

Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

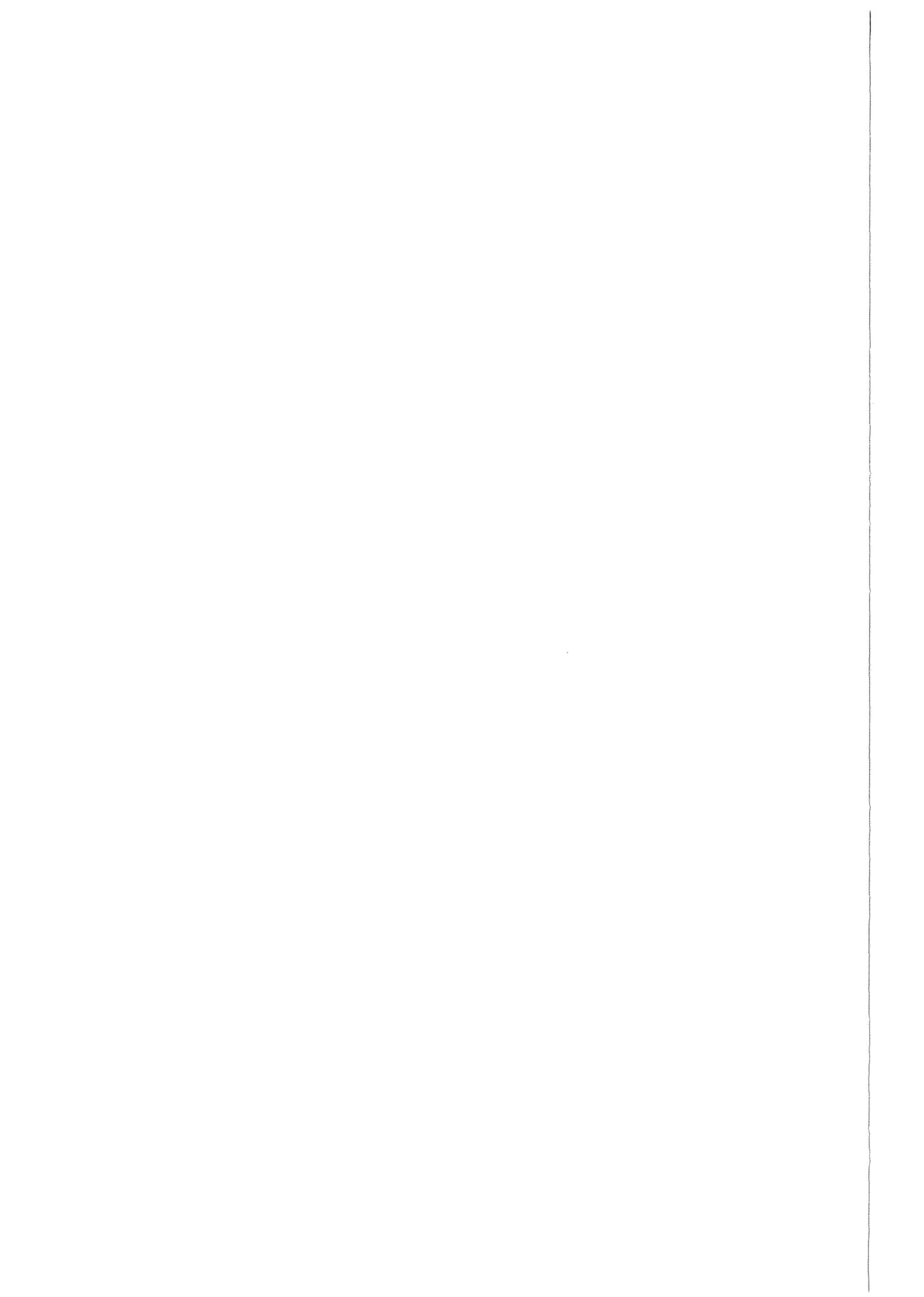
Wissenschaftliche Berichte
FZKA 6485

**Der Chlortransfer bei der
Bildung von polychlorierten
organischen Spurenstoffen
(PCDD/PCDF) in industriellen
thermischen Prozessen
(Müllverbrennung)**

P. Weber

Institut für Technische Chemie

Juni 2000



Forschungszentrum Karlsruhe

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6485

**Der Chlortransfer bei der Bildung von
polychlorierten organischen Spurenstoffen (PCDD/PCDF) in industriellen
thermischen Prozessen (Müllverbrennung)**

Peter Weber

Institut für Technische Chemie

**Von der Fakultät für Chemie der Universität Heidelberg
genehmigte Dissertation**

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

2000

Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor
Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe
Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft
Deutscher Forschungszentren (HGF)
ISSN 0947-8620

Zusammenfassung

Der Chlortransfer bei der Bildung von polychlorierten organischen Spurenstoffe (PCDD/PCDF) in industriellen thermischen Prozessen (Müllverbrennung)

Die Vorliegende Arbeit behandelt den Transfer von Chlor auf die Kohlepartikel der Flugasche von Müllverbrennungsanlagen bei der de-novo Synthese und der sich daraus ergebenden Bildung von PCDD/F. Hierbei wird anorganisches Chlorid über Kupfer(II)-Ionen auf die Kohlepartikel übertragen und durch oxidativen Abbau der Kohlepartikel die PCDD/F gebildet.

In thermischen Experimenten unter Helium Atmosphäre konnte gezeigt werden, dass für die Ausbildung einer Chlor-Kohlenstoffbindung zwei Moleküle Kupfer(II)chlorid gemäß der Reaktion: $2 \text{CuCl}_2 + \text{R-H} \rightarrow 2 \text{CuCl} + \text{R-Cl} + \text{HCl}$ benötigt werden. In weiteren Experimenten unter oxidativen Bedingungen (synthetische Luft) konnte die anschließende Bildung von PCDD/F aufgezeigt werden.

In Versuchen mit CCl_4 als organische Chlorquelle wurde festgestellt, dass die Bildung von PCDD/F mit organischer Chlorquelle mit einer höheren Bildungsrate abläuft als mit anorganischer Chlorquelle. Hierbei verläuft der Chlortransfer vom CCl_4 auf die Kohlepartikel der Flugasche ebenfalls über Kupfer(II)-Ionen bei Anwesenheit von Sauerstoff.

Schlussfolgernd konnte gezeigt werden, dass mit Hilfe der de-novo Synthese sowohl die Kongenerenmuster als auch die Bildungsraten von PCDD/F in Müllverbrennungsanlagen erklärt werden können.

Abstract

The transport of Chlorine in the formation of polychlorinated organic Compounds (PCDD/PCDF) in industrial thermal Processes (waste incineration)

This paper deals with the transport of chlorine into the carbonaceous particle of fly ash from waste incinerators and the following formation of PCDD/F (de-novo synthesis). In this reaction inorganic chlorine is transported by copper(II)-ions to the carbonaceous particle, and with oxidative degradation of the particle the PCDD/F are formed.

With thermal experiments in Helium atmosphere the formation of one chlorine carbon bond by two molecules copper(II)chlorine given by the following reaction was shown:



In additional experiments with organic chlorine source (CCl_4), a higher formation rate of PCDD/F was found in comparison to the lower formation rate with inorganic chlorine. In this reaction the presence of copper(II)-ions and oxygen is necessary for the transport of chlorine from the CCl_4 to the carbonaceous particle of the fly ash.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung und Problemstellung	1
2 Kenntnisstand	3
2.1 Die „kalte“ Bildung von PCDD und PCDF	6
2.2 Die Bildung von PCDD und PCDF in thermische Prozessen	8
2.2.1 Homogene Gasphasenreaktionen	9
2.2.2 Gas- Festphasen Reaktionen von Vorläuferverbindungen (Precursor-Theorie)	11
2.2.3 Die Bildung von PCDD / PCDF bei der „de-novo Synthese“	14
2.2.3.1 Die metallkatalysierte Chlorierung der Kohlepartikel	15
2.2.3.2 Die metallkatalysierte Oxidation der Kohlepartikel	16
2.3 Beurteilung der einzeln Bildungswege an der Gesamtbildung von PCDD/ PCDF auf Flugaschen in thermischen Prozessen	18
3 Experimenteller Teil	21
3.1 Herstellung der Modellmischungen und Präparation der Flugaschen; Charakterisierung	21
3.1.1 Präparation und Charakterisierung der verwendeten Flugasche	21
3.1.2 Herstellung der Modellmischung für Flugasche	22
3.2 Versuchsaufbau und Durchführung	23
4 Analytik	26
4.1 Quantitative Bestimmung der PCDD, PCDF, PCBz und PCPh	26
4.1.1 Verwendete Lösungsmittel und Materialien	26
4.1.2 Aufarbeitung der Proben	27
4.1.3 Abtrennung der Phenole	28

Inhaltsverzeichnis

4.1.4	Abtrennung der PCBz von den PCDD und PCDF	29
4.1.5	Quantifizierung mittels HRGC/HRMS oder HRGC/LRMS	29
4.2	Bestimmung von CCl₄ in der Gasphase	33
4.3	Bestimmung von Summenparametern (AOX / VOX / TOC)	35
4.3.1	Bestimmung von AOX (adsorbable organic halogen)	35
4.3.2	Bestimmung von VOX (volatile organic halogen)	36
4.3.3	Bestimmung des Summenparameters TOC	37
4.4	DSC – Differential Scanning Calorimetry	38
4.5	Entwicklung einer Methode zur Bestimmung von Cu(I) und Cu(II)	39
4.5.1	Entwicklung einer Methode zur Bestimmung von Cu(II) mittels ESR- Festkörperspektroskopie	41
4.5.2	Erstellung einer Eichkurve zur Bestimmung des Cu(II)	42
4.5.3	ESR-Spektroskopie thermisch behandelte Proben	43
4.6	Fehler der Analysen	45
5	Ergebnisse und Diskussion	46
5.1	Chlorierung bei der de-novo Synthese mit anorganischem Chlor	46
5.1.1	Die Chlorierung des Kohlenstoffs bei der de-novo Synthese mit anorganischem Chlor unter Helium Atmosphäre	47
5.1.2	Die Bildung von organischem Chlor sowie von PCDD/PCDF unter synthetischer Luft	52
5.1.3	Formale kinetische Auswertung	63
5.1.4	DSC-Untersuchungen an den thermisch behandelten Proben	65
5.1.4.1	Thermische Experimente unter Helium – DSC-Messungen unter Stickstoff	65
5.1.4.2	Thermische Experimente unter Helium – DSC-Messungen unter synthetischer Luft	66
5.1.4.3	Thermische Experimente unter synthetischer Luft – DSC-Messungen unter Stickstoff	68
5.1.4.5	Thermische Experimente unter Helium – DSC-Messungen unter synthetischer Luft	72

Inhaltsverzeichnis

5.2 Chlorierung bei der de-novo Synthese mit organischem Chlor	76
5.2.1 Vorversuch zur Bildung von PCDD/PCDF im Modellsystemen mit CCl ₄ als Chlorquelle; Kalibrierung der Gasphasendotierung	76
5.2.2 Bildung von organischem Chlor und PCDD/F unter Inertgas	79
5.2.3 Bildung von organischem Chlor und PCDD/F in synt. Luft	80
5.2.4 Verhältnis zwischen gebildetem organischem Chlor (AOX) und dem Chlor der gebildeten PCDD/PCDF	86
5.2.5 Die Konversion des CCl ₄	88
5.2.6 Bildung von PCDD/F auf Flugasche mit CCl ₄ als Chlorquelle	89
5.3 Vergleich von organischer und anorganischer Chlorquelle in der de-novo Synthese	92
5.4 Sauerstoffabhängigkeit der de-novo Synthese	94
6 Zusammenfassung	96
7 Literaturverzeichnis	99
8 Anhang	107

1. Einleitung und Problemstellung

Bereits 1914 wurde über die Chlorakne durch Chlorierungsprodukte von p-Dibenzodioxin berichtet¹ und erste Veröffentlichungen zum als „Seveso-Dioxin“ bekannten 2,3,7,8-Tetrachlor-p-dibenzodioxin sind 1957 erschienen.² Nach dem Unfall von Seveso (1976) rückten die polychlorierten Dibenzodioxine erstmals ins Licht einer breiten Öffentlichkeit. Als im Jahre 1977 durch Olie³ erstmals polychlorierte Dibenzodioxine (PCDD) und polychlorierte Dibenzofurane (PCDF) in Emissionen und Flugaschen von kommunalen Müllverbrennungsanlagen entdeckt wurden, begann eine Diskussion um die Bildung dieser hochtoxischen Verbindungen. Seitdem wurden zahlreiche Untersuchungen zur Bildung der PCDD/PCDF und deren Eintrag in die Umwelt durchgeführt. Es wurde erkannt, dass dies nicht nur ein Problem der Müllverbrennung ist, sondern dass Dioxine auch bei Otto- und Dieselmotoren, in Kraftwerken, in der metallverarbeitenden Industrie (Sinteranlagen) sowie bei weiteren thermischen Prozessen auftreten.

Mit steigender Zunahme der Weltbevölkerung und der Industrialisierung der sogenannten „Schwellenländer“ gewinnen thermische industrielle Prozesse, wie die Müllverbrennung als auch Recyclingverfahren, immer größere Bedeutung. Durch den Anstieg dieser Prozesse und aufgrund der Persistenz¹²⁷ der PCDD und PCDF sind diese Verbindungen in der Umwelt ubiquitär vorhanden.^{4,114,115} Aufgrund des toxischen Potentials dieser Substanzen wurden Grenzwerte für industrielle Verbrennungsanlagen festgelegt.⁵ In der 17. Bundesimmissionsschutzverordnung (17.BImSchV)⁶ sind die Grenzwerte für Abgase von industriellen Anlagen zur Emissionsminderung auf 0,1 ng Toxizitätsequivalente PCDD/F pro m³ Abgas festgesetzt worden. Dies führte dazu, dass industrielle Anlagen mit Gewebe- und Elektrofilter zur Staubabscheidung, Aktivkoks zur Adsorption von PCDD/PCDF sowie mit verschiedenen Katalysatoren zur Zerstörung der polychlorierten Dibenzodioxine und Dibenzofurane nachgerüstet werden mußten. Mittlerweile sind die Kosten bei Neubauten für Kraftwerke oder Verbrennungsanlagen für die Abgasreinigung teurer als für die eigentliche Anlage. Deshalb sind die Betreiber von Anlagen bei denen PCDD/PCDF entstehen können, an einer Prozessführung interessiert, die von Beginn an auf eine Minimierung der Bildung von polychlorierten Dibenzodioxinen und -Furanen ausgerichtet ist. Um abschätzen zu können, ob diese Verbindungsklassen in den verschiedenen industriellen thermischen Prozessen entstehen, sind detaillierte Kenntnisse über Mechanismen, beteiligte Substanzen sowie Reaktionsbedingungen bei der Bildung chlorierter organischer Verbindungen in thermischen Anlagen erforderlich.

Nachdem man anfangs von homogenen Gasphasenreaktionen im Rauchgas unter Beteiligung von Kohlenwasserstoff- und Chlorradikalen ausgegangen ist, wird

mittlerweile die Bildung von PCDD und PCDF aus Kohlepartikeln im Niedertemperaturbereich (200-400°C) favorisiert, die erstmals von Stieglitz und Vogg⁷ untersucht wurde.⁸⁻¹² Diese Neubildung wird als de-novo Synthese bezeichnet und wird durch Metallionen (vor allem Cu(II)-Ionen) katalysiert.

Ziel dieser Arbeit war es, die Bildung von PCDD/PCDF aus Kohlepartikel hinsichtlich der katalytischen Wirkung des Kupfer(II)chlorids zu untersuchen. Dabei stand die Chlorierungsreaktion im Vordergrund. Hierbei wird anorganisches Chlor über metallkatalytische Prozesse auf die Kohlepartikel der Flugasche übertragen, aus denen sich dann die PCDD und PCDF bilden können. Für diese Reaktionen sollte die Beziehung zwischen den katalytisch wirksamen Kupfer(II)-Ionen und dem übertragenen Chlor untersucht werden (stöchiometrische Untersuchung).

Da Emissionen von Müllverbrennungsanlagen neben PCDD/PCDF auch aliphatische Chlorverbindungen enthalten, war es daneben von Interesse, die Frage zu klären, ob diese Verbindungen für die Chlorierungsreaktionen zur Verfügung stehen. Hierzu wurden thermische Experimente mit Flugasche sowie Modellsystemen und Tetrachlorkohlenstoff als Modellsubstanz für organische Chlorquellen durchgeführt.

2. Kennntnisstand

Polychlorierte Dibenzo-p-dioxine und Furane sind planare aromatische Ether in denen zwei Benzolringe über zwei Sauerstoffbrücken (Dioxine) oder über eine Sauerstoffbrücke sowie eine direkte C-C Bindung (Furane) verbunden sind (Abb. 2-1).

