um die Abhängigkeit des Adsorptions-/Desorptionsgleichgewichts von der Partikelgröße (und damit von der spezifischen Oberfläche) zu messen, wurde die Dioxinbeladung der Partikel auf den einzelnen Impaktorstufen gemessen. Als Beispiel zeigt Abb. 15 die Meßwerte bei 125 °C. Die Beladung mit dem Referenzaromaten liegt im Bereich 200 ± 100 ng/g. Im Durchmesserbereich 0.7 - 17 μ m ist keine Abhängigkeit der Beladung von der Partikelgröße feststellbar.

Tab. 8: Mit Impaktor - XAD - Kombination gemessene Gas-/Partikel - Verteilung des Referenzaromaten 1,2,3,4,6,9 - Hexachlordibenzo-p-dioxin (HxCDD); TAMARA - Flugasche mit 0.1 Gew.-% C

T [°C]	Staub			HxCDD			
	Dosierung [mg/Nm ³]	Wiederfindung [mg/Nm ³]	Wiederfindung [%]	Dosierung [ng/Nm ³]	Staub [ng/Nm ³]	XAD [ng/Nm ³]	Summe [%]
25	122	46.3	38	58.2	32.4	-	-
	122	34.9	29	72.5	22.5	-	-
80	97	33.0	34	59.5	35.6	-	-
	83	48.4	58	51.6	13.2	-	-
95	124	45.3	36	86.2	58.5	12.1	82
	112	68.3	61	86.0	71.7	13.5	98
	113	61.0	54	84.8	9.1	20.2	35
125	≈ 100	54.6	≈ 55	62.2	14.4	-	-
	≈ 100	68.3	≈ 70	59.1	10.1	-	-
135	115	48.3	42	84.1	3.9	26.1	36
	131	89.0	68	86.1	16.5	34.6	59
	116	65.0	56	86.1	2.1	23.5	30

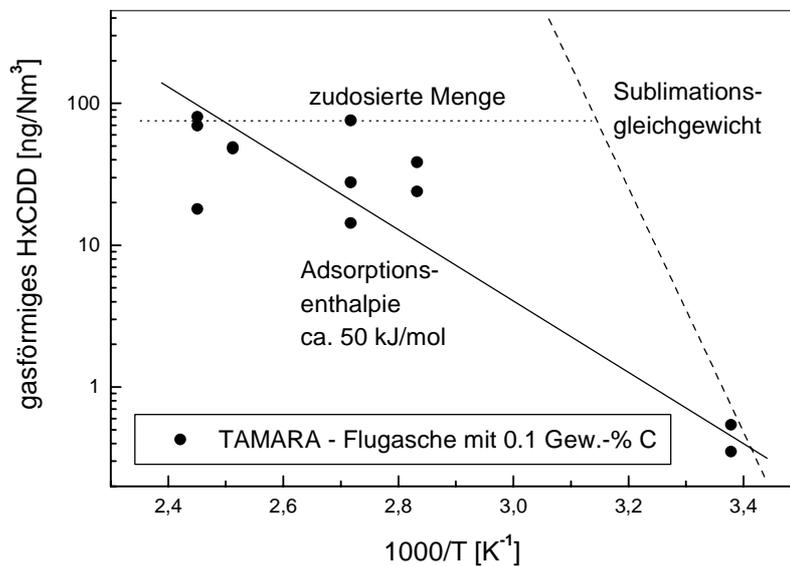


Abb. 14: Temperaturabhängigkeit der Gas-/Partikel - Verteilung für die TAMARA - Flugasche mit 0.1 Gew.-% C

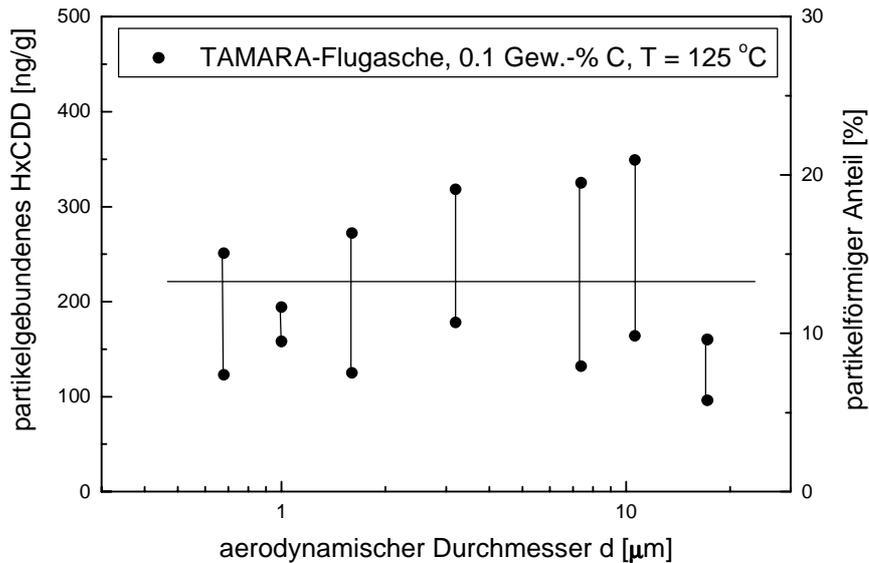


Abb. 15: Dioxinbeladung als Funktion der Partikelgröße (TAMARA - Flugasche, 0.1 Gew.-% C, T = 125 °C)

Die Tab. 9 zeigt die Ergebnisse, die mit der zweiten TAMARA - Flugasche (0.3 Gew.-% C) aus der Kampagne 2/98 (vgl. Abschn. 4.1) erhalten wurden. Bei Zimmertemperatur wurde das HxCDD praktisch vollständig an den Staub adsorbiert. Im Temperaturbereich 80 - 200 °C wurden jeweils 10 - 30 % des HxCDD in der Partikelphase wiedergefunden. Dies konnte auch durch einen weiteren Versuch bei 125 °C bestätigt werden, bei dem fast dreimal soviel gasförmiges HxCDD eindosiert wurde (200 ng/Nm³) wie bei den üblichen Versuchsreihen. Die Abb. 16 faßt die Ergebnisse anschaulich zusammen.