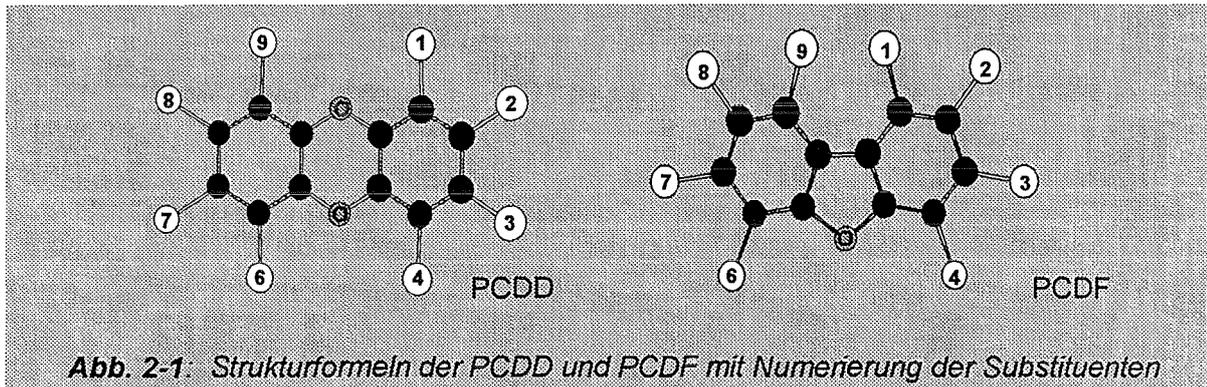


Abb. 2-1: Strukturformeln der PCDD und PCDF mit Numerierung der Substituenten

Hierbei können bis zu acht Wasserstoffatome durch Chloratome ersetzt sein, wodurch die acht Chlorierungsstufen (Chlorhomologe) der polychlorierten Dibenzo-p-dioxine (PCDD) und polychlorierten Dibenzofurane (PCDF) zustande kommen. Abhängig von der Anzahl der Chloratome resultiert eine unterschiedliche Anzahl an Isomeren pro Chlorierungsstufe (Tabelle 2-1). Im Folgenden werden die polychlorierten Dibenzodioxine als PCDD und die polychlorierten Dibenzofurane als PCDF bezeichnet.

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

Tab. 2-1: Isomerenzahl und Bezeichnung der PCDD und PCDF

Die physikalisch-chemischen Eigenschaften einiger Isomere der PCDD und PCDF sind in Tabelle 2-2 zusammengefasst.¹³ Die PCDD und PCDF weisen sehr hohe Siedepunkte auf und haben eine hohe chemische und thermische Stabilität, was auf die abschirmende Wirkung der Chloratome zurückzuführen ist. Sie sind unter Sauerstoffatmosphäre je nach Isomer bis ca. 600 - 800°C stabil. Deshalb sind sie in der Umwelt persistent und werden im wesentlichen nur durch photochemische Prozesse und in sehr geringem Maße durch mikrobielle Vorgänge abgebaut. Bedingt durch den stark lipophilen Charakter¹⁴ reichern sich diese Verbindungen im Fettgewebe von lebenden Organismen an.

Isomer	Smp	Sdp	Homologe	log Kow	Dampfdruck bei 25°C [Pa]
2,3,7,8-T4CDD	305 °C	446 °C	Tetra CDD	8,5 - 9,0	2,2*10 ⁻⁴ - 6,7*10 ⁻⁵
1,2,3,4,7-PCDD	195 °C	465 °C	Penta CDD	9,2 - 9,5	3,7*10 ⁻⁵ - 1,0*10 ⁻⁵
1,2,3,7,8,9-H6CDD	243 °C	488 °C	Hexa CDD	9,8 - 10,0	3,7*10 ⁻⁶ - 1,5*10 ⁻⁶
1,2,3,4,6,7,8-H7CDD	264 °C	507 °C	Hepta CDD	10,5 - 10,7	1,3*10 ⁻⁶ - 3,4*10 ⁻⁷
OCDD	330 °C	510 °C	Octa CDD	11,2	3,0*10 ⁻⁸
2,3,7,8-T4CDF	227 °C	438 °C	Tetra CDF	7,9 - 9,4	3,0*10 ⁻⁴ - 9,1*10 ⁻⁵
1,2,4,7,8-PCDF	236 °C	465 °C	Penta CDF	8,5 - 9,9	4,7*10 ⁻⁵ - 1,2*10 ⁻⁵
1,2,3,4,6,7-H6CDF	227 °C	488 °C	Hexa CDF	9,6 - 10,7	5,1*10 ⁻⁶ - 1,8*10 ⁻⁶
1,2,3,4,6,7,8-H7CDF	236 °C	488 °C	Hepta CDF	11,3 - 11,6	4,2*10 ⁻⁷ - 1,8*10 ⁻⁷
OCDF	258 °C	537 °C	Octa CDF	12,3	3,0*10 ⁻⁸

Tab. 2-2: Physikalisch-chemische Eigenschaften der Tetra- bis Octachlorhomologe sowie einiger ausgewählter Isomere^{15,16}

Die akute Toxizität^{112,113} der PCDD und PCDF äußert sich bei Kontamination der Haut durch die sogenannte Chlorakne. Dies sind sehr schwer heilende Hautreizungen und Ödeme. Bei oraler Kontamination tritt Übelkeit, Erbrechen sowie Gewichtsverlust ein. Die PCDD und PCDF führen zu Leberschädigungen, zur Störung des Fettsäure- und Kohlehydratstoffwechsels sowie zu neurologischen und psychischen Störungen. Die Erfahrungen am Menschen beruhen zum Hauptteil auf Unfällen wie 1976 in Seveso¹⁷ (Italien) oder den Kontaminationen in Nahrungsmitteln 1968 in Yusho¹⁸ (Japan) und 1979 in Yucheng¹⁹ (Taiwan), bei denen durch den Verzehr von mit PCB und PCDD/F kontaminiertem Reisöl zahlreiche Menschen belastet wurden.

Die Toxizität beruht auf einer Kopplung an Rezeptoren (AH-Rezeptoren als auch Glucocorticoid- und Östrogen-Rezeptoren). Hierbei weisen vor allem die in 2,3,7,8-Position chlorierten Verbindungen der PCDD und PCDF eine sehr hohe Affinität zur Kopplung an diesen Rezeptoren auf. Aufgrund unterschiedlicher Kopplungen wurde jedem Isomer ein Faktor (Toxizitätsfaktor) zugewiesen, der die Toxizität berücksichtigt. Für Grenz- und Richtwerte werden die Toxizitätsequivalente (TEQ)

aus den Konzentrationen der 17 toxischen Kongenere multipliziert mit dem jeweiligen Toxizitätsfaktor erhalten und in ng/g TEQ bzw. ng/m³ TEQ angegeben. Die Toxizitätsfaktoren für einige Kongenere sind in Tabelle 2-3 aufgeführt.²⁰⁻²³

PCDD Isomer	Toxizitäts- faktor	PCDF Isomer	Toxizitäts- faktor
2,3,7,8-TCDD	1	2,3,7,8-TCDF	0,1
1,2,3,7,8-PeCDD	0,5	1,2,3,7,8-PeCDF	0,05
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,1	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,01	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,01
OCDD	0,001	OCDF	0,001

Tab. 2-3: Toxizitätsfaktoren einiger PCDD- und PCDF-Isomere

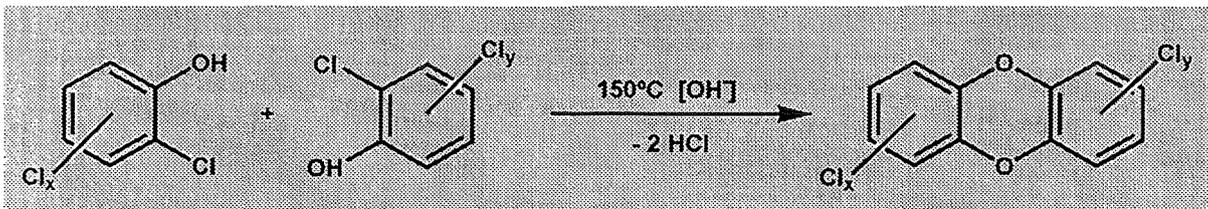
Während andere polychlorierte aromatische Verbindungen wie Pentachlorphenol (PCP; Verwendung als Holzschutzmittel) oder polychlorierte Biphenyle (PCB, Einsatz als Transformatoren-Öle) technische Produkte sind, waren die polychlorierten Dibenzodioxine und Dibenzofurane nie das Ziel einer kommerziellen technischen Synthese. Sie gelangten über Unfälle oder als Nebenbestandteile anderer Chemikalien in die Umwelt.²⁴⁻²⁶ Der bekannteste Unfall ist der aus dem Jahre 1976 im italienischen Seveso. Hierbei gelangte der toxischste Vertreter der PCDD das 2,3,7,8-Tetrachlor-p-dibenzodioxin („Seveso-Dioxin“) als Nebenprodukt einer aus der Kontrolle geratenen 2,4,5-Trichlorphenol-Synthese in die Umwelt. Das 2,3,7,8-TetraCDD wird als die toxischste Verbindung bezeichnet, die jemals durch chemische Prozesse in die Umwelt freigesetzt wurde. Als Verunreinigungen sind die PCDD und PCDF in zahlreichen Substanzen wie zum Beispiel in Pentachlorphenol (Kondensationsprodukte der Chlorphenole) als auch in polychlorierten Biphenylen (PCBs) vorhanden. Aufgrund der thermischen Stabilität und der elektrischen Isolation finden PCBs Verwendung als Kühlmittel in Kondensatoren und Transformatoren und sind somit weit verbreitet. In Deutschland wurde die Produktion von PCBs 1983 eingestellt und 1989 die Produktion und Anwendung von Pentachlorphenol verboten. Dennoch traten PCDD und PCDF immer wieder als Kontaminationen auf. Ein Beispiel hierfür ist die Verwendung einer mit PCDD/PCDF kontaminierten Kupferschlacke (Kieselrot) für Sportanlagen (Tennisplätze und Aschebahnen) im Jahre 1991.

Bis 1977 galten die PCDD und PCDF nur als Verunreinigungen von Produkten der chemischen Industrie. In diesem Jahr berichtete Olie³ erstmals von PCDD und PCDF in Abgasen und Flugaschen aus kommunalen Müllverbrennungsanlagen. Dies führte dazu, dass zahlreiche Arbeitsgruppen sich mit der Bildung der PCDD und PCDF in

Verbrennungsanlagen beschäftigten. Schnell wurde erkannt, dass die PCDD und PCDF nicht aus einer schlechten Verbrennung von kontaminiertem Müll kamen, sondern sich nach der Nachverbrennungszone auf den Gewebe- oder Elektrofilter bilden. Daraus ergaben sich mehrere Theorien, auf die in den folgenden Kapiteln näher eingegangen wird.

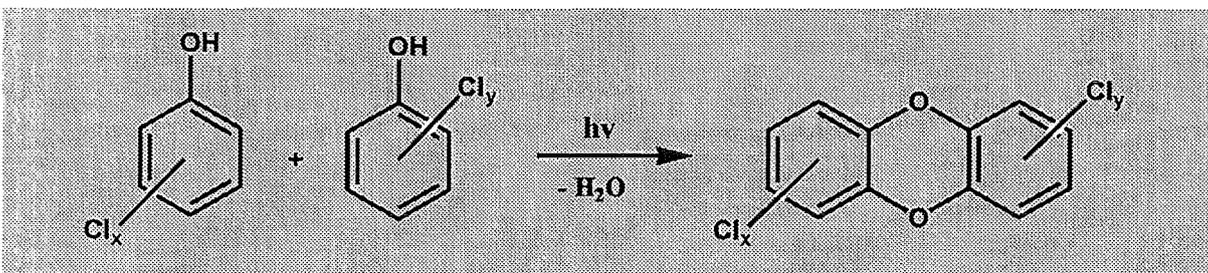
2.1 Die „kalte“ Bildung von PCDD und PCDF

Die Bildung der Dioxine und Furane, die beispielsweise als Nebenprodukt bei der Trichlorphenolsynthese entstanden sind, ist sehr gut bekannt. Hierbei handelt es sich um einfache Kondensationsreaktionen, bei denen HCl abgespalten wird:²⁷



Da diese Reaktionen ab 150°C ablaufen, bezeichnet man dies als „kalte“ Bildung der Dioxine, im Gegensatz zu der Bildung von Dioxinen bei Verbrennungsvorgängen. Der Begriff der „kalten Bildung“ stammt aus dem Vergleich mit den Verbrennungsanlagen, in denen die Bildung der PCDD/F in der Hochtemperaturzone ($800\text{--}1200^\circ\text{C}$) angenommen wurde. Diese Reaktion spielt auch bei der thermischen Bildung eine Rolle und wird später ausführlich diskutiert.

Weitere „kalte“ Prozesse, bei denen polychlorierte Dibenzodioxine und -Furane entstehen, sind photochemisch induzierte Kondensationen:²⁸



Weiterhin gibt es biologische Prozesse, bei denen PCDD oder PCDF gebildet werden. In der Natur sind Bakterienstämme bekannt, die polychlorierte Phenole zu

PCDD umsetzen. Die Cellulose-Darstellung bzw. -Verarbeitung mit der Chlorbleiche stellt ebenfalls eine mögliche Quelle für eine PCDD/PCDF Synthese dar.^{29,126}

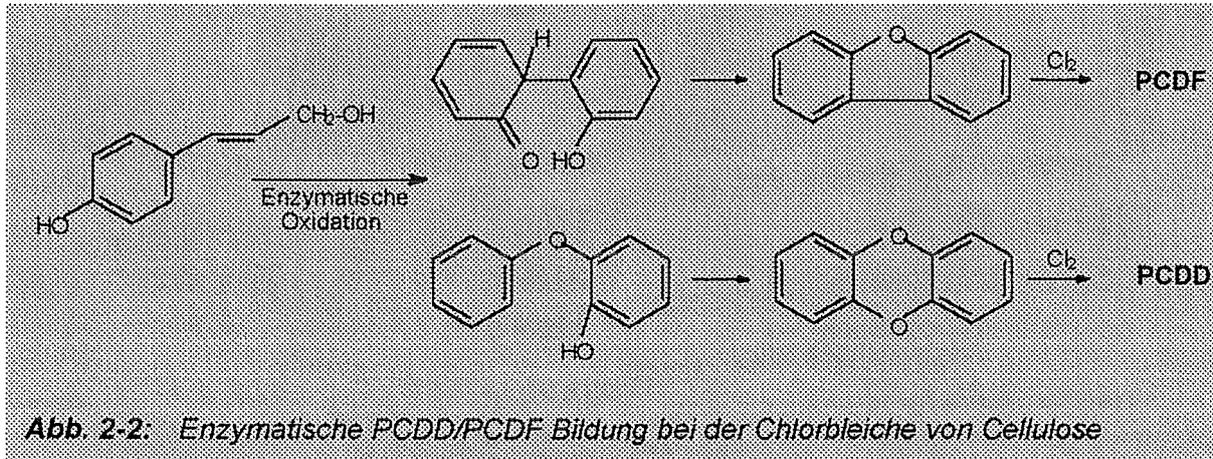


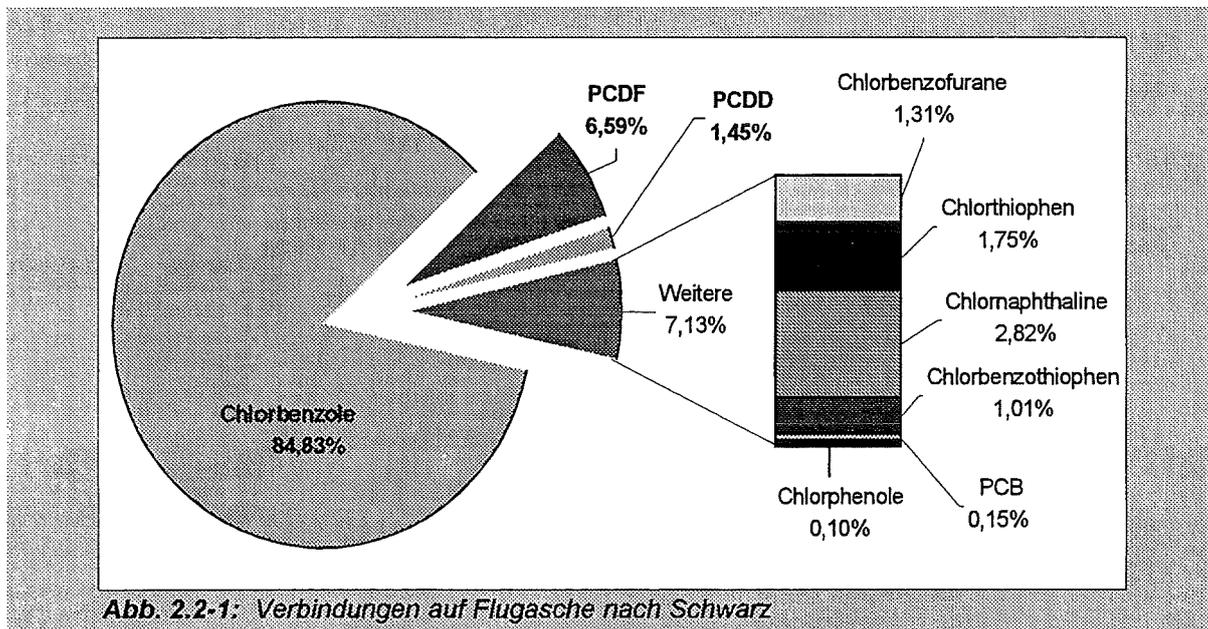
Abb. 2-2: Enzymatische PCDD/PCDF Bildung bei der Chlorbleiche von Cellulose

2.2 Die Bildung von PCDD und PCDF in thermischen Prozessen

Die bei der Müllverbrennung auftretenden PCDD und PCDF führte man zunächst auf Kondensationsprodukte vorhandener polychlorierter Phenole und Benzole zurück. Karasek et al. zeigten in Versuchen mit Chlorphenolen, dass PCDDs aus diesen Verbindungen unter katalytischer Einwirkung von Flugasche entstehen.³⁰

In den 80er Jahre konnte allerdings von Stieglitz et al.⁸⁻¹² gezeigt werden, dass die Kondensation von Vorläufersubstanzen nicht der einzige Reaktionsweg ist, sondern dass sich diese Verbindungen aus Kohlepartikel in einer als „de-novo Synthese“ bezeichneten Reaktion bilden: Die thermische Behandlung von erschöpfend extrahierter Flugasche führte zu einer deutlichen Neubildung von chlorierten, organischen Verbindungen. Die Bildung hängt von der Art und Konzentration der Kohlenstoff-, Sauerstoff- und Chlorquellen sowie der Metall-Ionen ab.

Die PCDD und PCDF stellen nur einen kleinen Anteil einer Vielzahl neu gebildeter organischer Halogenverbindungen dar. In Abbildung 2.2-1 sind chlororganische Verbindungen nach Schwarz³¹ aufgeführt, die thermisch auf Flugasche neu gebildet werden.



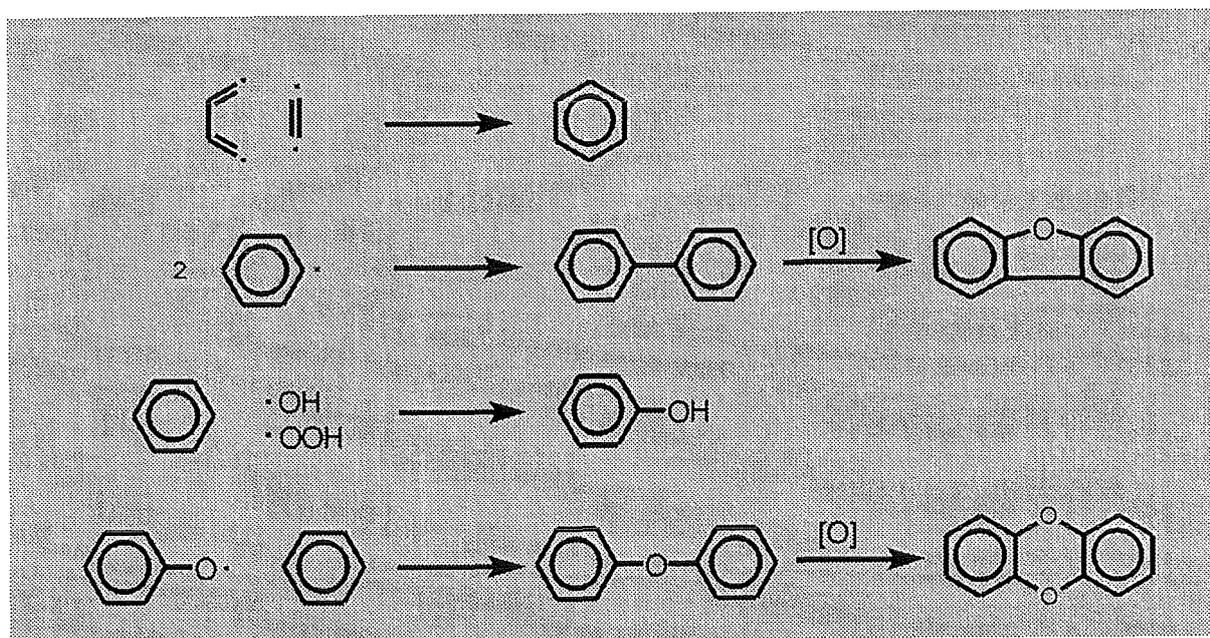
Zur Bildung von PCDD und PCDF bei thermischen Prozessen wie der Müllverbrennung gibt es drei grundlegende Theorien, die in der Literatur diskutiert werden^{7-10,121,119}. Dies sind folgende Reaktionen:

- Homogene Gasphasenreaktionen von C1- bis C-4 Bausteinen wie Acetylen, C₁-C₄-Radikale und Chlor.
- Gas-Festphasenreaktionen von Vorläuferverbindungen (Precursor) auf der Flugasche (Phenolkondensation, ...).
- Fest-Gasphasenreaktionen unter Neubildung des Kohlenstoffgrundkörpers aus den Kohlepartikeln der Flugasche (de-novo Synthese).

Diese möglichen Reaktionswege zur Bildung polychlorierter organischer Spurenstoffe sollen im Folgenden näher erörtert und abschließend deren Bedeutung für die Bildung von polychlorierten Dibenzodioxinen und Dibenzofuranen diskutiert werden.

2.2.1 Homogene Gasphasenreaktionen

Unter homogenen Gasphasenreaktionen versteht man Reaktionen, die direkt im Rohgas von Verbrennungsanlagen stattfinden. Dazu gehören vor allem Reaktionen von Radikalen wie Alkyl-, Alkenyl-, Benzyl-, Phenyl-, Hydroxyl-, Peroxhydroxyl- und Chlorradikalen. Diese reagieren untereinander oder mit kleineren C-Einheiten wie Acetylen oder mit Benzol. Dabei werden aus kleineren Einheiten die Grundkörper der Dioxine und Furane aufgebaut und können anschließend durch Chlorradikale chloriert werden. Es können auch bereits chlorierte Verbindungen zu den PCDD und PCDF führen. Das folgende Reaktionsschema verdeutlicht dies:

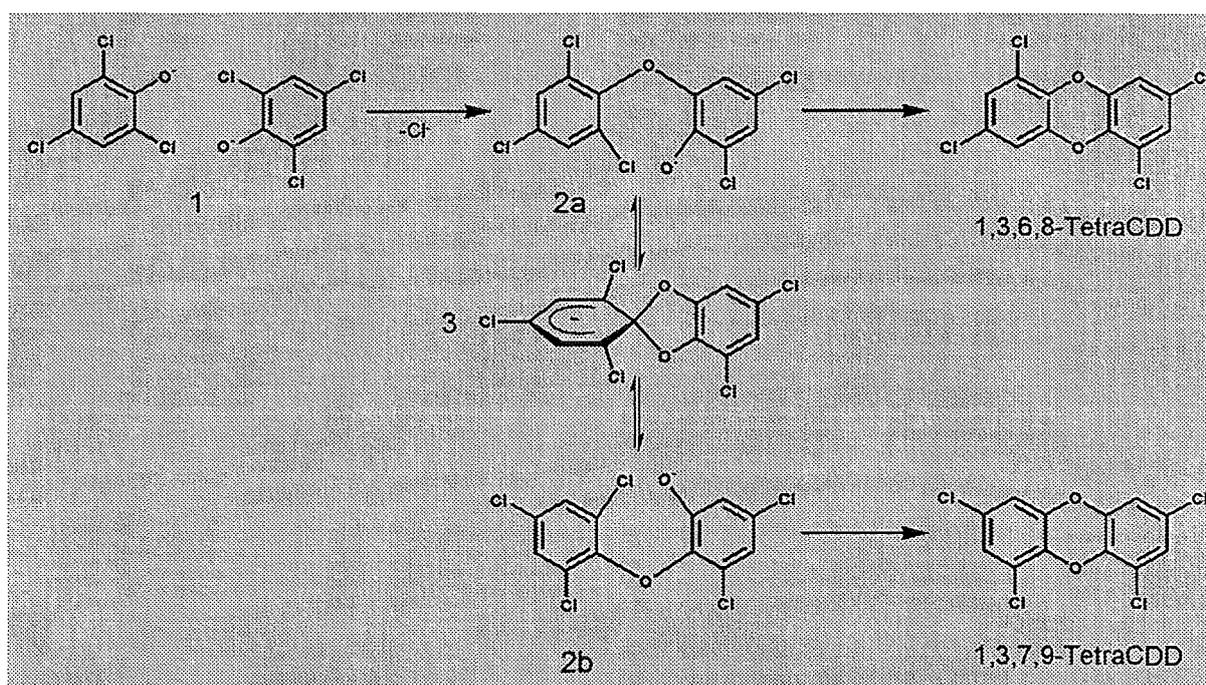


Bei zahlreichen Verbindungen wurde nachgewiesen, dass aus ihnen unter bestimmten Bedingungen PCDD und PCDF gebildet werden können. Es wurden Verbindungen wie Ethan,³² Ethen,³² Ethin,³³ Propen³⁴ oder Hexan³⁵ als Edukte bei der Bildung von PCDD/PCDF untersucht. Zwar konnte die Bildung von PCDD und PCDF nachgewiesen werden, allerdings lagen die Bildungsraten in einem Bereich, der die Konzentrationen in Müllverbrennungsanlagen nicht erklärt. Unter entsprechenden Bedingungen kann man mit Kombination von C-, H-, O- und Cl-haltigen Verbindungen fast immer PCDD und PCDF erzeugen. Dies weist auf eine komplexe Bildung dieser Verbindungen hin. Auf die Bedeutung der homogenen Gasphasenreaktionen für die Bildung von PCDD und PCDF in Verbrennungsprozessen wird in Kapitel 2.2-4 in der vergleichenden Diskussion der Bildungstheorien weiter eingegangen.

2.2.2 Gas- Festphasen Reaktionen von Vorläuferverbindungen (Precursor-Theorie)

Hierbei handelt es sich um Reaktionen von Benzolen^{74,95}, Phenolen^{94,95,105} und Toluol^{77,79} aber auch von Biphenylen⁹⁶, Naphthalinen^{98,129} oder Biphenylether,^{108,110} die zu PCDD und PCDF reagieren können. Das Vorkommen dieser Verbindungen in Flugaschen³⁶ und im Rohgas³⁷⁻⁴⁰ führte früh zu Untersuchungen dieses Bildungsweges.^{41-43,74} Diese Reaktionen können einerseits in der Gasphase als auch auf der Oberfläche der Flugasche stattfinden.

Aufgrund der hohen Benzol- und Phenolkonzentrationen im Abgas und in Flugaschen von Müllverbrennungsanlagen wurden die meisten Untersuchungen zur Bildung von PCDD und PCDF an diesen Verbindungen studiert. Eine bedeutende Rolle bei der Bildung von polychlorierten Dibenzodioxinen wird den Chlorphenolen zugewiesen, da diese direkt durch eine Kondensation zu PCDD führen. Das folgende Reaktionsschema soll dies am Beispiel des 2,4,6-Trichlorphenols aufzeigen:



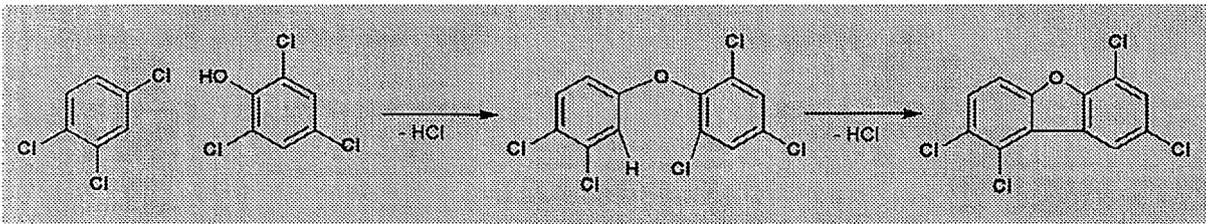
Bei dieser Reaktion, die erstmals von Kende⁴⁴ vorgeschlagen wurde, handelt es sich um eine nukleophile aromatische Substitution (S_{N,ar}). Ein Phenolat-anion (1), welches bei Anwesenheit von Spuren Wasser im Gleichgewicht mit dem Phenol steht, greift als Nukleophil ein weiteres Phenolatmolekül unter Abspaltung eines Chloridanions an. Die entstehende ortho-Hydroxydiphenyletherverbindung (2a) steht über eine dioxaspirocyclische Verbindung (3) mit der ortho-Hydroxydiphenyletherverbindung (2b) in Verbindung, die schließlich zu 1,3,7,9-TetraCDD führt.

(2b) im Gleichgewicht (Smiles-Umlagerung). Unter Ringschluß findet eine intramolekulare nukleophile Substitution zum 1,3,6,8-tetrachlorierten bzw. 1,3,7,9-tetrachlorierten Dibenzodioxin statt.

Von Dickson et al.⁴⁷ konnte gezeigt werden, dass die Flugasche einen großen Einfluß auf die Bildung von PCDD aus Chlorphenolen besitzt. In Experimenten mit ¹³C markierten Chlorphenolen und Flugasche konnte die Bildung von PCDD aus Chlorphenolen gezeigt werden. Mit analogen Versuchen, in denen Chlorphenole über feuerfestes Ziegelsteingranulat oder durch ein leeres Reaktionsrohr geleitet wurden, konnte keine Bildung von PCDD nachgewiesen werden. Dies zeigte, dass die Zusammensetzung der festen Matrix einen starken Einfluß auf die PCDD-Bildung hat. Hierbei ist anzunehmen, dass basische Zentren der Flugasche (die Flugaschenoberfläche reagiert leicht basisch) zunächst die Deprotonierung der Phenole zum Phenolat anion unterstützen und somit die Kondensation ermöglichen. Basierend auf Experimenten zur Beziehung zwischen der Oberflächenbedeckung der Flugasche und der Bildung von PCDD konnte Altwicker et al.^{48,49} die Umsetzung von Chlorphenolen auf Flugasche zu PCDD mit einer Langmuir-Hinshelwood-Reaktion erklären: Es findet eine Adsorption der Chlorphenole an reaktiven Zentren der Flugasche statt, gefolgt von der Reaktion zu PCDD und der Desorption der PCDD.

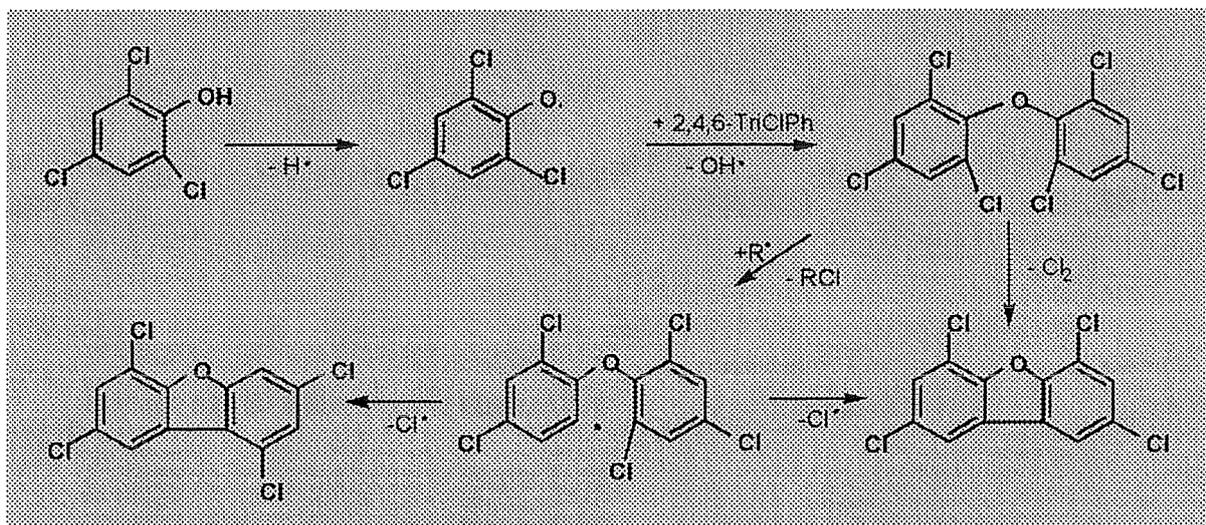
Auf der anderen Seite sind Biphenyle⁵⁰ und Chlorbiphenyle gute Vorläuferverbindungen bei der Bildung von polychlorierten Dibenzofuranen. Scholz konnte zeigen, dass sich Chlorbiphenyle bis zu 50% zu PCDF umsetzen.^{51,52} Dies ist mit der bereits vorhandenen C-C-Bindung zwischen den beiden Aromaten zu erklären. In neueren Experimenten zeigte Wilhelm, dass Biphenyl bis zu 75% zu PCDF reagiert.⁵³

PCDF kann auch aus Chlorphenolen gebildet werden. Dies wurde von verschiedenen Arbeitsgruppen gezeigt. Addink³⁵ et al. zeigten eine Kondensation zwischen einem 1,3,4-Trichlorbenzol mit einem 2,4,6-Trichlorphenol auf. Hierbei entsteht ein Diphenylether der nach Abspaltung von HCl zum 1,2,6,8-Tetrachlordibenzofuran reagiert. Es wurde folgendes Reaktionsschema postuliert:



Eine weitere Möglichkeit zur Bildung von PCDF aus Chlorphenolen zeigten Sidhu et al.⁵⁴ in Pyrolyseexperimenten bei 300 - 700°C. Bei der Pyrolyse von 2,4,6-Trichlorphenol stellte sie nach Zugabe von Hexan ein Anstieg der Bildung von tetra-

Chlordibenzofuranen und eine Abnahme von tetra-Chlordibenzodioxinen fest. Daraus wurde folgender Bildungsweg formuliert, der eine Abstraktion eines Chlorradikal durch ein aliphatisches Radikal beinhaltet:



Mit diesem Reaktionsschritt wurde die Begünstigung der tetra-Chlordibenzofurane gegenüber den tetra-Chlordibenzodioxinen in Gegenwart von Hexan erklärt.