Tab. 9: Mit Impaktor - XAD - Kombination gemessene Gas-/Partikel - Verteilung des Referenzaromaten 1,2,3,4,6,9 - Hexachlordibenzo-p-dioxin (HxCDD); TAMARA - Flugasche mit 0.3 Gew.-% C

T [°C]	Staub			HxCDD			
	Dosierung [mg/Nm ³]	Wiederfindung		Dosierung [ng/Nm ³]	Wiederfindung		Summe [%]
		[mg/Nm ³]	[%]		Staub [ng/Nm ³]	XAD [ng/Nm ³]	
25	133	67.4	51	73	91.3	4.2	130.5
	133	59.4	45	73	104.7	0	143.4
	133	63.0	47	73	93.4	0	127.9
80	173	74.4	43	77.2	27.8	19.2	60.9
	184	98.2	53	72.6	36.3	-	-
125	124	78.2	63	75.6	29.5	42.5	95.1
	124	121.6	98	75.6	27.2	73.3	132.8
	146	99.2	68	200.0	70.0	28.5	49.4
200	257	130.8	51	67.7	6.1	63.1	102.0
	195	68.6	35	67.8	14.9	19.2	49.8
	162	69.4	43	63.0	9.5	-	-

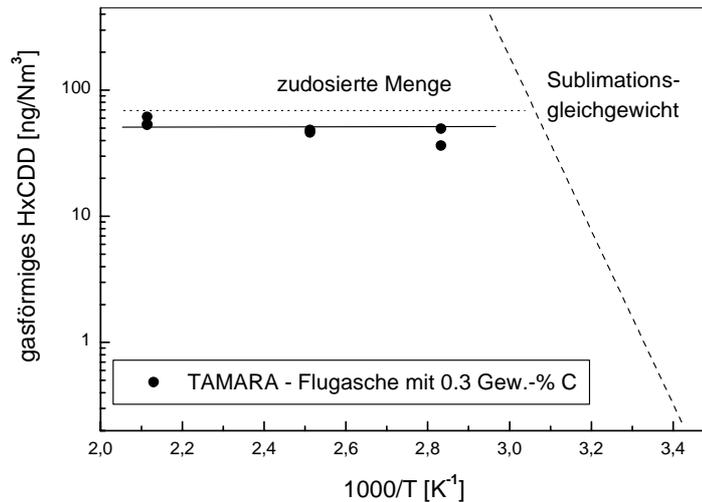


Abb. 16: Temperaturabhängigkeit der Gas-/Partikel - Verteilung für die zweite TAMARA - Flugasche mit 0.3 Gew.-% C.

4.5.3.2 Flugasche der MVA Stuttgart

Zur Messung der Gas-/Partikelverteilung des HxCDD in Gegenwart von Flugasche der MVA Stuttgart wurde die Glasprobenahmesonde (Abb. 4) verwendet, die eine Kombination von Quarzfaserfilter und XAD -Kartusche enthält. Die Untersuchungen wurden im Temperaturbereich 25 - 200 °C durchgeführt. Die Anfangskonzentrationen an gasförmigem HxCDD betragen rund 100, 200 und 500 ng/Nm³, die entsprechenden Probenahmezeiten 3, 2 und 1 Std. Die Tab. 10 zeigt die erhaltenen Ergebnisse.

Die im Staub wiedergefundenen HxCDD - Mengen liegen bei Zimmertemperatur im Bereich 70 - 90 % und betragen bei 125 und 200 °C ca. 10 %. Die gasförmig wiedergefundenen HxCDD - Mengen nehmen mit steigender Temperatur kontinuierlich zu und betragen bei Zimmertemperatur ca. 1 %, bei 125 °C ca. 50 % und bei 200 °C knapp 70 %. Die Temperaturabhängigkeit der gasförmig wiedergefundenen Mengen ist in der Abb. 17 dargestellt. Daraus ergibt sich eine Adsorptionenthalpie von ca. 40 kJ/mol, also etwas weniger als für die TAMARA - Flugasche mit 0.1 Gew.-% C (Abb.14).

Tab. 10: Mit der Glasprobenahmesonde gemessene Gas-/Partikel - Verteilung des Referenzaromaten 1,2,3,4,6,9 - Hexachlordibenzo-p-dioxin (HxCDD); Flugasche der MVA Stuttgart mit 0.3 Gew.-% C

T [°C]	Staub			HxCDD			
	Dosierung [mg/Nm ³]	Wiederfindung [mg/Nm ³]	Wiederfindung [%]	Dosierung [ng/Nm ³]	Staub [ng/Nm ³]	XAD [ng/Nm ³]	Summe [%]
25	114	29.6	26	94.2	73.5	1.1	78.8
	114	46.5	41	94.2	84.5	0	89.7
	114	55.1	48	94.2	62.2	0.6	66.6
125	93	41.0	44	93.2	8.4	32.1	43.1
	93	33.6	36	93.2	6.5	45.4	55.7
	93	42.2	45	93.2	8.4	10.9	20.2
	99	42.2	43	228.4	118.8	190.6	135.9
	99	43.9	44	228.4	48.0	58.0	46.7
	104	44.8	43	471.1	42.4	62.9	22.4
	104	56.6	54	471.1	70.7	-	-
	104	57.6	55	471.1	84.8	80.4	35.4
200	99	35.0	35	94.2	17.0	62.7	84.4
	99	39.9	40	94.2	7.5	65.2	77.2
	99	42.6	43	94.2	6.6	64.3	75.6

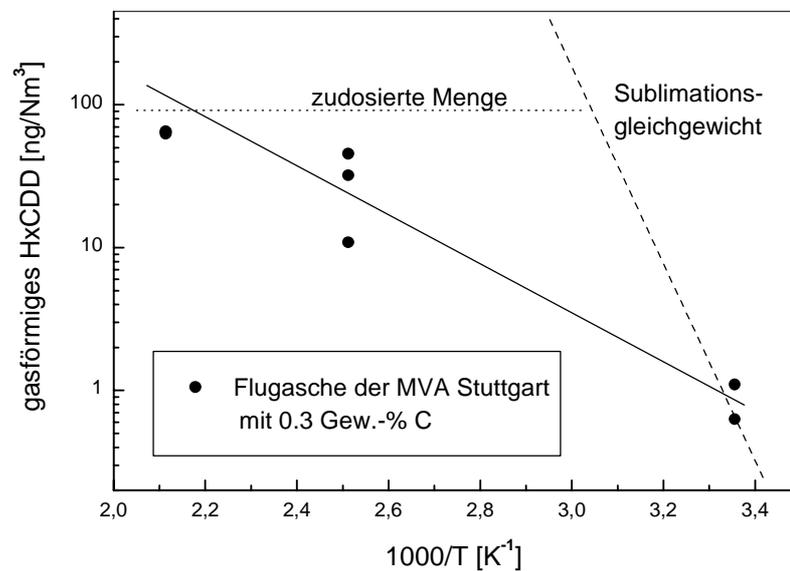


Abb. 17: Temperaturabhängigkeit der Gas-/Partikel - Verteilung Flugasche der MVA Stuttgart mit 0.3 Gew.-% C.

4.5.3.3 Flugasche der MVA Mannheim

Zur Messung der Gas-/Partikelverteilung des HxCDD in Gegenwart von Flugasche der MVA Mannheim wurde ebenfalls die Glasprobenahmesonde (Abb. 4) verwendet, die eine Kombination von Quarzfaserfilter und XAD - Kartusche enthält. Die Untersuchungen wurden bei den Temperaturen 25, 125 und 200 °C durchgeführt. Die Anfangskonzentrationen an gasförmigem HxCDD lagen im Bereich 70 - 90 ng/Nm³, die Probenahmezeit war jeweils 3 Std. Die Tab. 11 zeigt die erhaltenen Ergebnisse.

Die im Staub wiedergefundenen HxCDD - Mengen liegen bei 125 und 200 °C im Bereich 40 - 70 %. Die gasförmig wiedergefundenen HxCDD - Mengen zeigen keine signifikante Temperaturabhängigkeit und liegen im Bereich 0 - 10 % (vgl. Abb. 18). Der gasförmige Anteil ist damit insbesondere bei den höheren Temperaturen niedriger als im Fall der Flugaschen von TAMARA und von der MVA Stuttgart. Bei Zimmertemperatur ergab sich kein eindeutiger Wert.

Tab. 11: Mit der Glasprobenahmesonde gemessene Gas-/Partikel - Verteilung des Referenzaromaten 1,2,3,4,6,9 - Hexachlordibenzo-p-dioxin (HxCDD); Flugasche der MVA Mannheim mit 1.0 Gew.-% C

T [°C]	Staub			HxCDD			
	Dosierung [mg/Nm ³]	Wiederfindung [mg/Nm ³]	Wiederfindung [%]	Dosierung [ng/Nm ³]	Wiederfindung Staub [ng/Nm ³]	Wiederfindung XAD [ng/Nm ³]	Summe [%]
25	86	21.6	25	86.4	53.7	0	62.1
	86	30.0	35	86.4	50.1	8.5	77.4
125	121	47.2	39	69.9	45.4	2.6	68.5
	105	54.3	52	76.2	53.5	0	70.3
	100	40.4	40	78.7	54.3	6.7	77.3
	96	32.8	34	83.8	23.5	9.2	39.1
	96	33.3	35	83.8	19.3	11.5	36.3
	96	46.8	49	83.8	23.5	4.1	32.9
	95	51.0	54	114.3	50.3	0	44.0
200	88	32.1	36	67.3	28.3	10.9	58.3
	88	36.7	42	67.3	28.3	3.9	47.3

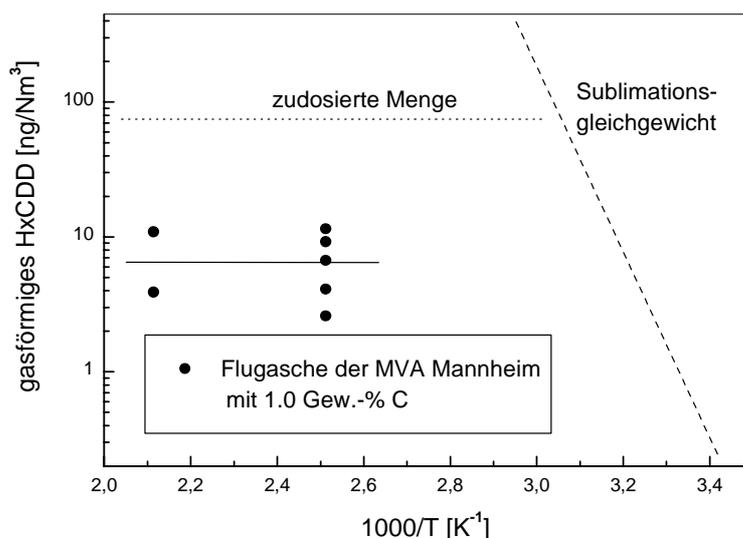


Abb. 18: Temperaturabhängigkeit der Gas-/Partikel - Verteilung Flugasche der MVA Mannheim mit 1.0 Gew.-% C.

4.5.3.4 Inertstaub

Um die Abhängigkeit der Gas-/Partikelverteilung von der spezifischen Oberfläche genauer charakterisieren zu können, wurden einige Versuche mit Siliziumdioxid - Partikeln (FLUKA Chemie) durchgeführt. Nach Herstellerangaben war der Partikeldurchmesser $25 \pm 10 \mu\text{m}$ und die spezifische (BET-) Oberfläche $600 \text{ m}^2/\text{g}$ bei einem Porendurchmesser von 4 nm. Die Größenverteilung der in der Versuchsanlage redispersierten SiO_2 - Partikel war in guter Näherung log-normal mit einem geometrischen Durchmesser $d_g = 0,55 \mu\text{m}$ und einer Verteilungsbreite $\ln \sigma_g = 1.1$. Vermutlich sind die Partikel im Staubdosierer zerrieben worden. Die gemessene Partikelgrößenverteilung ist mit denen der Flugaschen vergleichbar (s. Abschn. 4.2).

Die Untersuchungen wurden bei $125 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Es wurde sowohl das Rohmaterial verwendet wie auch eine Mischung aus 84 Gew.-% der Flugasche von der MVA Stuttgart mit 16 Gew.-% SiO_2 . Die Ergebnisse sind in der Tab. 12 dargestellt. Sie sind mit einigen Werten für die Flugasche der MVA Stuttgart aus der Tab. 10 vergleichbar, die deshalb in der Tab. 12 wiederholt sind. Die Abb. 19 zeigt eine Auftragung der Konzentration an gasförmigem HxCDD gegen die unter den Versuchsbedingungen verfügbare Partikeloberfläche. Trotz der großen Fehlerbreite ist eine gewisse Abnahme der Konzentration an gasförmigem HxCDD mit steigender Partikeloberfläche erkennbar.