2.2.3 Die Bildung von PCDD / PCDF bei der „de-novo Synthese“

In einer der ersten Arbeiten zur Herkunft von PCDD/PCDF in Abgasen der Müllverbrennung wurden prinzipiell drei Wege diskutiert: 1.) Die Verbindungen sind bereits im Müll enthalten und überstehen die Verbrennung. 2.) Sie bilden sich durch Kondensation und / oder Ringschluß aus strukturell ähnlichen Verbindungen (Vorläufer, Precursor). 3.) Sie entstehen („de-novo“) aus Komponenten, die andere Strukturen aufweisen.

1986 wurde erstmals durch Stieglitz und Vogg in Experimenten mit extrahierter Flugasche gezeigt, dass Temperaturbereich von 250°C bis 400°C^{63,101} eine Neubildung von PCDD und PCDF erfolgt, wobei hierbei die Kohlepartikel Ausgangsmaterial sind.⁵⁵⁻⁶³ Im nachfolgenden wurde speziell diese Reaktion als „de-novo Synthese“ benannt, obwohl, wie später diskutiert wird, auch hier vorgeformte aromatische Strukturen umgewandelt werden.

Die Theorie der de-novo Synthese beinhaltet zwei Reaktionen. Dies ist einerseits die metallkatalysierte Chlorierung der Kohlepartikel^{59,102,104,128} und andererseits die metallkatalysierte Niedertemperaturoxidation^{58,103} der Kohlepartikel unter Bildung von PCDD und PCDF als Nebenprodukte.^{58,90,92,93} Hauptprodukte der Niedertemperaturoxidation sind Kohlendioxid und Kohlenmonoxid. Durch die Oxidation der Kohlepartikel werden die PCDD- und PCDF-Kohlenstoffgrundkörper aus bestehenden aromatischen Einheiten der Kohlenstoffmatrix heraus gelöst.

In DSC (Difference Scanning Calorimetrie) Messungen hat sich gezeigt, dass es für Flugasche ein Maximum des CO₂-Abbrandes gibt. Es liegt je nach Herkunft der Flugasche bei 300-350°C.^{60,62,64} Bei diesen Temperaturen durchläuft die Oxidation der Kohlepartikel ein Maximum und auch die Bildung von organischen Halogenverbindungen ist in diesem Temperaturbereich am höchsten. In Experimenten mit Modellflugaschen und den katalytisch wirksamen Metall-Ionen Cu(II)^{58,116} und Fe(III)^{109,116} zeigte sich, dass Cu(II) etwa 25 mal katalytisch aktiver ist als Eisen(III).⁶⁰ Andere Metall-Ionen besitzen nur eine sehr geringe oder keine katalytische Wirkung.

Ein wichtiger Parameter in der de-novo Synthese ist der Chlorgehalt (org. und anorg.) der Flugasche. Mit steigendem Chlidgehalt wurde eine Steigerung der Bildung von Organohalogenverbindungen gefunden. Bei hohen Chloridkonzentrationen findet allerdings eine Sättigung statt, die auf andere begrenzende Faktoren zurückzuführen ist (Cu,Fe,C,O₂).^{60,120,125} Auch der organische Chlorgehalt (bereits vorhandene Chlor-Kohlenstoff-Bindungen) hat einen Einfluß auf die Bildung von PCDD/PCDF.¹³⁵

Der Wassergehalt der Luft spielt ebenfalls eine wesentliche Rolle bei der Bildung vor allem der PCDD und PCDF. In Anwesenheit von Wasser wird das Verhältnis

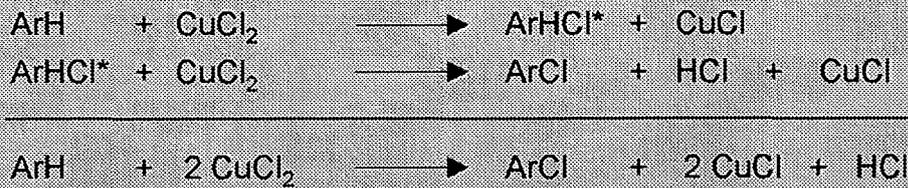
zwischen Dioxinen und Furanen zugunsten der Dioxine beeinflusst sowie die Dechlorierung von höheren (octa) zu mittleren (tetra) Chlorierungsgraden begünstigt.^{64,65}

Die Kohlepartikel der Flugasche bestehen aus Kohlenstoffstrukturen, die sowohl aromatische Ringsysteme (graphitähnlich) als auch nicht-aromatische Teilstrukturen aufweisen. Mit zahlreichen Experimenten zur Bildung von PCDD und PCDF als auch mit REM-Aufnahmen und Thermodesorptionsuntersuchungen hat sich Aktivkohle als ein sehr gutes Modellsystem für die Kohlepartikel der Flugasche erwiesen.⁶⁶ Diese Kohlepartikel sind das Produkt unvollständiger Verbrennung. In Abbildung 2.2-2 ist eine Modellstruktur für Aktivkohle dargestellt.⁷³



2.2.3.1 Die metallkatalysierte Chlorierung der Kohlepartikel

Die Chlorierung der Kohlepartikel sowie der aromatischen Verbindungen wird durch Eisen-Ionen aber vor allem durch Kupfer(II)-Ionen katalysiert. Für die Chlorierung mit Kupfer(II)chlorid wird hierbei ein dem Ligandentransfer nach Nonhebel (Chlorierung von Phenol, Anthracen, etc.) analoger Katalysezyklus angenommen.^{68,59} Gemäß diesem Mechanismus wird die C-Cl-Bindung folgendermaßen gebildet: ein CuCl_2 -Molekül überträgt ein Chloridion auf das aromatische Gerüst und ein zweites CuCl_2 -Molekül abstrahiert ein Wasserstoffatom unter Bildung von HCl. Hierbei wird das Kupfer(II) zu Kupfer(I) reduziert. Dieses Reaktionsschema ist im Folgenden abgebildet:



Diese Reaktion wird allgemein als Chlorierungsreaktion in der Literatur akzeptiert, ist aber bis jetzt nicht in ihrer Stöchiometrie bewiesen worden. Die Untersuchung der Stöchiometrie dieser Reaktion (Verhältnis Cu zu Cl) ist Teil dieser Arbeit.

Neben den Chlorierungsprozessen finden auch Dechlorierungsprozesse statt. Lasagni et al. zeigten an Octachlordibenzodioxin und -furan, dass diese in einem Temperaturbereich von 250°C bis 350°C einer Dechlorierung unterliegen.^{65,67}

Die Chlorierung der Kohlepartikel hat einen wesentlichen Einfluß auf die katalytische Niedertemperaturoxidation des Kohlenstoffs. Durch die partielle Chlorierung werden Teilbereiche gegenüber einer Oxidation mit Sauerstoff stabilisiert. Chlorierte Kohlenstoffverbindungen besitzen eine höhere thermische Stabilität in Luft. Aus diesem Grund finden PCBs oder auch Halogenaliphaten industrielle Verwendung (Transformatoren Öle, Halonfeuerlöscher). Durch die Teilstabilisierung können aromatische Ringe gegen Oxidation geschützt werden, wodurch komplette Ringsysteme wie Chlorbenzole, Chlorbiphenyle aber auch PCDD und PCDF aus dem Kohlenstoffverbund heraus gebildet werden.

2.2.3.2 Die metallkatalysierte Oxidation der Kohlepartikel

Die Hauptreaktion des Kohlenstoffabbaus zu Kohlendioxid, stellt eine stark exotherme Reaktion mit einer Reaktionsenthalpie von -393,8 kJ/mol dar:



Diese Reaktion läuft im Temperaturbereich der de-novo Synthese (200-400°C) nur bei Gegenwart geeigneter Katalysatoren (Kupfer-Ionen) ab. Eichberger konnte mit DSC-Messungen zeigen, dass sich die Peaktemperatur (Oxidationstemperatur) der Aktivkohle von 544°C durch Zusatz von Kupfer(II)chlorid und KCl auf ca. 320°C

herabsetzen läßt. Flugaschen besitzen eine DSC-Peaktemperatur im Bereich von 300 bis 350°C.⁷¹

Stieglitz⁵⁹⁻⁶¹ und Milligan et al.^{69,70} konnten einen Zusammenhang zwischen der Bildung von PCDD/PCDF und der Kohlenstoffoxidation (Vergasung zu CO₂/CO) aufzeigen. Eine Flugasche mit hohen Vergasungsraten zeigte auch eine hohe Bildungsrate an PCDD und PCDF. Im Vergleich zu Flugaschen ist die Vergasungsrate der Aktivkohle um einen Faktor von 10 geringer.^{69,70} Bei Zugabe von Aktivkohle zu Flugasche wurden aber dieselben Vergasungsraten erzielt, wie sie bei den Kohlepartikeln der Flugasche vorliegen. Dies zeigt einerseits die katalytische Wirkung der Flugasche auf und weist andererseits darauf hin, dass Aktivkohle eine ähnliche Morphologie wie die Kohlepartikel der Flugasche besitzt und somit ein sehr gutes Modellsystem für die Kohlepartikel darstellt.

Für die katalytische Oxidation des Kohlenstoffs werden in der Literatur zwei grundlegende Mechanismen diskutiert:^{72,87,88}

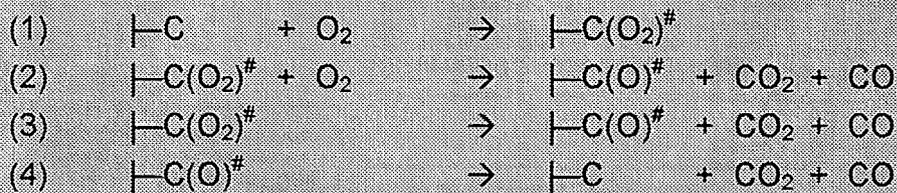
a) Aktivierung des Sauerstoffs:

i) Sauerstoffübertragung: Beim Sauerstoffübertragungsmechanismus nimmt man an, dass im ersten Schritt eine Oxidation des Metallkatalysators, welcher in niedriger Oxidationsstufe vorliegt, durch den Sauerstoff stattfindet. Im nächsten Schritt findet eine Reduktion durch den Kohlenstoff statt, wobei dieser oxidiert wird, indem Sauerstoff von den Metall-Ionen übertragen wird.

ii) Spillover Mechanismus: Hierbei werden Sauerstoffmoleküle durch den Katalysator in Radikale gespalten, die mit dem Kohlenstoff reagieren und aktive Kohlenstoffstellen ausbilden.

b) Aktivierung des Kohlenstoffs

Im Elektronenübertragungsmechanismus nimmt man an, dass ein Übergang von Elektronen des Kohlenstoffgerüsts auf das Metall stattfindet (Übergang von π -Elektronen des Kohlenstoffgerüsts auf unbesetzte d-Orbitale des Metalls). Dieser Elektronenentzug des Kohlenstoffgerüsts hat zur Folge, dass die Aktivierungsenergie für die Bildung (1) sowie die Abspaltung von Kohlenstoff - Sauerstoff Oberflächenkomplexen (2-4) herabgesetzt wird. Folgendes Schema soll die Reaktionsmöglichkeiten verdeutlichen (Stöchiometrie vernachlässigt).^{73,99}



Dies setzt allerdings voraus, dass sich aktive Oberflächenkomplexe¹⁰⁰ bilden können, was nur an Schichtrandatomen sowie Fehlstellen des Kohlenstoffgerüsts möglich ist.

2.3 Beurteilung der einzelnen Bildungswege an der Gesamtbildung von PCDD / PCDF auf Flugasche in thermischen Prozessen (Müllverbrennung)¹³⁰

Betrachtet man zunächst den PCDD/PCDF-Gehalt in der Gasphase und Flugasche von Müllverbrennungsanlagen, so können diese Konzentrationen nicht mit homogenen Gasphasenreaktionen erklärt werden. Die Konzentrationen der möglichen Vorläufer wie Acetylen oder Butadien (C1-C4 Bausteine) sind hierfür zu niedrig. Zwar konnte in zahlreichen Experimenten die Bildung von PCDD und PCDF aus solchen Verbindungen aufgezeigt werden, jedoch stimmen die Chlorhomologenmuster nicht mit denen auf Flugaschen überein.⁷⁶ Auch die Bildungsrate der PCDD und PCDF sind viel zu niedrig.

Die Precursor-Theorie setzt dagegen bereits aromatische Verbindungen (polychlorierte Benzole, Phenole Biphenyle usw.) voraus. Die Bildung dieser Vorläuferverbindungen wird allerdings der de-novo Synthese zugeschrieben. Die Precursor-Theorie hat ebenfalls den Nachteil, dass die Chlorhomologenmuster der Experimente mit Vorläuferverbindungen nicht mit denen auf Flugaschen übereinstimmen.

Betrachtet man allerdings die de-novo Synthese als Quelle für PCDD und PCDF aber auch für Vorläuferverbindungen, wie polychlorierte Phenole, Benzole, Biphenyle, usw., die zu PCDD/PCDF reagieren können, so erhält man die typischen Chlorhomologenmuster der Flugasche. Die Laborexperimente zur de-novo Synthese mit Modellsystemen oder Flugasche können nicht die hohe Bildungsrate^{107,111} der PCDD und PCDF in Verbrennungsanlagen erklären. Dies liegt daran, dass Laborexperimente mit gealterter Flugasche durchgeführt werden. Es ist davon auszugehen, dass Flugasche, die direkt aus dem Verbrennungsraum herauskommt, viel reaktiver ist und somit eine höhere Bildungsrate für PCDD und PCDF besitzt. Des weiteren könnten chlororganische Verbindungen als Chlorquelle in der de-novo Synthese fungieren. Diese Verbindungen können im Gegensatz zu anorganischen

Chlorquellen wie Alkalichloride zu den Reaktionszentren (Metall-Ionen) über die Gasphase diffundieren. Somit könnten höhere Bildungsraten der PCDD/F erzielt werden. Der Frage ob organische Chlorverbindungen als Chlorquelle wirksam sind, wird im zweiten Teil dieser Arbeit nachgegangen. Ein ersten Hinweis darauf gibt die bereits erwähnte Beobachtung von Lasagni⁶⁵ und Hagenmaier¹¹⁸, dass PCDD und PCDF einer Dechlorierung unterliegen. Während dieser katalytischen Dechlorierung sind Chloratome an Metallzentren gebunden und könnten somit einer weiteren Chlorierung zur Verfügung stehen.

Die Abbildung 2.3-1 soll die Bildung von PCDD und PCDF und die Reaktionen in Müllverbrennungsanlagen aufzeigen.