Tab. 12: Mit der Glasprobenahmesonde gemessene Gas-/Partikel - Verteilung des Referenzaromaten 1,2,3,4,6,9 - Hexachlordibenzo-p-dioxin (HxCDD) bei T = 125 °C

- a) Flugasche der MVA Stuttgart mit 0.3 Gew.-% C (2 m²/g)
- b) Mischung aus Flugasche der MVA Stuttgart (84 Gew.-%) mit SiO₂ (98 m²/g)
- c) SiO₂ - Partikel (600 m²/g)

Staub	Staub			HxCDD			
	Dosierung	Wiederfindung		Dosierung	Wiederfindung		Summe
	[mg/Nm ³]	[mg/Nm ³]	[%]	[ng/Nm ³]	Staub [ng/Nm ³]	XAD [ng/Nm ³]	
a)	93	41.0	44	93.2	8.4	32.1	43.1
	93	33.6	36	93.2	6.5	45.4	55.7
	93	42.2	45	93.2	8.4	10.9	20.2
b)	109	42.7	39	92.8	9.2	31.1	43.4
	109	50.1	46	92.8	6.9	38.6	49.0
	109	32.7	30	92.8	7.9	65.7	79.3
c)	100	23.8	24	96.5	31.1	38.2	71.8
	100	18.8	19	96.5	14.0	31.1	46.7

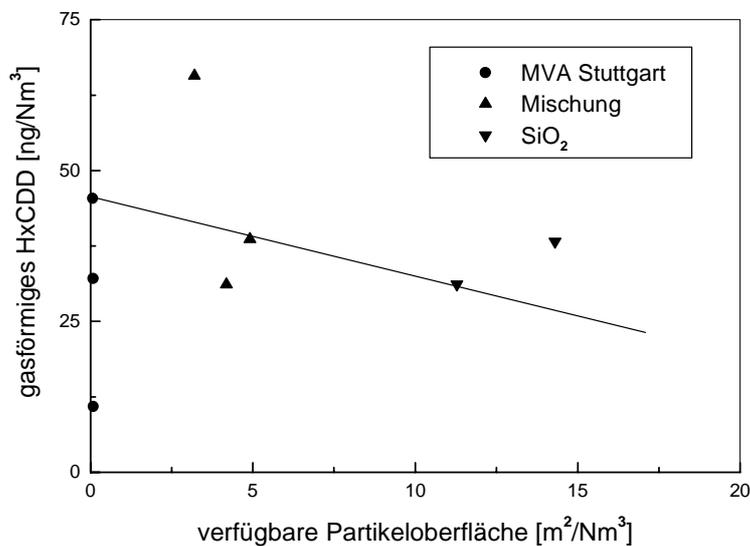


Abb. 19: Gasförmiges HxCDD als Funktion der verfügbaren Partikeloberfläche (Flugasche der MVA Stuttgart, Mischung mit SiO₂ (84 : 16 Gew.-%), reines SiO₂, T = 125 °C)

5. Diskussion

Im vorliegenden Vorhaben wurden zunächst die Flugaschen vollständig physikalisch und chemisch mit mehreren Methoden analysiert. Die Elementaranalyse der beiden fraktionierten ($d < 20 \mu\text{m}$) TAMARA - Flugaschen ergab einen vergleichsweise hohen Gehalt an Alkali- und Erdalkalimetallen sowie an Chlorid und Sulfat. Dies ist vermutlich durch die Müllzusammensetzung bedingt. Aufgrund des hohen Ausbrandes an TAMARA beträgt der Kohlenstoffgehalt der Flugaschen nur 0.1 - 0.3 Gew.-%. Die verwendeten Flugaschen der Müllverbrennungsanlagen Stuttgart und Mannheim haben im Vergleich zu den TAMARA - Flugaschen einen höheren Gehalt an Alkalisalzen (insbes. Kalium) und einen niedrigeren Gehalt an Erdalkalisalzen. Sie sollten daher hygroskopischer und besser wasserlöslich sein. Der Gehalt an unverbranntem Kohlenstoff entspricht mit 0.3 Gew.-% (Stuttgart) und 1.0 Gew.-% (Mannheim) dem Stand der Technik.

Die Partikelgrößenverteilungen sind näherungsweise logarithmisch normal mit einem mittleren geometrischen Partikeldurchmesser von $0.6 \pm 0.3 \mu\text{m}$ und einer Breite $\ln \sigma_g = 0.7 \pm 0.3$. Die daraus berechneten spezifischen Oberfläche liegen im Bereich 3 - 6 m^2/g . Dies stimmt gut mit den BET - Messungen (2 - 4 m^2/g) überein.

In den durchgeführten Referenzexperimenten wurden bekannte Mengen Staub und Dioxin verwendet, so daß die Massenbilanz kontrollierbar war. Als Referenzaromat diente das käufliche 1,2,3,4,6,9 - Hexachlordibenzo-p-dioxin (HxCDD). Als Meßmethode für die Gas-/Partikelverteilung des HxCDD wurden mehrere Kombinationen aus Staubabscheider mit nachgeschalteter Gasfalle verwendet. Für Staub und Dioxin ergaben sich Wiederfindungsraten um 50 %. Zur Messung der Gas-/Partikel - Verteilung wurden Kombinationen von Impaktor mit einem XAD - Adsorber bzw. Glas- und Quarzfaserfilter mit einem XAD - Adsorber benutzt. Parallel dazu wurden im Labormaßstab Untersuchungen zur Adsorption und Desorption des HxCDD in Staubschichten durchgeführt. Dies entspricht einerseits der Situation in der Glasprobenahmesonde (filtrierender Abscheider - Gasfalle), andererseits aber auch der Situation am Gewebefilter von MVA's.

Bei der Verwendung der Glasfaserfilter mit nachgeschaltetem XAD - Adsorber konnten jedoch keine reproduzierbaren Dioxinkonzentrationen gemessen werden. In entsprechenden Laborversuchen wurden bei Verwendung von Glasfaserfiltern deutlich schlechtere Wiederfindungsraten gefunden als bei Verwendung von Quarzfaserfiltern, obwohl beide Filtersorten bindemittelfrei waren und etwa gleiche Kohlenstoffmengen enthielten (0.03 - 0.05 Gew.-%). Glasfaserfilter wurden daher für die Messung der Gas-/Partikelverteilung als ungeeignet befunden.

Mit der Kombination von Impaktor und XAD - Adsorber sowie Quarzfaserfilter und XAD - Adsorber wurde die Gas-/Partikel - Verteilung des Referenzaromaten HxCDD im Temperaturbereich 25 - 200 °C in Gegenwart mehrerer redispergierter Flugstäube gemessen. Die gemessene Temperaturabhängigkeit des Adsorptions-/Desorptions - Gleichgewichts scheint wesentlich schwächer zu sein als die des Sublimationsgleichgewichts. Andererseits stellen die Meßwerte jedoch eine Überlagerung zweier Prozesse dar: der Gas-/Partikel - Wechselwirkung im Aerosolsystem und der Gas-/Partikel - Wechselwirkung im Filterkuchen. Dies wird im folgenden unter dem Vorzeichen Filterartefakte diskutiert. Danach werden die beobachteten Parameterabhängigkeiten diskutiert und es werden Vergleiche zu Daten von realen MVA's gezogen.

5.1 Filterartefakte

Bei der Messung von Gas-/Partikel - Verteilungen schwerflüchtiger Spurenstoffe ist man aus Gründen der chemischen Analytik immer auf probenehmende Verfahren (im Gegensatz zu in-situ Methoden) angewiesen. Hierbei werden die im Aerosolsystem miteinander kommunizierenden Phasen mechanisch getrennt. Im Fall eines eingestellten Adsorptions-/Desorptionsgleichgewichts ist dies unkritisch (solange keine zusätzlichen Effekte durch das Filtermaterial verursacht werden).

Ob sich im Aerosolsystem ein (dynamisches) Adsorptions-/Desorptionsgleichgewicht einstellen kann, hängt sowohl von Stoffdaten wie auch von aktuellen Systemzuständen ab (Konzentrationsverhältnisse, Temperatur usw.). Für die hier vorliegenden Versuchsbedingungen ist der diffusive Transport des HxCDD zur Oberfläche der gasgetragenen Partikel so schnell, daß das gesamte HxCDD innerhalb weniger Millisekunden auf die Partikeloberfläche übertragen werden könnte. Der dazugehörige Rücktransport in den Gasraum ergibt sich unter Berücksichtigung der in Abschn. 4.4 genannten kinetischen Daten und ist mindestens um einen Faktor 1000 kleiner als der Hintransport. Demnach kann sich ein Adsorptions-/Desorptionsgleichgewicht innerhalb von 100 msec einstellen, wenn der Akkomodationskoeffizient $\alpha = 1$ ist. Bei kleinerem Akkomodationskoeffizienten verlängert sich die Zeit bis zur Gleichgewichtseinstellung entsprechend. Bei Stoffen, die über van der Waals Kräfte hinaus keine besondere Wechselwirkung aufeinander ausüben, liegt der Akkomodationskoeffizient häufig in der Größenordnung von 0.1. Aus dieser Sicht erscheint es durchaus möglich, daß sich während der Aufenthaltszeit zwischen Dosierung und Probenahme (1.5 - 9 sec) ein Adsorptions-/Desorptionsgleichgewicht eingestellt haben kann.

In Abschn. 2.4 wurde eine Methode vorgestellt, mit deren Hilfe sich dies anhand der experimentellen Ergebnisse überprüfen läßt. Danach müßte die Auftragung der gemessenen HxCDD - Beladung der Partikel gegen die gemessene Konzentration des gasförmigen HxCDD eine Gerade ergeben, wenn das Gleichgewicht eingestellt ist. Die Geradensteigung ist die Gleichgewichtskonstante, deren Zahlenwert mit den Staubschicht - Daten aus Abschn. 4.4 übereinstimmen sollte. Als Beispiele werden hier die Ergebnisse mit den Flugaschen der MVA's Stuttgart und Mannheim bei der Temperatur $T = 125 \text{ }^\circ\text{C}$ gewählt, weil für diese Versuchsbedingungen die meisten Meßdaten vorliegen (Tab. 10 und 11). Die Auftragungen sind in den Abb. 20 und 21 dargestellt. Man erkennt, daß sich bei Verwendung der Flugasche aus der MVA Stuttgart tatsächlich eine Gerade ergibt mit der Steigung $15.2 \text{ Nm}^3/\text{g}$. Diese Steigung ist jedoch wesentlich größer als die an der Staubschicht gemessene Gleichgewichtskonstante ($2.87 \text{ Nm}^3/\text{g}$ bei $125 \text{ }^\circ\text{C}$). Bei Verwendung der Flugasche aus der MVA Mannheim (Abb. 21) ergeben die Meßwerte keine Gerade. Sie liegen alle weit oberhalb der aus Abschn. 4.4 entnommenen Gleichgewichtsgeraden. Es kann daher nicht eindeutig bewertet werden, welchen Systemzustand die Meßergebnisse widerspiegeln. Nichtgleichgewichtszustände können einerseits durch HxCDD - Verluste vorgetäuscht werden. Meßfehler der Größenordnung 30 - 50 %, wie sie bei den vorliegenden Untersuchungen höchstens auftreten, reichen jedoch nicht aus, um die z.T. recht großen Abweichungen vom erwarteten Gleichgewichtszustand zu erklären. Andererseits sollten die Nichtgleichgewichtszustände sich in Richtung von stabilen Gleichgewichtszuständen ändern, wenn die Probenahmezeit verlängert wird. Dies konnte im Rahmen dieses Vorhabens jedoch nicht untersucht werden.