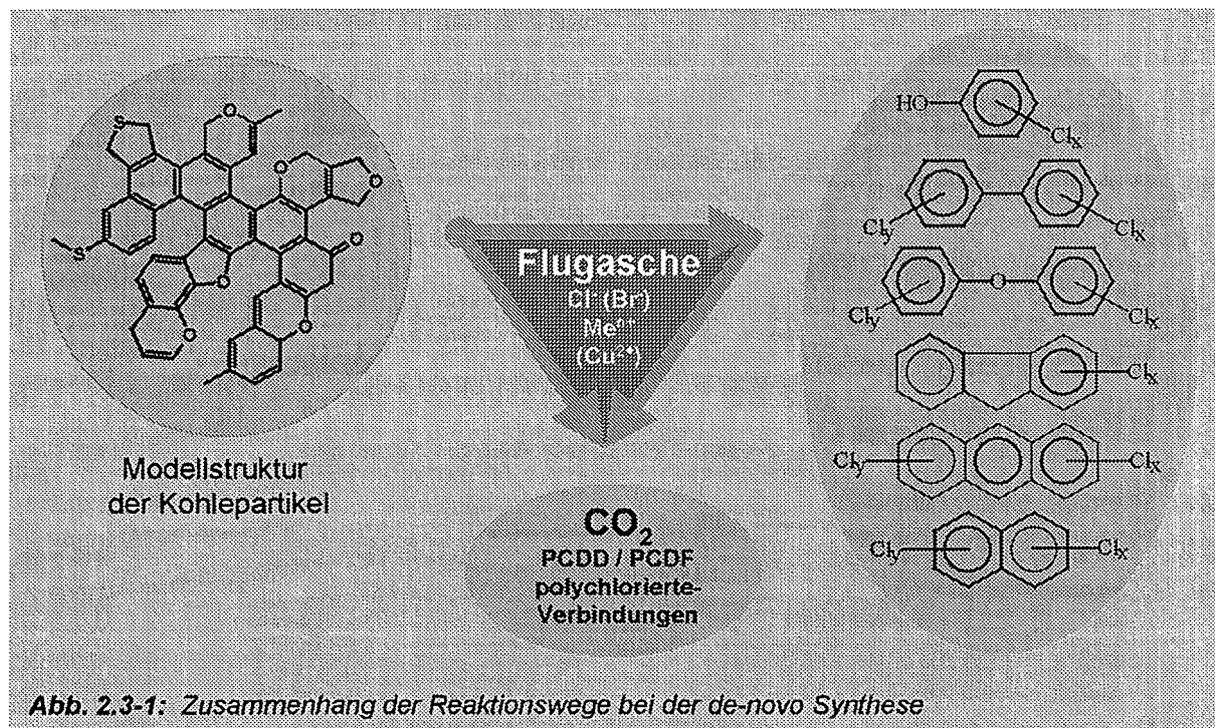
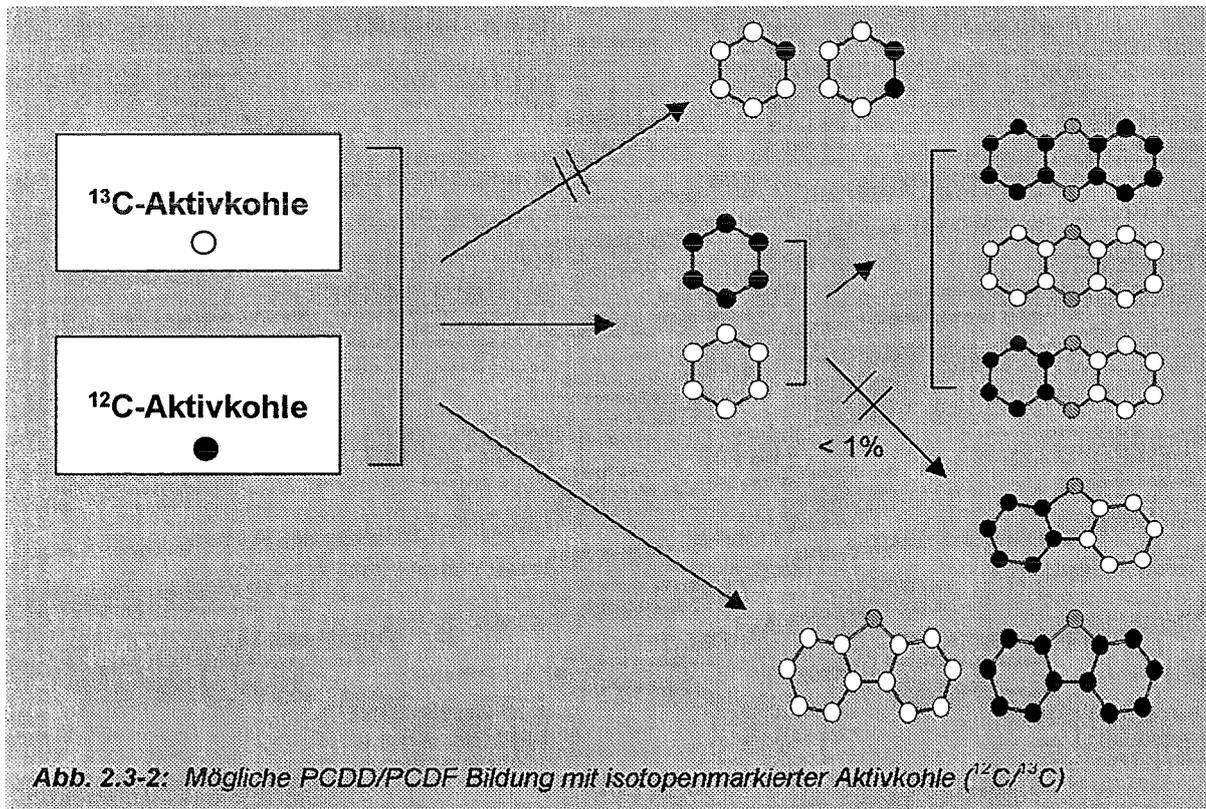


Abb. 2.3-1: Zusammenhang der Reaktionswege bei der de-novo Synthese

In Experimenten¹⁰⁶ mit ¹²C- und ¹³C- markierten Aktivkohlen konnten Hell⁹⁵ und Jimenez-Leal⁷⁸ zeigen, dass nur reine ¹²C₆- und reine ¹³C₆-Benzolsysteme gebildet werden. Es wurden keine aromatischen Ringe gefunden, bei denen ein oder mehrere Kohlenstoffatome durch eine anderes ausgetauscht wurde. Es ist davon auszugehen, dass die gebildeten Ringe komplett aus dem Kohlenstoffgerüst herausgelöst werden und nicht durch C₁-, C₂-, C₃- oder C₄-Bausteine aufgebaut werden. Während bei den PCDD sowohl gemischte Ringe (ein Ring ¹²C₆, ein Ring ¹³C₆) gefunden wurden, weisen die PCDF zu über 99% nur reine ¹³C- oder ¹²C-Kohlenstoffatome auf. Dies führt zu dem Schluß, dass der PCDF Grundkörper komplett aus dem Kohlenstoffgerüst herausgebildet wird.

Wie die Arbeiten von Scholz⁵² und Wilhelm^{50,53} zeigen, ist der Reaktionsweg über Biphenyle der wahrscheinlichste, wobei das komplette Biphenylgerüst bei der Niedertemperaturoxidation aus den Kohlepartikeln herausgebildet wird.

Im Gegensatz dazu können die PCDD sowohl direkt aus dem Kohlenstoff herausgebildet werden (reine ^{12}C - oder ^{13}C -Systeme), als auch über Precursor Reaktionen entstehen (^{12}C -, ^{13}C - oder gemischte Systeme). Die folgende Abbildung soll diese Reaktionen verdeutlichen:



Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Bildung von chlorierten organischen Spurenstoffen, im speziellen die polychlorierten Dibenzodioxine und Dibenzofurane, in Verbrennungsanlagen ein sehr komplexer Vorgang ist.¹¹⁷ Während der Bildungsweg über homogene Gasphasenreaktionen keine befriedigende Ergebnisse für die Bildung von PCDD und PCDF in Müllverbrennungsanlagen liefert, kann eine Kombination aus Precursor-Theorie mit der de-novo Synthese diese Vorgänge beschreiben. Jedoch sind hier noch einige Fragen offen. Zwei dieser Fragen sollen im Rahmen dieser Arbeit erörtert werden und weitere Lösungen aufzeigen.

3 Experimenteller Teil

3.1 Herstellung der Modellmischungen und Präparation der Flugaschen; Charakterisierung

Zur Untersuchung der metallkatalysierten Chlorübertragungsreaktionen wurden thermische Experimente mit Flugasche einer Müllverbrennungsanlage sowie mit Modellmischungen durchgeführt. In den folgenden Kapiteln wird die Herstellung der einzelnen Modellmischungen sowie die Präparation der Flugasche und deren Zusammensetzung beschrieben. Weiterhin wird die Versuchsdurchführung sowie der experimentelle Aufbau erklärt.

3.1.1 Präparation und Charakterisierung der verwendeten Flugasche

Für die thermischen Experimente wurde eine Flugasche aus dem Elektrofilter einer Müllverbrennungsanlage benutzt. Das Material stammt von der EPA (Environmental Protection Agency) der USA. Eine genaue Herkunft (Ort und Art der Anlage) dieser Flugasche ist nicht bekannt. Es wurde eine größere Charge von der EPA bereitgestellt, mit der mehrere Arbeitsgruppen arbeiten, um so eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu erlangen.

Bei Flugasche handelt es sich um eine komplexe Matrix, die sich in der Zusammensetzung je nach Anlage und Brenngut unterscheidet. Die Hauptbestandteile sind Silicium-, Aluminium- und Calciumoxide. Als Nebenprodukte enthält sie die für die Bildung von polychlorierten organischen Verbindungen (PCDD/PCDF) wichtigen Metall-Ionen wie Kupfer(II) und Eisen(III), sowie Kohlenstoff und Chlor. Die wichtigsten Bestandteile der verwendeten Flugasche sind im folgenden aufgelistet.

Ca	12,50	K	6,19	Cu	0,24	C	1,75
Si	7,76	Na	2,86	Fe	1,99	Cl	8,18
Al	5,83	Mg	0,57	Zn	6,60	Br	0,38
Ti	2,26	Sb	0,29	Pb	3,51	S	5,88

Tab. 3.1-1: Zusammensetzung der EPA-Flugasche (RFA-Analyse, Labor für Isotopentechnik, FZK)

Der Kohlenstoff der Flugasche liegt zum Hauptteil in Form von Kohlepartikeln vor, die durch unvollständige Verbrennung und Verkokungsprozesse entstanden sind. Um die auf der Flugasche vorhandenen PCDD/F zu entfernen, wurde die Probe nach folgender Prozedur vorbehandelt: Zunächst wurde sie im Stickstoffstrom zwei Stunden auf 300°C erhitzt. Anschließend erfolgte eine 24 stündige Extraktion in einem Heißdampf-Soxhlet mit Toluol. Nach mehrmaligem Waschen mit n-Hexan wurde die Flugasche im Vakuum getrocknet. Für die Experimente wurde jeweils 1 g mit Quarzsand verdünnte (1:1) Flugasche eingesetzt.

3.1.2 Herstellung der Modellmischung für Flugasche

Aufgrund des hohen Gehaltes an Siliciumdioxid in der Flugasche werden in Laborexperimenten Modellmischungen auf Basis von Siliciumdioxid verwendet. In der Literatur finden folgende Systeme Anwendung: Quarzsand, Glasperlen und Florisil, ein Magnesium-Silicat.

Aufgrund der starken hygroskopischen Eigenschaften des Florisils konnte dieses System für die spätere Quantifizierung des Cu(II)chlorids mittels ESR-Spektroskopie nicht verwendet werden. Die für die ESR-Spektroskopie nötige Equilibrierung des Kristallwassers nach der thermischen Behandlung war aufgrund der stärkeren hygroskopischen Eigenschaften des Florisils gegenüber dem Kupfer(II)chlorid nicht möglich (vgl. Kapitel 4.5). Bei der Equilibrierung wurde das Wasser zunächst vom Florisil aufgenommen und nicht vom wasserfreiem Kupfer(II)chlorid. Dies hatte zur Folge, daß die Probe zu viel Wasser aufnahm und nicht mehr mittels ESR-Spektroskopie messbar war (polares Lösungsmittel Wasser).

Zur Präparation der Modellmischung wurde zunächst das Kupfersalz in einem Achatmörser homogenisiert ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Anschließend wurde KCl (nicht bei allen Experimenten), dann der Kohlenstoff (Aktivkohle) zugegeben und ebenfalls im Mörser homogenisiert. Nach Zugabe des Quarzsandes (Merck, pa., 0,2-0,8 mm) wurde die Probe ca. 15 Minuten geschüttelt. Für die Experimente wurden jeweils 1g der Mischung eingesetzt. Die genauen Zusammensetzungen der Modellmischungen werden bei der Diskussion der Ergebnisse angegeben.

3.2 Versuchsaufbau und Durchführung

Für die thermischen Experimente war ein Reaktor erforderlich, der sehr kurze Aufheizzeiten ermöglicht und somit Reaktionszeiten von einer Minute erlaubt. Die bei den de-novo Experimenten üblicherweise eingesetzten Glas- oder Quarzglas-Reaktoren haben auch bei kleineren Baugrößen hohe Aufheizzeiten von mindestens einer Minute. Normale Glasreaktoren wie sie von zahlreichen Arbeitsgruppen eingesetzt werden (\varnothing 1-3 cm; 0,5-2 cm Probenhöhe), benötigen Aufheizzeiten von 5 bis 10 Minuten. Deshalb wurde für die Experimente ein Metallreaktor verwendet. Aufgrund der metallkatalysierten Reaktion könnte hierbei der Reaktor einen Einfluss auf die Bildung von PCDD/F haben. Wie in Vorversuchen mit Modellmischungen bewiesen, hatte Aluminium weder einen Einfluss auf die Bildung von PCDD/F noch auf das Chlorhomologenmuster der PCDD/F. Diese Experimente wurden bei 350°C und 60 Minuten unter synthetischer Luft mit einem Glasreaktor sowie dem Aluminium Reaktor durchgeführt.

Der Aluminiumreaktor hat eine Baulänge von ca. 18 cm und einen Innendurchmesser von 6 mm. Er wurde in einem waagrecht liegenden Ofen, der aus einem Metallzylinder mit Heizbändern besteht, auf die gewünschte Temperatur gebracht. Die Probe wurde mit Glaswolle in dem Reaktor fixiert. Bei allen Experimenten wurde die Probe mit einem Gasfluss von 50 ml/min durchströmt, der am Eingang in die Apparatur mit Nadelventilen eingestellt und am Ausgang der Apparatur mit einem Strömungsmessgerät kontrolliert wurde. Der experimentelle Aufbau ist in den Abbildungen 3.2-1 und 3.2-2 dargestellt.

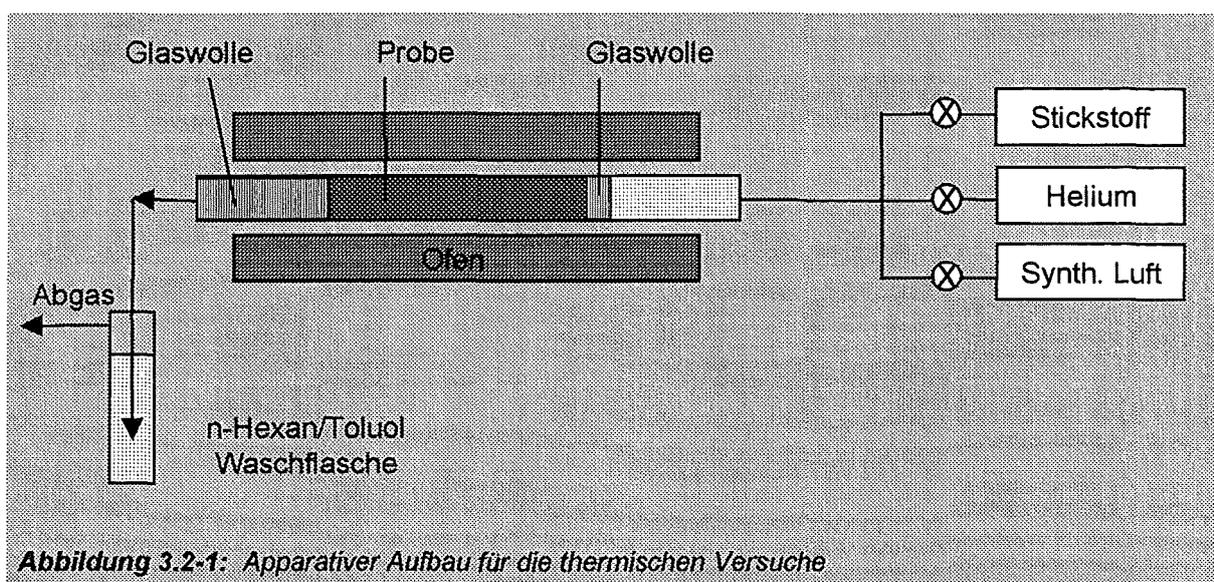
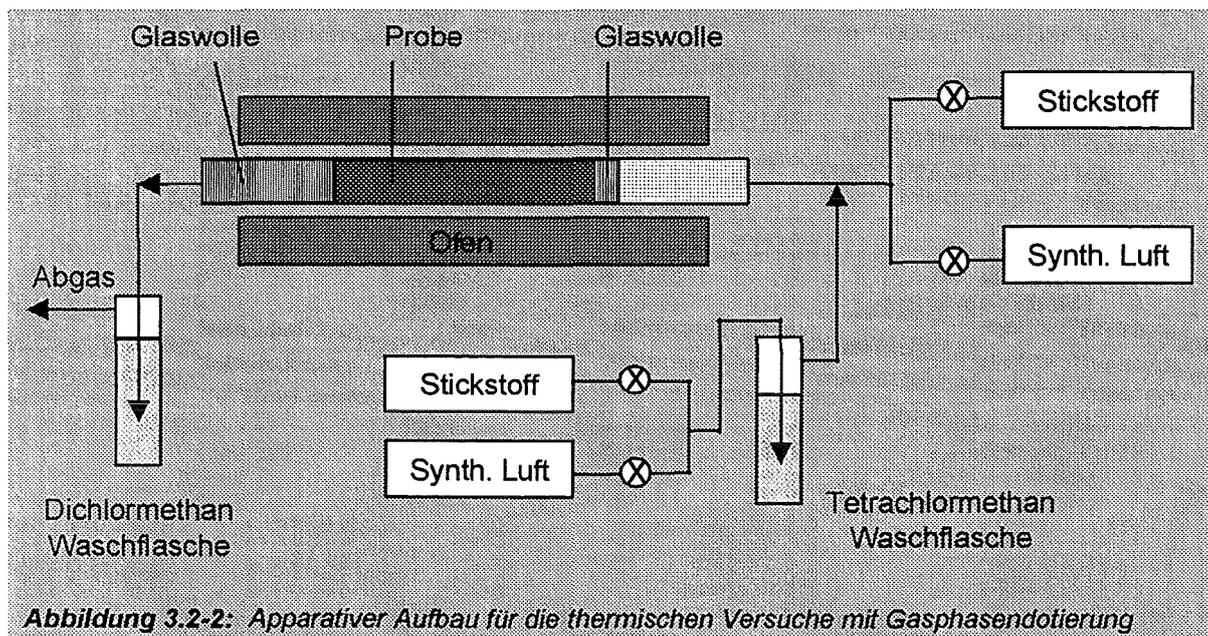


Abbildung 3.2-1: Apparativer Aufbau für die thermischen Versuche

Hierbei dient der Aufbau in Abbildung 3.2-1 für thermische Experimente in Helium, Stickstoff oder synthetischer Luft.