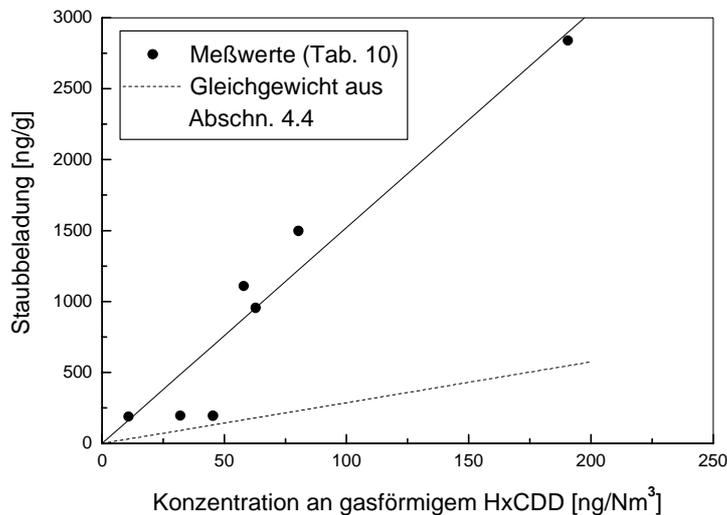


Abb. 20: Staubbelastung mit HxCDD als Funktion der Konzentration an gasförmigem HxCDD (Flugasche der MVA Stuttgart, T = 125 °C)

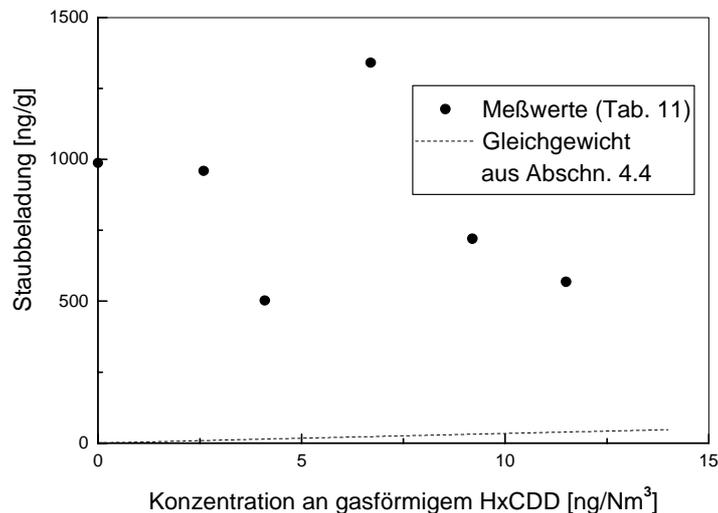


Abb. 21: Staubbelastung mit HxCDD als Funktion der Konzentration an gasförmigem HxCDD (Flugasche der MVA Mannheim, T = 125 °C)

5.2 Parameterabhängigkeit der Gas-/Partikel - Verteilung von HxCDD

Es wurden drei Parameter identifiziert, von denen die Gas-/Partikel - Verteilung des HxCDD abhängt: die Temperatur, der Kohlenstoffgehalt und die verfügbare Partikeloberfläche.

Die Temperaturabhängigkeit läßt sich bei kleinen Kohlenstoffgehalten (0.1 - 0.3 Gew.-%) durch eine Adsorptionsenthalpie im Bereich 40 - 50 kJ/mol charakterisieren. Mit steigendem Kohlenstoffgehalt wird die Einbindung des HxCDD in die Partikelphase größer und die Temperaturabhängigkeit wird geringer. Wenn man davon ausgeht, daß dies auch für die übrigen Dioxine und Furane gilt, so wird bei den üblichen Filtertemperaturen um 180 °C ein Kohlenstoffgehalt in der Größen-

ordnung 1 - 2 Gew.-% benötigt für eine effiziente PCDD/F - Rückhaltung. Im Fall eines guten Ausbrandes läßt sich eine PCDD/F - Neubildung (de novo Synthese) unter diesen Bedingungen ausschließen. Durch die erforderliche Anreicherung der Flugasche mit Herdofen- bzw. Aktivkoks erhöhen sich jedoch das Sicherheitsrisiko und die Menge an problematischen Reststoffen.

Neben Temperaturabsenkung und Anreicherung mit Kohlenstoff besteht die dritte Möglichkeit zur Minderung des gasförmigen PCDD/F - Anteils in einer Erhöhung des Angebots adsorptiver Oberfläche, beispielsweise durch Zumischung eines Inertstaubs mit hoher spezifischer Oberfläche. Wie in Abschn. 4.5.3.4 gezeigt, kann eine Zumischung von 15 Gew.-% Inertstaub bereits eine Erhöhung der Gesamtoberfläche um einen Faktor 50 bewirken. Die Konzentration an gasförmigen PCDD/F läßt sich dadurch ungefähr um 30 % absenken. Diese Möglichkeit kommt aus Kostengründen wahrscheinlich nur als ergänzende Maßnahme in Betracht.

5.3 Vergleich mit MVA - Daten

Kürzlich haben HUNSINGER et al. (1997) Gas-/Partikel - Verteilungen für PCDD/F im Rohgas von TAMARA und einer Großanlage gemessen. Die Gesamtmenge an PCDD/F war dabei mit rund 80 ng/Nm^3 ähnlich wie in den vorliegenden Referenzexperimenten, die Temperaturen waren mit ca. $180 - 200 \text{ }^\circ\text{C}$ im oberen untersuchten Bereich. In der Abb. 22 werden die MVA - Meßwerte mit den vorliegenden Referenzexperimenten verglichen. Erwartungsgemäß überwiegt bei den höheren Temperaturen der gasförmige Anteil. Allerdings bezieht sich der Wert bei der höchsten Temperatur ($200 \text{ }^\circ\text{C}$) auf eine Flugasche mit einem Kohlenstoffgehalt von 0.9 Gew.-% und erscheint daher viel zu hoch. Im Vergleich mit Abb. 18 würde man für diesen Fall etwa 10 ng/Nm^3 oder weniger als gasförmigen Anteil erwarten.

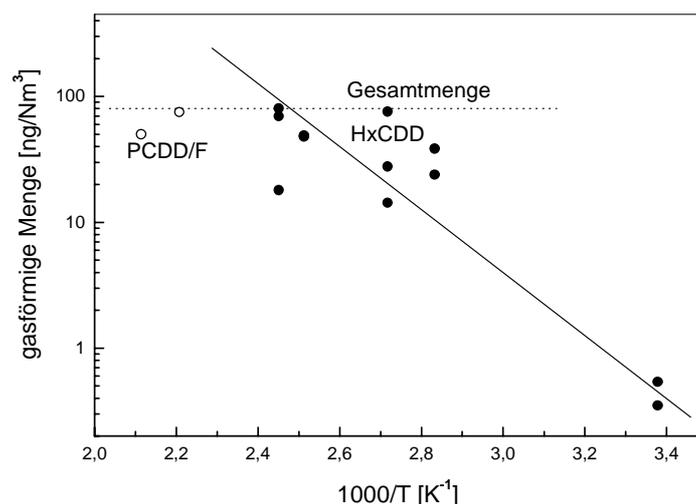


Abb. 22: Vergleich der Referenzexperimente (HxCDD; Abb. 14) mit PCDD/F - Daten im Rohgas von MVA's (nach HUNSINGER et al., 1997)

In der Tab. 13 sind nochmals sämtliche relevanten Parameter zusammengestellt und die Effizienz der Partikel als PCDD/F - Senke berechnet. Die Daten in der ersten Zeile ($d = 0.6 \mu\text{m}$) sind Ergebnisse aus diesem Vorhaben; die übrigen Daten sind der Literatur entnommen (HUNSINGER et al., 1997). Demnach scheint die adsorptive Wirkung der Partikel nur wenig von der bei Kugelform berechneten Partikeloberfläche abzuhängen. Entscheidend sind dagegen die Temperatur, der Kohlenstoffgehalt und die Porosität der Partikel.