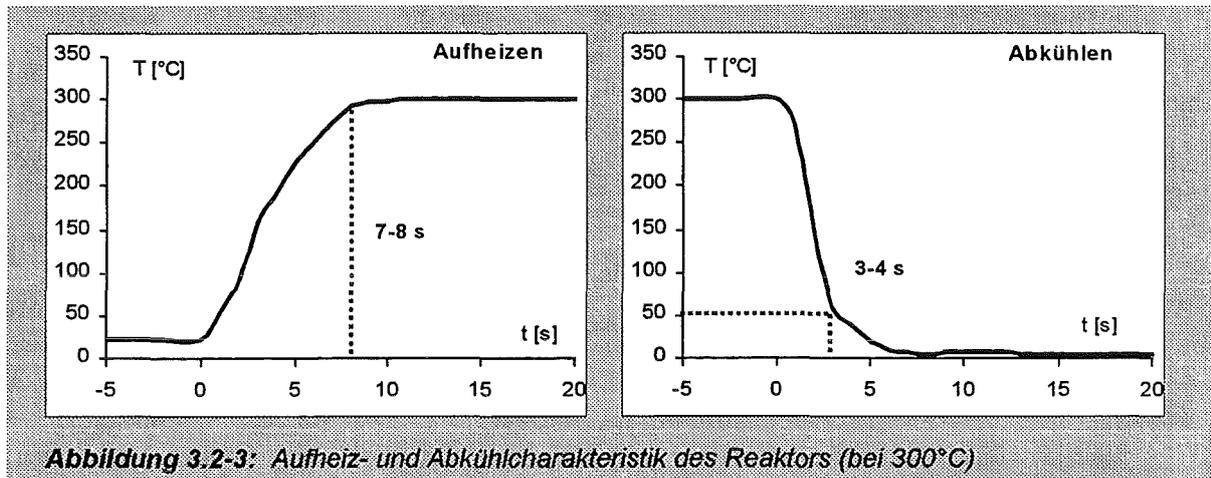
Für die Experimente, in denen Tetrachlormethan als Chlorquelle Verwendung fand, wurde die Apparatur zur Gasphasendotierung modifiziert (Abb. 3.2-2).

Hierbei wird ein Teil des Gases über eine Waschflasche mit Tetrachlormethan geleitet, wodurch sich das Gas mit CCl_4 anreichert. Dieser Gasfluss betrug je nach gewünschter CCl_4 Konzentration 4 bis 36 ml/min und wurde mittels digitalen Flussreglern eingestellt. Die Waschflasche wurde mit einer Eis-Wasser-Salzmischung gekühlt, wodurch im Inneren der Waschflasche eine Temperatur von -10°C bei einer Durchströmung von 4-32 ml/min (N_2 oder synth. Luft) erreicht wurde. Der Gasfluss durch die Waschflasche mit Tetrachlormethan wurde mit einem zweiten Gasstrom gemischt und so auf einen Gesamtfluss von 50 ml/min gebracht. Die Zuleitungen zum Reaktor sowie die Überführung zur Gasfalle wurden mit Heizbändern beheizt (ca. 70°C). Damit wurde eine Kondensation oder Adsorption des Tetrachlormethans vermieden.



In Abbildung 3.2-3 ist die Aufheiz- und Abkühlcharakteristik einer Quarzsandprobe im Reaktor dargestellt. Die Temperaturmessung erfolgte mit einem Cr-Ni-Thermoelement im Inneren der Probe. Für die Experimente wurde der kalte Reaktor bei Versuchsbeginn in den auf Betriebstemperatur vorgeheizten Ofen gebracht. In den thermischen Experimenten wurde die Zeitmessung nach ca. 7 bis 8 Sekunden gestartet, nachdem der Reaktor in den aufgeheizten Ofen eingeschoben wurde. Durch einen groß-dimensionierten Metallzylinder als Ofen konnte der Temperaturabfall des Ofens beim Einschieben des kalten Reaktors auf $2-3^\circ\text{C}$

begrenzt werden. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde der Reaktor herausgezogen und mit Eis gekühlt.



4 Analytik

4.1 Quantitative Bestimmung der PCDD, PCDF, PCBz und PCPh

Als Einzelsubstanzen wurden polychlorierte Dibenzodioxine (PCDD), polychlorierte Dibenzofurane (PCDF) sowie polychlorierte Benzole (PCBz) und Phenole (PCPh) quantifiziert. Diese wurden in den thermisch behandelten Flugaschen bzw. Modellmischungen und in den Waschflaschen analysiert. In den Experimenten mit Stickstoff oder Helium (Inertgasatmosphäre) wurde die Gasphase nicht auf PCDD/PCDF untersucht, da hier keine Bildung stattfindet. Dies wurde mit Stichprobenuntersuchungen an thermischen Experimenten bei 350°C und Reaktionszeiten von 60 Minuten überprüft. Hierbei wurden keine PCDD und PCDF in der Gasphase gefunden.

Um die Proben analysieren zu können, war eine aufwendige Probenaufarbeitung notwendig. Diese besteht aus einer Extraktion, einem Clean-up Prozeß sowie der Analyse mittels HRGC/HRMS oder HRGC/LRMS. Die Proben wurden im Soxhlet extrahiert und die Lösungsmittel-Extrakte einer mehrstufigen Säulenchromatographie unterzogen, um bei der Massenspektroskopie störende Substanzen zu entfernen. Die Quantifizierung erfolgte massenspektroskopisch über charakteristische Ionenmassen unter Einsatz von internen Standards (iStd). Die Aufarbeitung basiert auf einer Richtlinie der VDI-Kommission.⁷⁸ Das Verfahren wurde zur Einsparung von Lösungsmitteln auf kleinere Lösungsmittelmengen in der Säulenchromatographie umgestellt. Die einzelnen Schritte sind im Folgenden beschrieben.

4.1.1 Verwendete Lösungsmittel und Materialien

Alle verwendeten Lösungsmittel entsprechen der Reinheit „für die organische Spurenanalyse“ (supra Solv der Firma Merck) bzw. „pro analysis“ (Dichlormethan der Firma Merck). Die sonstigen verwendeten Chemikalien (Feststoffe) entsprechen der Reinheit pro analysis. Das zur Entfernung von Wasserspuren verwendete Na₂SO₄ (wasserfrei) wurde vorher im Trockenschrank bei 120 °C für 24 h nachgetrocknet und in einem Exsikkator aufbewahrt.

Alle Glasgeräte wurden vor der Benutzung mit Dichlormethan gespült und anschließend mit dem entsprechend verwendeten Lösungsmittel nachgespült. Die verwendeten Chromatographiesäulen wurden zusätzlich mit Stickstoff trocken geblasen. Zur Chromatographie wurden folgende Säulen und Säulenmaterialien verwendet:

Phenolsäule:	2,5 g	Aluminiumoxid (Alumina B super I)
	1 g	Na ₂ SO ₄ (wasserfrei)
Länge:	120 mm; Innendurchmesser 14 mm	

Schwefelsäuresäule:	3 g	Silica (Silica 63-200 aktiv 60A)
	3 g	H ₂ SO ₄ -Silica (78g H ₂ SO ₄ / 100g Silica 63-200 aktiv 60A)
	1 g	Na ₂ SO ₄ (wasserfrei)
Länge:	150 mm; Innendurchmesser 15 mm	

Aloxsäule:	11 g	Aluminiumoxid (Alumina B super I)
	1 g	Na ₂ SO ₄ (wasserfrei)
Länge:	100 mm; Innendurchmesser 20 mm	

4.1.2 Aufarbeitung der Proben

Von der behandelten Flugasche / Modellmischung wurden ca. 0,5 g eingewogen und mit einem Mörser homogenisiert. Zur späteren Quantifizierung nach der Methode des internen Standards wurden 25 µl einer ¹³C₁₂-Dioxinstandardmischung in Toluol (Promochem) und ¹³C₆-PCPh/PCBz-Standardmischung in Toluol (Promochem) der Feststoffprobe bzw. der Waschflaschenlösung mit einer Eppendorf Pipettierhilfe zugegeben. Die zugesetzten Isomere und ihre Konzentrationen sind im Folgenden aufgelistet:

Interne Standards der polychlorierten Dibenzodioxine:

¹³ C ₁₂ - 2,3,7,8-Tetrachlor-p-dibenzodioxin	70,2 ng in 25 µl
¹³ C ₁₂ - 1,2,3,7,8-Pentachlor-p-dibenzodioxin	71,3 ng in 25 µl
¹³ C ₁₂ - 1,2,3,6,7,8-Hexachlor-p-dibenzodioxin	72,0 ng in 25 µl
¹³ C ₁₂ - 1,2,3,4,6,7,8-Heptachlor-p-dibenzodioxin	73,7 ng in 25 µl
¹³ C ₁₂ - Octachlor-p-dibenzodioxin	115,2 ng in 25 µl

Interne Standards der polychlorierten Benzole:

¹³ C ₆ - 1,4-Dichlorbenzol	240 ng in 100 µl
¹³ C ₆ - 1,2,4-Trichlorbenzol	240 ng in 100 µl
¹³ C ₆ - 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol	240 ng in 100 µl
¹³ C ₆ - Pentachlorbenzol	240 ng in 100 µl
¹³ C ₆ - Hexachlorbenzol	240 ng in 100 µl

Interne Standards der polychlorierten Phenole:

$^{13}\text{C}_6$ - 2,4-Dichlorphenol	240 ng in 100 μl
$^{13}\text{C}_6$ - 2,4,5-Trichlorphenol	240 ng in 100 μl
$^{13}\text{C}_6$ - 2,4,6-Trichlorphenol	240 ng in 100 μl
$^{13}\text{C}_6$ - 2,3,4,5-Tetrachlorphenol	240 ng in 100 μl
$^{13}\text{C}_6$ - Pentachlorphenol	240 ng in 100 μl

Die Feststoffproben wurden dann für 20 h mit 250 ml Toluol in einem Heißdampfsoxhlet extrahiert. Zur Reinigung der Filterhülse sowie der Apparatur wurde diese vorher für 2 Stunden mit Toluol extrahiert (Blindextraktion). Bei den Experimenten mit synthetischer Luft oder bei Gasphasendotierung mit Tetrachlormethan wurde die Hälfte der Feststoffprobe eingewogen und mit der Hälfte der Waschflaschenlösung (Gasphase) vereinigt. Dazu wurde die Waschflasche auf 100 ml mit n-Hexan aufgefüllt und 50 ml davon der Feststoffextraktion zugegeben.

4.1.3 Abtrennung der Phenole

Der Probenextrakt aus Kapitel 4.1.2 wurde zur Abtrennung der PCPh zweimal mit 10 ml einer 0,2 M K_2CO_3 -Lösung ausgeschüttelt. Nach Abtrennung der wässrigen Phase von der organischen Phase (Toluol) wird diese zweimal mit je 10 ml CH_2Cl_2 extrahiert und die organische Phase mit der Toluolphase vereinigt und nach Kap. 4.1.4 weiter verarbeitet.

Zur Derivatisierung der Phenole wurde die wässrige Phase mit 1 ml Acetanhydrid versetzt, solange geschüttelt bis kein CO_2 mehr entsteht (ca. 5 min.) und für 30 min stehen gelassen. Die acetylierten Phenole wurden zweimal mit 10 ml CH_2Cl_2 extrahiert und nach Einengen auf ca. 0,5 ml über eine kleine Silica-Säule (Phenolsäule) mit 30 ml CH_2Cl_2 chromatographiert, die zuvor mit 25 ml Dichlormethan gespült wurde. Der so gereinigte Phenolextrakt wurde mit ca. 5 ml Toluol (Keeper) versetzt, im Turbovap auf ca. 100 μl eingengt und in ein GC Probenglas mit Inlet überführt. Nach Zugabe von 25 μl eines Ausbeutestands zur Bestimmung der Verfahrenswiederfindung (1,2,4,5-Tetrachlorbenzol in Toluol) wurde die Probe bis zur Analyse mittels HRGC/MSD im Kühlschrank aufbewahrt. Die Quantifizierung der einzelnen Isomerengruppen erfolgte nach der in Kap. 4.1.5 beschriebenen Methode.

4.1.4 Abtrennung der PCBz von den PCDD und PCDF

Der Probenextrakt (Toluolextrakt aus Kap. 4.1.3) wird auf ca. 0,5 ml eingeeengt (Turbovap 45°C FAN A). Zur Reinigung wurde der Extrakt über eine Schwefelsäure-Silicasäule mit 50 ml Hexan chromatographiert (Schwefelsäuresäule), die zuvor mit 50 ml Hexan gespült wurde. Danach erfolgte erneute Reinigung und Abtrennung der Benzole über eine Alox-Säule (gespült mit 50 ml Hexan). Eluiert wird mit 50 ml Hexan/CH₂Cl₂ (98:2, Fraktion der PCBz) dann mit 60 ml Hexan/CH₂Cl₂ (1:1; Fraktion der PCDD und PCDF).

Die Extrakte wurden eingeeengt, in GC-Inlets überführt und nach Zugabe von 100 µl Toluol für die PCBz und 10 µl Tetradecan für die PCDD/PCDF (Keeper) das Elutionsmittel bei 40°C mit Stickstoff abgeblasen und auf ca. 100 µl (PCBz) bzw. 10 µl (PCDD/PCDF) eingeeengt. Zur Bestimmung der Verfahrenswiederfindungsrate wurde nach dem Einengen der PCDD/PCDF Probe 25 µl eines Tetradoxinstandards (¹³C₆-1,2,3,4-Tetrachlordibenzo-p-dioxin in Toluol 70,2 ng / 25 µl) zugesetzt. Für die PCPh wurde als Ausbeutestandard 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol (240 ng) und für die PCBz 1,2-Dichlorotetradeuterobenzol (284,8 ng) als Ausbeutestandard zugesetzt.

Die Proben wurden mittels GC/MS analysiert. Die PCPh und PCBz wurden hierbei standardmäßig mittels HRGC/LRMS quantifiziert und die PCDD/PCDF je nach Experiment mittels HRGC/LRMS oder HRGC/HRMS.

4.1.5 Quantifizierung mittels HRGC/HRMS oder HRGC/LRMS

Mit einem automatischen Aufgabensystem (Autosampler HP 7673) wurden 1 µl der Probe (split-less; 305 °C) injiziert. Die Chromatogramme wurden im SIM-Modus (Selected Ion Monitoring) aufgenommen. Die Geräteparameter sowie die Temperaturprogramme sind im Folgenden aufgelistet:

GC/MS Geräte

HRGC/LRMS Gaschromatograph: HP 5890 Series II
 Autosampler: HP 6890
 Quadupol MS: HP 5979 MSD
 Massenbereich 1-800, Auflösung ganzzahlige Massen
 Injektor: Split-Splitless

HRGC/HRMS Gaschromatograph: HP 5890 Series II
 Autosampler: HP 6890
 VG Autospec
 Massenbereich 1-800, Auflösung 10.000
 Injektor: Split-Splitless

GC Säulen

HRGC/LRMS desaktivierte fused-Silica-Säule, DB-5, 30 m x 0,25 mm
 Innendurchmesser, 0,25 µm Filmdicke

HRGC/HRMS desaktivierte fused-Silica-Säule, SP-2331, 60 m x 0,25 mm
 Innendurchmesser, 0,2 µm Filmdicke

Temperaturprogramme

HRGC/LRMS	PCDD/F:	200°C, 3 min. Isotherm; 5°C/min bis 300°C; 3 min Isotherm
	PCBz/Ph	80°C, 2 min. Isotherm; 5°C/min bis 200°C; 20°C/min bis 300°C; 5 min Isotherm
HRGC/HRMS	PCDD/F	200°C, 10 min. Isotherm; 5°C/min bis 250°C; 40 min Isotherm

Im SIM (Single Ion Monitoring) werden ausgewählte Ionenmassen erfaßt. Es wurden die beiden Signale mit den höchsten Intensitäten der Molekülionencluster registriert, die durch die Isotope ³⁵Cl und ³⁷Cl entstehen. Die Identifizierung der Substanzen erfolgte anhand der Retentionszeiten sowie der Flächenverhältnisse zwischen dem 100% Peak und dem Referenzpeak (Tabelle 4.1-1 und 4.1-2). Hierbei wurde eine Abweichung der Fläche um 10% zugelassen.

Homologe	Cl-Atome	Masse	Verhältnisse [%]		Zeit [min]	Response Faktor
Tetra CDD	4	319,9	M / M+2	77 / 100	11 - 16	
Penta CDD	5	355,9	M+2 / M+4	100 / 65	14 - 21	
Hexa CDD	6	389,8	M+2 / M+4	100 / 81	18 - 21	
Hepta CDD	7	423,8	M+2 / M+4	100 / 97	21 - 23	
Octa CDD	8	455,7	M+2 / M+4	88 / 100	23 - 26	
Tetra CDF	4	303,9	M / M+2	77 / 100	11 - 16	0,845
Penta CDF	5	337,9	M+2 / M+4	100 / 65	14 - 18	0,746
Hexa CDF	6	371,8	M+2 / M+4	100 / 81	16 - 23	0,839
Hepta CDF	7	405,8	M+2 / M+4	100 / 97	21 - 23	0,689
Octa CDF	8	439,7	M+2 / M+4	88 / 100	23 - 26	1,021

Tab. 4.1-1 GC/MS relevante Daten der PCDD und PCDF

Homologe	Cl-Atome	Masse	Verhältnisse [%]		Zeit [min]
Di ClBz	2	146	M / M+2	100 / 65	5,5 - 11
Tri ClBz	3	180	M / M+2	100 / 97	5,5 - 11
Tetra ClBz	4	214	M / M+2	77 / 100	11 - 16
Penta ClBz	5	248	M+2 / M+4	65 / 100	16 - 20
Hexa ClBz	6	282	M+2 / M+4	100 / 81	20 - 24
Di ClPh	2	162	M / M+2	100 / 65	11 - 16
Tri ClPh	3	196	M / M+2	100 / 97	16 - 20
Tetra ClPh	4	230	M / M+2	77 / 100	20 - 24
Penta ClPh	5	264	M+2 / M+4	65 / 100	25 - 26

Tab. 4.1-2 GC/MS relevante Daten der PCBz und PCPh

Die Quantifizierung erfolgte über die Methode des internen Standards. Die Fläche der Isomere wird auf die Fläche des homologen ^{13}C -Standards bezogen. Da die $^{13}\text{C}_{12}$ -Furanstandards im Massenspektrometer Zerfälle aufweisen, welche die ^{12}C -Isomere niedriger Chlorierungsstufen der Dioxine überlagern, wurden separat die Responsefaktoren der Furane bezogen auf ^{13}C -Dioxinstandards ermittelt. Die Furanflächen wurden dann auf die ^{13}C -Dioxinflächen bezogen und mit den Responsefaktoren korrigiert (Tab. 4.1-1). Die Berechnung erfolgt nach folgender Formel:

$$m_r = f \times m_{\text{iso}} \times \frac{F_p}{F_{\text{iso}}} \quad \text{Gleichung 4.1-1}$$

- f = Substanzspez. Responsefaktor
m_p = Menge der Substanz [ng]
m_{ISO} = Menge des internen Standards
F_p = Fläche des Substanzpeaks
F_{ISO} = Fläche des internen Standards

Ein Chromatogramm aller gemessenen Ionenspuren der polychlorierten Dibenzodioxine und Dibenzofurane ist als Beispiel in Abbildung 4.1-1 dargestellt.

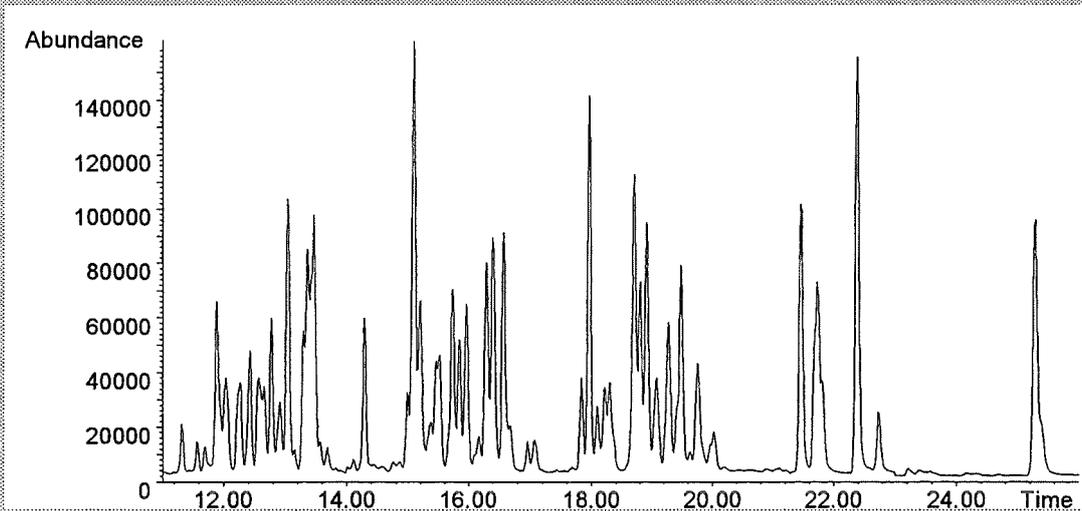


Abb. 4.1-1 Totalionen-Chromatogramm der PCDD/PCDF aller gemessenen Ionenmassen

4.2 Bestimmung von CCl₄ in der Gasphase

Zur Untersuchung des Einflusses von organisch gebundenem Chlor bei der de-novo Synthese wurden Experimente mit Tetrachlormethan (CCl₄) als organische Chlorquelle durchgeführt. CCl₄ wurde in die Gasphase zudosiert. Zur Kalibrierung der Gasphasendotierung sowie zur Quantifizierung des Anteils von nicht umgesetztem Tetrachlormethan wurde die Konzentration an CCl₄ in der Gasphase bestimmt. Dazu wurde Tetrachlormethan in einer Waschflasche aufgefangen, die mit Dichlormethan (ca. 75 ml) gefüllt und mit Eis-Kochsalz gekühlt wurde. Der Waschflaschenextrakt wurde mit Dichlormethan auf 100 ml aufgefüllt und ein Milliliter abpipettiert. Zur Quantifizierung wurde ein interner Standard zugegeben (1 ml einer 1,3,5-Trichlorphenollösung). Die Probe wurde auf 50 ml aufgefüllt und mittels HRGC/LRMS quantifiziert. Die Berechnung erfolgte über das Flächenverhältnis zum internen Standard und Berechnung der Konzentration aus der Eichkurve. Die Standard Eichkurve wurde mit den in Tabelle 4.2-1 aufgeführten Lösungen erstellt.

Standardlösung l [ml]	iStd Lösung (1 ml)	CCl ₄ [µg]	Fläche iStd	Fläche CCl ₄	Fläche CCl ₄ /iStd
1 ml	0,2 mg	159	8511851	1231486	0,14
2 ml	0,2 mg	318	10366402	2960269	0,29
5 ml	0,2 mg	795	10478295	7920005	0,76
7 ml	0,2 mg	1113	9858873	9812154	1,00
10 ml	0,2 mg	1590	9012229	13949052	1,55

iStd = Interner Standard = 20 mg 1,3,5-Trichlorbenzol / 100 ml CH₂Cl₂
 Lsg l = 1ml CCl₄ / 100 ml CH₂Cl₂ = 159 µg/ml

Tab. 4.2-1 Standardlösungen zur Erstellung der CCl₄-Eichkurve

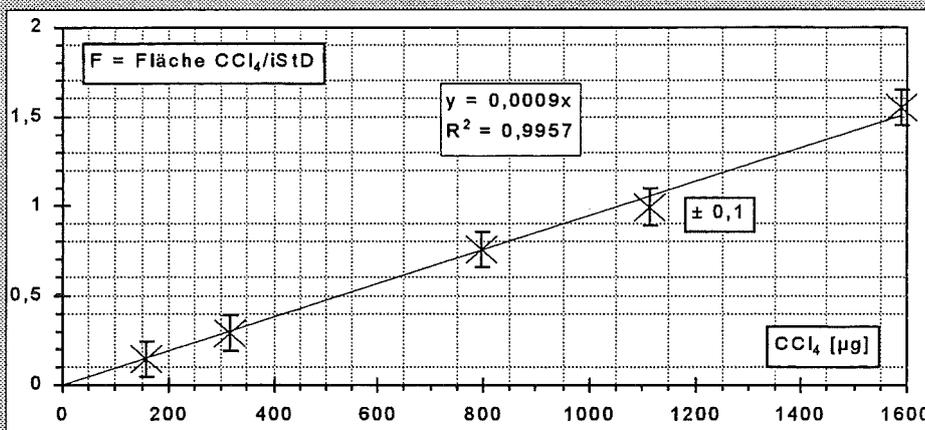


Abb. 4.2-1 Standard Eichkurve für die CCl₄ Bestimmung in CH₂Cl₂ (Flächenfaktor/µg)

Der Flächenfaktor (F) gibt das Verhältnis der Fläche des CCl₄-Molpeaks (Ionenspur) im MS zur Fläche des internen Standards (Trichlorphenol) wieder: $F = f_{\text{CCl}_4} / f_{\text{TricPh}}$. Die Geräteparameter sowie die Temperaturprogramme für die Quantifizierung sind im Folgenden aufgeführt:

Geräteparameter : HRGC/LRMS wie in Kap. 4.1.5

Temperaturprogramm: 35°C, 5 min isotherm
7°C/min. bis 250°C
250°C, 7 min isotherm

4.3 Bestimmung von Summenparametern (AOX / VOX / TOC)

4.3.1 Bestimmung von AOX (adsorbable organic halogen)⁷⁹

Zur Bestimmung des organisch gebundenen Chlors in Flugasche bzw. Modellmischungen wurde die Methode nach DIN 38409, Teil 4 eingesetzt. Das Verfahren gewährleistet, dass an Aktivkohle adsorbierbare organische Verbindungen sowie an die Kohlepartikel gebundenes organisches Chlor erfaßt werden, nicht jedoch das Chlorid der Feststoffproben.

Die Bestimmung wurde mit einer Euroglas Mikrocoulometer Apparatur der Firma LHG durchgeführt. Hierbei werden ca. 10-50 mg der Probe eingewogen und mit 50 ml Wasser (halogenfrei) aufgeschlämmt. Nach Zugabe von 5 ml einer Nitratstammlösung (NaNO_3 0,2 mol/l; HNO_3 0,02 mol/l) wird die Mischung bei 70°C für eine halbe Stunde stehen gelassen, um alles anorganische Chlor (Chlorid) zu desorbieren und in Lösung zu bringen. Nach Abkühlen wird dann 50 mg feingepulverte Aktivkohle zugegeben und mechanisch 1 h geschüttelt. Die Lösung wird abfiltriert und die Aktivkohle mit 40 ml einer Waschlösung (Nitratstammlösung mit Wasser 1:20 verdünnt) halogenidfrei gewaschen. Unter Vakuum wird die Probe dann trocken gesaugt und in die Pyrolyseapparatur eingeführt. Die Verbrennung der Probe erfolgt bei 1000 °C in einem Sauerstoffstrom (150 ml/min). Hierbei werden die halogenierten organischen Substanzen verbrannt, wobei das Halogen in Halogenwasserstoff übergeht (Mineralisierung). Der Halogenwasserstoff wird in die Titrationszelle geleitet, die aus einer Silberelektrode in einer Lösung mit einer geringen Silberionenkonzentration besteht. Als Referenzelektrode dient eine Silber-Silberchloridelektrode, deren Zelle über einen Stromschlüssel mit der Titrationszelle verbunden ist. In der Titrationszelle reagiert das aus dem Halogenwasserstoff freiwerdende Halogenid mit den Silberionen zu schwerlöslichem Silberhalogenid, welches ausfällt. Dies hat zur Folge, dass sich die Konzentration der Silberionen in der Titrationszelle verringert, wodurch sich auch die Potentialdifferenz zwischen Titrationszelle und Referenzzelle ändert. Durch eine Elektrolyse wird anodisch (Titrationzelle) Silber aufgelöst, bis die ursprüngliche Potentialdifferenz wieder hergestellt ist und damit auch die ursprüngliche Konzentration an Silberionen. Die dabei fließende Ladungsmenge Q ist ein Maß für die Konzentration an organisch gebundenem Halogen und ist gleich dem Integral des Elektrolysenstromes über die Zeit: $\int I dt = Q$. Da die Konzentration der Halogenide Brom und Iod in Flugasche sehr gering ist ($\text{I} < 0,5 \text{ ‰}$; $\text{F} < 3 \text{ ‰}$) und Bromid / Iodid in der Modellmischung nicht vorhanden sind, kann der gesamte Wert an AOX dem organisch gebundenem Chlor zugeordnet werden. Als Ergebnis erhält man die Ladungsmenge Q in mC

(Millicoulomb). Diese kann nach folgender Formel in μg Chlor pro mg Probe umgerechnet werden:

$$AOX = (M - B) \frac{1}{F} \frac{1}{V} m \quad [\mu\text{g/g}] \quad \text{Gleichung 4.2-1}$$

M	=	Messwert [mC]
B	=	Blindwert [mC]
F	=	Faradaykonstante (96487 C/mol)
m	=	Molgewicht von Cl ($35,45 \cdot 10^{-6} \mu\text{g/mol}$)
V	=	Probenmenge [g]

4.3.2 Bestimmung von VOX (volatile organic halogen)⁷⁹

Der Summenparameter VOX (volatile organic halogen) gibt den Gehalt an organischem Halogen in Form flüchtiger organischer Verbindungen an. Es werden ca. 20 - 100 μl der Waschflaschenlösung (Gasphasenextrakt; Toluol) über ein automatisches Injektionssystem direkt in den Verbrennungsofen eingespritzt. Hierbei wird eine modifizierte Apparatur wie sie in Kapitel 4.3.1 beschrieben ist, verwendet. Die Messung des Chlorgehaltes findet wie unter der AOX-Bestimmung beschrieben statt. Die Berechnung erfolgt nach folgender Formel:

$$VOX = (M - B) \frac{1}{F} \frac{1}{V} m \quad [\mu\text{g/ml}] \quad \text{Gleichung 4.2-2}$$

M	=	Messwert [mC]
B	=	Blindwert [mC]
F	=	Faradaykonstante (96487 C/mol)
m	=	Molgewicht von Cl ($35,45 \cdot 10^{-6} \mu\text{g/mol}$)
V	=	Probenmenge [ml]

4.3.3 Bestimmung des Summenparameters TOC

Als TOC bezeichnet man den gesamten organischen Kohlenstoff. Dieser lässt sich bestimmen, indem man den TC (total carbon, gesamter Kohlenstoff) sowie den TIC (total inorganic carbon, gesamter anorganischer Kohlenstoff) bestimmt und daraus die Differenz bildet: $\text{TOC} = \text{TC} - \text{TIC}$

Die Probe wird in einem Ofen unter Sauerstoff vollständig zu CO_2 verbrannt. Mit einem Katalysator wird eventuell entstehendes CO zu CO_2 oxidiert. Das CO_2 wird dann mit einem IR-Spektrometer gemessen. Aus der Menge an gebildetem CO_2 wird der TC-Gehalt ermittelt.