Tab. 13: Experimentelle Effizienz von kohlenstoffhaltigen Flugstäuben als PCDD/F - Senke

Partikel- durchm. [μm]	Partikel- konzentration ¹⁾		Partikel- oberfläche ²⁾ [m^2/Nm^3]	C-Gehalt [Gew.-%]	T [°C]	experimentelle PCDD/F-Senke ⁴⁾ [$\text{ng}/\text{Nm}^3 \cdot \text{sec}$]
	[$1/\text{Nm}^3$]	[mg/Nm^3]				
0.6	$6 \cdot 10^{11}$	60	0.6	0.1	125	6
	$3.5 \cdot 10^{11}$	35	0.35	0.3	125-200	1
	$4 \cdot 10^{11}$	40	0.4	1.0	125-200	5 - 10
1.0	$9.6 \cdot 10^{11}$	400	3	0.1	180	< 0.75
10	$1.8 \cdot 10^9$	750	$0.5^3)$	0.9	≈ 200	20

¹⁾ Partikeldichte = $0.8 \text{ g}/\text{cm}^3$ ²⁾ bei Kugelform ³⁾ BET - Oberfläche ca. $3.5 \text{ m}^2/\text{Nm}^3$
⁴⁾ Anfangskonzentration $75 - 100 \text{ ng}/\text{Nm}^3$, Aufenthaltszeit ca. 1 - 9 sec

5.4 Schlußfolgerung

Die im Rahmen dieses Vorhabens durchgeführten Referenzexperimente haben wichtige Ergebnisse sowohl bzgl. der Durchführung von Messungen zur Gas-/Partikelverteilung von PCDD/F erbracht wie bzgl. ihrer Bewertung bzw. Anwendung.

Als unmittelbares Ergebnis zeigte sich, daß Glasfaserfilter nicht zur Abtrennung von partikelförmig und gasförmig vorliegenden PCDD/F verwendet werden sollten, weil sie die Gas-/Partikelverteilung in nicht reproduzierbarer Weise beeinflussen. Darüberhinaus konnte gezeigt werden, daß die sich auf dem Filter ansammelnde Staubschicht die Gas-/Partikelverteilung beeinflussen kann, falls im Aerosol noch kein Gleichgewicht eingestellt war. Der Einfluß der Filterstaubschicht wirkt in diesem Fall immer in Richtung Gleichgewichtseinstellung und läßt sich sowohl experimentell nachweisen wie auch mit Hilfe eines Filtermodells berechnen.

Als wichtigste Einflußgrößen, die die Gas-/Partikelverteilung von PCDD/F bestimmen, wurden die Temperatur, der Kohlenstoffgehalt der Partikel und die verfügbare Partikeloberfläche (Porosität) identifiziert. Weitere Untersuchungen, insbesondere an realen MVA's sind erforderlich, um die gefundenen Zusammenhänge auf ein breiteres Kongenerenspektrum verallgemeinern zu können. Daraus ergeben sich Vorschläge zur kostengünstigen PCDD/F - Minderung bereits im Filterbereich.

6. Literatur

BALLSCHMITER, K., M. SWEREV (1987): Reaction pathways for the formation of polychlorodibenzodioxins (PCDD) and -furans (PCDF) in combustion processes. – Fresenius Z. Anal. Chem. 328, 125 – 127.

BAUMANN, W., H.-R. PAUR (1991): Simultane Rauchgasreinigung durch Elektronenstrahl - Der Teststand AGATE - 2, Forschungszentrum Karlsruhe, KfK 4794.

BECKER, B. (2001): Gas-Partikelwechselwirkung chlorierter Aromaten in der Rauchgasreinigung von Müllverbrennungsanlagen. - Dissertation, Universität Stuttgart, in Vorbereitung.

BENDADOUCH, S. (1999): Gas - Feststoffreaktionen zur Adsorption von Dioxinen an Flugaschepartikeln. - Diplomarbeit, Universität Karlsruhe.

BIRNBAUM, L. (1996): Das Verhalten von Chloraromaten in elektrischen Staubabscheidern von Abfallverbrennungsanlagen. – Wissenschaftliche Berichte, Forschungszentrum Karlsruhe, FZKA 5827.

BIRNBAUM, L., RICHERS, U., KÖPPEL, W., H. VOGG (1997): Charakterisierung von Filterstäuben aus Abfallverbrennungsanlagen. – Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft 57, 1 – 5.

BUEKENS, A., STIEGLITZ, L., HUANG, H., E. CORNELIS (1998): Formation of dioxin in industrial combustors and pyrometallurgical plants.– Environ. Eng. Sci. 15, 29 - 36.

EITZER, B.D., R.A. HITES (1989): Polychlorinated dibenzo-p-dioxins in the ambient atmosphere of Bloomington, Indiana. – Environ. Sci. Technol. 23, 1389 – 1395.

FREY, R., H. CRAMER (1999): Die Von Roll 4D - Filter - Kombination von Katalysator, Filter und Trockensorption. - VDI - Seminar "BAT- und preisorientierte Dioxin-/Gesamtemissionsminderungstechniken", München, Sept. 16 - 17, VDI - Bildungswerk, Düsseldorf.

FREIDLANDER, S.K. (1977): Smoke, Dust and Haze. Wiley, New York.

HARYANTO, H. (1998): Einfluß der relativen Feuchte auf die Größe von Flugaschepartikeln. - Wissenschaftliche Berichte, Forschungszentrum Karlsruhe, FZKA 6183.

HIPPELEIN, M., KAUPP, H., DÖRR, G., McLACHLAN, M., O. HUTZINGER (1996): Baseline contamination assessment for a new resource recovery facility in Germany, Part II: Atmospheric concentrations of PCDD/F. - Chemosphere 32, 1605 - 1616.

HUANG, H., A. BUEKENS (1996): De novo synthesis of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans. Proposal of a mechanistic scheme. – Sci. Total Environ. 193, 121 – 141.

HUNSINGER, H., KREISZ, S., H. VOGG (1996): Experiences gained from the sampling of chlorine aromatics in the raw gas of waste incineration plants. - Chemosphere 32, 109 - 118.

HUNSINGER, H., KREISZ, S., H. VOGG (1997): Formation of chlorinated aromatic compounds in the raw gas of waste incineration plants. – Chemosphere 34, 1033 - 1043.

JAY, K., L. STIEGLITZ (1995): Identification and quantification of volatile organic components in emissions of waste incineration plants. - Chemosphere 30, 1249 - 1260.

JIMÉNEZ-LEAL, P. (1998): Umsetzung von Kohlenwasserstoffen an Flugaschen unter besonderer Berücksichtigung der Bildung von aromatischen Chlorverbindungen. - Dissertation, Universität Heidelberg, Forschungszentrum Karlsruhe, FZKA 6159.

KAUPP, H. (1989): Vorkommen einiger organischer Luftinhaltsstoffe und ihre Verteilung zwischen Partikel- und Gasphase. - Diplomarbeit, Universität Bayreuth.

KAUPP, H., G. UMLAUF (1992): Atmospheric gas-particle partitioning of organic compounds: Comparison of sampling methods. – Atmos. Environ. 13, 2259 – 2267.

KLEINE-MÖLLHOFF, P., LINKE, M.A., M. WILKEN (1999): Katalytische Filtration - Dioxinzerstörung im Gewebefilter. - VDI - Seminar "BAT- und preisorientierte Dioxin-/Gesamtemissionsminderungstechniken", München, Sept. 16 - 17, VDI - Bildungswerk, Düsseldorf.

KREISZ, S., HUNSINGER, H., H. VOGG (1996): Wet scrubbers - a potential PCDD/F source ? – Chemosphere 32, 73-78.

KREISZ, S., HUNSINGER, H., H. VOGG (1997): Technical plastics as PCDD/F absorbers. – Chemosphere 34, 1045 - 1052.

LANGE, M. (1996): Dioxin – Emissionsquellen und Emissionsbegrenzung; Übersicht und Ausblick. – DIOXINE, Vorkommen, Minderungsmaßnahmen, Messtechnik, VDI Berichte 1298, pp. 161 - 190, VDI Verlag, Düsseldorf.

LINDIG, C. (1998): Proficiency testing for dioxin laboratories - Determination of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in sewage sludge. - Chemosphere 37, 405 - 420.

MADER, B.T., J.F. PANKOW (2000): Gas/solid partitioning of semivolatile organic compounds (SOCs) to air filters. 1. Partitioning of polychlorinated dibenzodioxins, polychlorinated dibenzofurans and polycyclic aromatic hydrocarbons to teflon membrane filters. - Atmos. Environ. 34, 4879 - 4887.

MÄTZING, H. (1997): Ein Aerosolcode zur Modellierung des Aerosolverhaltens in technischen Anlagen. – Wissenschaftliche Berichte, Forschungszentrum Karlsruhe, FZKA 6004.

MÄTZING, H., WIELAND, TH., BAUMANN, W., H.-R. PAUR (1998): The growth of sodium sulfate particles by simultaneous coagulation and condensation. - PARTEC 98, 4th European Symposium on Separation of Particles from Gases, Nuremberg, Germany, 10 - 12 March, pp. 346 - 353.

PANKOW, J.F., T.F. BIDLAMAN (1992): Interdependence of the slopes and intercepts from log-log correlations of measured gas - particle partitioning and vapor pressure - I. Theory and analysis of available data.- Atmos. Environ. 26A, 1071-1080.

PAUR, H.-R., BÜCHELE, H., ANDREASON, S., WILMS, R. (1996): Minderung der Quecksilberemission einer Klärschlammverbrennungsanlage. – Chemie Ingenieur Technik 68, 1069.

PAUR, H.-R., MÄTZING, H., BAUMANN, W., A. FENGLER (1998): Verfahren zur Zerstörung chlorierter aromatischer Verbindungen. – Patentschrift DE 19621 339 C1.

RORDORF, B.F. (1989): Prediction of vapour pressures, boiling points and enthalpies of fusion for twenty-nine halogenated dibenzo-p-dioxins and fifty-five dibenzofurans by a vapour pressure correlation method. – Chemosphere 18, 783 – 788.

SCHLEIHAUF, J. (1996): Der Einfluß von HCl und SO₂ auf die Bildung von Organochlorverbindungen auf Flugasche. - Dissertation, Universität Heidelberg, Forschungszentrum Karlsruhe, FZKA 5760.

SMOLKA, A. (1996): Untersuchung polychlorierter Dibenzodioxine und polychlorierter Dibenzofurane im Rauchgas von Abfallverbrennungsanlagen. - Fortschr.-Ber. VDI Reihe 15 Nr. 155, VDI Verlag, Düsseldorf.

STOREY, J.M.E., J.F. PANKOW (1992): Overview of current gas/particle partitioning theory. - Precipitation, Scavenging and Atmosphere - Surface Exchange, Eds. Schwartz, S.E. und W.G.N. Slinn, pp. 5-16, Hemisphere Publ. Corp., Washington.

VEHLOW, J. (1997): Waste combustion and the dioxin issue. – Korean Institute of Science and Technology (KIST) Europe Environmental Technology Workshop, Saarbrücken, Germany, Feb. 13 - 14, pp. 21 - 30.

VOGG, H., L. STIEGLITZ (1986): Thermal behaviour of PCDD/PCDF in fly ash from municipal incinerators. – Chemosphere 15, 1373 – 1378.

WIELAND, TH. (1996): Einfluß der relativen Feuchte auf die Größe von Salzpartikeln. – Diplomarbeit Nr. 96/68, Fachhochschule Karlsruhe.

YAMASAKI, H., KUWATA, K., H. MIYAMOTO (1982): Effects of ambient temperature on aspects of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons. - Environ. Sci. Technol. 16, 189 - 194.

ZIMMERMANN, M. (2000): Festbettuntersuchungen zur Adsorption und Desorption von Dioxinen an Flugaschepartikeln. - Diplomarbeit, Universität Stuttgart.