Da in der Flugasche nur wenig Carbonate vorhanden sind und deren Konzentration während der thermischen Behandlung konstant bleibt, kann der TOC gleich dem TC gesetzt werden. Dies gilt auch für Modellmischungen, in denen nur organischer Kohlenstoff vorhanden ist. Die Bestimmung von TC wurde vom Institut für Materialforschung (IMF) des Forschungszentrum Karlsruhe durchgeführt.

4.4 DSC – Differential Scanning Calorimetry

Die DSC (Differential Scanning Calorimetry) ist eine dynamische Differenzkalorimetrie. Hierbei wird ein Wärmeübergang zur Probe (endotherme Reaktion) oder von der Probe (exotherme Reaktion) gemessen. Dazu durchläuft die Probe in einem Ofen unter Stickstoff oder Sauerstoff ein Temperaturprogramm. Aus der Temperaturdifferenz zwischen Probe und einer Referenzprobe werden die abgegebenen oder aufgenommenen Energiemengen berechnet, so dass damit Reaktions- bzw. Umwandlungsenthalpien ermittelt werden.

Die Probe wird in einen Tiegel mit Deckel (beides Al_2O_3) eingewogen und mit einem leerem Tiegel (Referenzprobe) auf einen Probenträger gegeben. Die plangeschliffenen Tiegel stehen jeweils auf einem Scheibenmesskopf (Pt-Rh-Legierung), an dessen Unterseite zwei Thermoelemente (Typ S: Cr-Ni) angebracht sind und den Temperaturunterschied der beiden Tiegel (Probe und Referenz) registrieren. Nach mehrmaligem Evakuieren des Ofens und Spülen mit dem Messgas (Stickstoff oder synthetische Luft) wird das Temperaturprogramm gestartet (25°C Starttemperatur; 4°C/min auf 700°C; Messzeit 3 h).

Findet im Probenmaterial keine exotherme oder endotherme Reaktion statt, sind beide Temperaturen (Probe und Referenz) gleich und es wird eine Nulllinie registriert. Findet eine Reaktion oder Umwandlung in der Probe statt, so ergibt sich ein negatives Abweichen (exotherme Reaktion) oder ein positives Abweichen (endotherme Reaktion) von der Nulllinie. Die folgende Formel gibt die physikalischen Zusammenhänge wieder:

$$\frac{dH}{dt} = \frac{dq_p}{dt} = -K_{(T)} \cdot \Delta T_{p(r)} \quad \text{Gleichung 4.4-1}$$

(1) (2) (3) (4)

- (1) stationäre Reaktionswärme
- (2) Ableitung der Reaktionswärme nach der Zeit. Wärmestrom zur Probe führt zu einer Enthalpieänderung
- (3) Kalibrierfaktor; wird in der Messung mit Saphir bestimmt
- (4) Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenztiegel (Differenz der Thermospannung)

Um eine Wärmemenge berechnen zu können, wird eine Messung mit einer Saphirscheibe gegen einen leeren Tiegel aufgenommen, die als Referenzkurve benutzt wird und zur Auswertung der DSC-Kurven dient.

4.5 Entwicklung einer Methode zur Bestimmung von Cu(I) und Cu(II)

Für die stöchiometrische Untersuchung der Chlorierungsreaktion war es notwendig die Konzentrationen der einzelnen Oxidationsstufen des Kupfers (I und II) zu bestimmen. In der Literatur sind hierzu mehrere nasschemische Methoden beschrieben, die zunächst für die Modellmischung untersucht wurden.

Als erste Methode wurde die Redox-Potentiometrie getestet, bei der in der Literatur für jede Oxidationsstufe ein Verfahren beschrieben ist:

a) Cu (II): Iodometrische Titration:⁸²

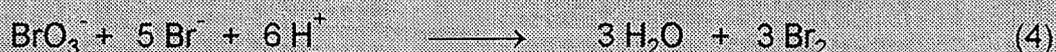
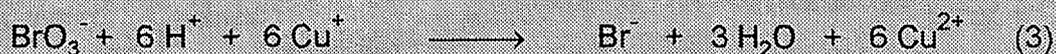
Das in Wasser gelöste Cu(II)-Salz wird mit einem Überschuss Kaliumiodid in schwefelsaurer Lösung zu Cu(I) reduziert (Reaktion 1), wobei das Iodid zu Jod oxidiert wird. Das entstandene Iod wird mit einer Na₂S₂O₃ Masslösung titriert (Reaktion 2).



Die Endpunktbestimmung erfolgte mit einem Titrationsprozessor (Metrohm Titroprozessor 862 mit kombinierter PT-Elektrode) und einer PT-Redoxelektrode. Am Äquivalenzpunkt tritt eine Spannungsdifferenz von ca. 150 mV auf. Zusätzlich wurde zur Kontrolle der Äquivalenzpunkt optisch mit Stärke bestimmt, die bei Anwesenheit von Iod eine blaue Färbung aufweist, welche am Äquivalenzpunkt verschwindet.

b) Bromatometrische Titration von Cu(I):⁸¹

Die schwefelsaure, wässrige Probe wird mit Kaliumbromatlösung titriert (Reaktion 3).



Die Endpunktbestimmung wurde wie bei Cu(II) über eine Redox-Elektrode durchgeführt. Der Potentialsprung liegt bei etwa 600 mV. Die optische Kontrolle des Endpunktes erfolgte über die nach Überschreiten des Äquivalenzpunktes

auftretende Braunfärbung von durch überschüssigem Bromat gebildetes elementares Brom (Reaktion 4).

In Standardlösungen von Kupfer(I)- und Kupfer(II)salzen konnten reproduzierbare Ergebnisse erhalten werden. Bei Verwendung der Modellmischung mit bekannten Kupferkonzentrationen wurden Minderbestimmungen der Kupferkonzentrationen festgestellt. Die gefundenen Werte lagen zwischen 60% und 80% der vorgegebenen Kupferkonzentrationen.

Als weitere Methoden sind in der Literatur spektralphotometrische Bestimmungen über spezifische Komplexbildner bekannt.¹³¹ Kupfer(I)-Ionen bilden mit Neocuproin (*2,9-Dimethyl-1,10-phenanthrolin*) einen Farbkomplex, der sein Absorptionsmaximum bei 454 nm besitzt. Für Kupfer(II)-Ionen eignet sich Cuprizone (*Oxalsäure-bis(cyclohexylidenhydrazid)*) mit einem Absorptionsmaximum bei 595 nm. Beide Verfahren beruhen auf einer Komplexbildung in wässrigen Medien. Da aufgrund der Disproportionierung von Cu(I) zu Cu(0) und Cu(II) die Quantifizierung nicht in wässrigen Medien durchgeführt werden kann, wurden nichtwässrige Medien getestet. Es wurden Methanol, Ethanol, Butanol, Isopropanol, Aceton, Acetonitril, Dichlormethan und Tetrachlormethan mit Standardproben auf ihre Tauglichkeit zur Komplexbildung untersucht. Hierbei erwiesen sich zunächst Methanol und Butanol mit Kupfer(I) Proben als geeignet.

- a) Bestimmung von Cu(I) mit Neocuproin: Die Modellmischung (ca. 50 mg bei 1% Cu) wird mit 50 ml Methanol versetzt und im Ultraschallbad für 10 Minuten stehen gelassen. Anschließend werden 25 ml einer methanolischen Neocuproin-Lösung (650 mg in 250 ml MeOH) zugegeben und mit Methanol auf 100 ml aufgefüllt. Die Probe wird filtriert und die Extinktion in einem Spektralphotometer bei 454 nm gegen Methanol bestimmt. Eine Eichkurve wurde mit Cu(II)-Salzen erstellt, die mit Ascorbinsäure zu Cu(I) reduziert wurden.
- b) Bestimmung von Cu-Gesamt (I+II) mit Cuprizone: Da die Bestimmung von Cu(II) nur in wässrigem Medium möglich ist (sonst keine Komplexbildung) wird die Summe aus Cu(I) und Cu(II) bestimmt. Es werden zu 50 mg der Probe 2 ml einer Mischsäure (20 ml HNO₃, 25 ml konz. H₂SO₄ aufgefüllt auf 100 ml mit Wasser) gegeben und für 15 Minuten erwärmt (ca. 50-60°C). Anschließend werden ca. 50 ml Wasser zugegeben. Nach 15 minütiger Extraktion im Ultraschallbad wird mit Ammoniaklösung neutralisiert und 20 ml eines Citratpuffers (75 g Citronensäure; 95 ml 25%ige NH₃-Lösung; mit Wasser aufgefüllt auf 250 ml) sowie 5 ml einer ethanolischen Cuprozin Lösung zugegeben. Nach 30 Minuten wird mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt, die Extinktion gegen Wasser bei 595 nm gemessen und mit Hilfe einer Eichgeraden quantifiziert.

Bei Versuchen eine Quantifizierung in der Modellmischung durchzuführen, traten erneut Minderbestimmungen auf. Die Werte lagen ebenfalls um 20 bis 40 Prozent zu niedrig.

Dies wurde auf Adsorptionseffekte auf dem Quarzsand und der Aktivkohle zurückgeführt. Von den Feststoffproben der Modellmischung konnten die Metalle mit verschiedenen Extraktionen nicht vollständig herausgelöst werden ohne dass Cu(I) adsorbiert blieb oder in einer Disproportionierung zersetzt wurde.

Aus diesem Grunde wurde eine direkte Bestimmungsmethode im Festkörper gesucht. Hierfür kamen ESCA- und ESR-Spektroskopie in Frage. Aufgrund der Tatsache, dass die ESCA-Spektroskopie auf kleine Oberflächeneinheiten beschränkt ist, wurde die ESR-Spektroskopie für die Bestimmung von Kupfer(II)-Ionen eingesetzt. Mittels RFA-Spektroskopie konnte der Gesamtkupfergehalt der Probe bestimmt werden. Die Konzentration an Kupfer(I) wurde durch Differenzbildung (Gesamtkupfergehalt – Cu(II)-Konzentration) bestimmt. Das Auftreten von Kupfer(0) konnte bei den Reaktionsbedingungen ausgeschlossen werden.

4.5.1 Entwicklung einer Methode zur Bestimmung von Cu(II) mittels ESR-Festkörperspektroskopie

Aus den oben angeführten Gründen war es notwendig die Konzentration von Cu(II) mittels ESR-Festkörperspektroskopie zu bestimmen. In der Literatur wurden für die vorliegenden Bedingungen keine Verfahren gefunden. Um zu überprüfen ob die Spektroskopie in einem Bereich bis zu 5% $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1,9% Cu) einzusetzen ist, wurden zunächst einmal die Cu(II)-Signale von $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Quarzsand bei Raumtemperatur aufgenommen.

Dazu wurden Mischungen von Quarzsand und Kupfer(II)chlorid in Konzentrationen von 1 bis 6% $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ hergestellt und die ESR-Spektren bei Raumtemperatur in ESR-Glasröhrchen aufgenommen. Die Messungen zeigten, dass ein linearer Zusammenhang zwischen der ESR-Signalintensität und der Cu(II)-Konzentration besteht und eine Bestimmung von Cu(II) im Bereich von 0,1 bis 2 Prozent möglich ist. Anschließend wurde getestet, ob Cu(II) auch in Modellmischungen mit Aktivkohle, KCl und Quarzsand ESR-spektroskopisch bestimmt werden kann. Erste Tests verliefen positiv, so dass eine Eichkurve erstellt werden konnte. Die Mess- und Geräteparameter sind im Folgenden aufgeführt:

ESR Geräteparameter

ESR-Spektrometer: Bruker ESP-300-E Spektrometer

Field:

Center Field: 3.200 G
 Sweep Width: 1.200 G
 Auflösung: 1024 Punkte

Verstärker:

Receiver Gain: 20.000
 Phase: 0 deg
 Harmonic: 1
 Mod. Amplitude: 1,021 G
 Mod. Frequenz: 100 kHz

Signal Channel:

Conversion: 40.960 ms
 Time Const.: 1,280 ms
 Sweep Time: 41,943 s

Microwelle:

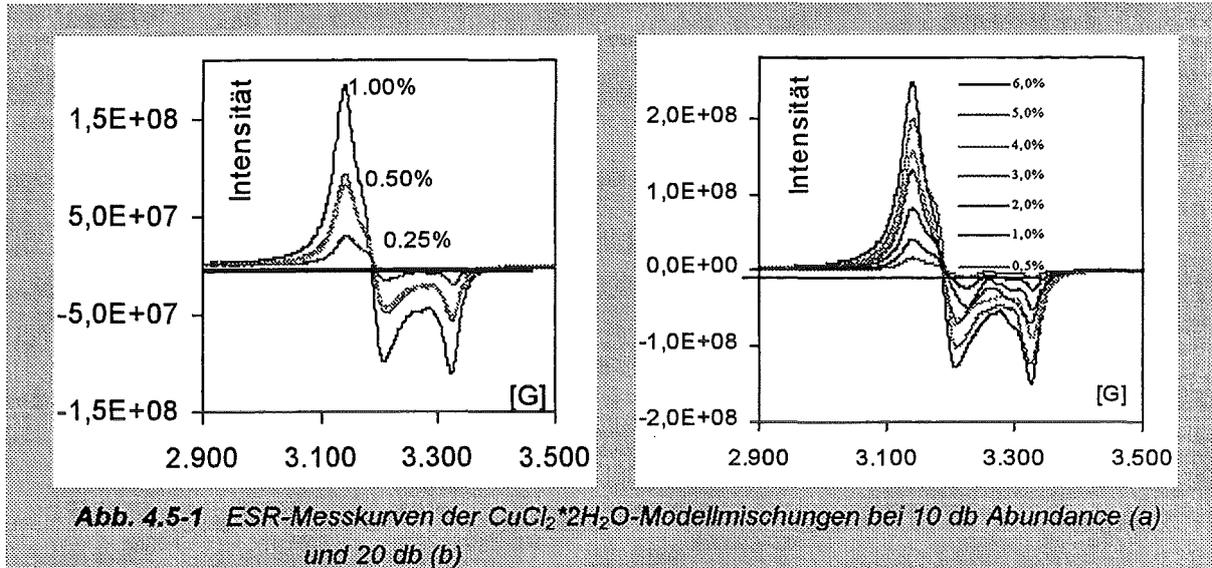
Frequenz: 10 GHz
 Power: 6.324555 mW

4.5.2 Erstellung einer Eichkurve zur Bestimmung des Cu(II)

Für $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Konzentrationen zwischen 0,25% und 6% wurde eine Eichkurve erstellt. Die Proben wurden wie die in den thermischen Experimenten verwendeten Modellmischungen (Kapitel 3.1) hergestellt und bestehen aus Quarzsand mit 8% Aktivkohle und 12% KCl. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur mit den in Kapitel 4.5.1 aufgeführten Parametern durchgeführt. Die einzelnen Mischungen sowie die Meßkurven sind in Tabelle 4.5-1 und Abbildung 4.5.1 gezeigt.

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [%]	Cu(II) [%]	C [%]	KCl [%]	Abundance [dB]
6,00	2,25	8	12	20
5,00	1,88	8	12	20
4,00	1,50	8	12	20
3,00	1,13	8	12	20
2,00	0,75	8	12	20
1,00	0,38	8	12	10
0,7500	0,28	8	12	10
0,5000	0,19	8	12	10
0,2500	0,09	8	12	10

Tab. 4.5-1 Mischungen zur Erstellung der ESR-Eichkurve



4.5.3 ESR-Spektroskopie thermisch behandelter Proben

Bei ersten Messungen an thermisch behandelten Proben konnte nur ein sehr schwaches ESR-Signal gemessen werden, welches dem Signal von ca. 0.1% $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ entspricht. Selbst bei einer Minute thermischer Behandlung bei 300°C wurde nur ein schwaches ESR-Signal festgestellt. Daraufhin wurden Messungen an verschiedenen Kupfersalzen durchgeführt. Hierbei zeigte sich, dass durch den Verlust des Kristallwassers das ESR-Signal abnahm. Proben von entwässertem Cu(II) chlorid zeigten nur ein schwaches ESR-Signal. Nach Wiederaufnahme des Kristallwassers wurde das ursprüngliche ESR-Signal gemessen.

Zur Messung ist somit eine Equilibrierung der Proben mit Wasserdampf unumgänglich. Dazu wurde eine Zeitkurve erstellt, aus der die vollständige Gleichgewichtseinstellung des Kristallwassers der Modellmischungen hervorgeht. Die im Trockenschrank getrockneten Proben wurde in einem mit Wasser befüllten Exsikkator unter Helium aufbewahrt. Über ein Wasserbad wurde das Wasserdepot im Exsikkator auf 25°C gehalten. Alle 15 Minuten wurde eine Probe entnommen und ESR-spektroskopisch vermessen. Der Intensitätsverlauf des ESR-Signals ist aus Abbildung 4.5-2 ersichtlich. Hieraus ergibt sich, dass bei einer 30 bis 40-minütigen Equilibrierung der Probe das ursprüngliche ESR-Signal erreicht wird. Danach fällt das ESR-Signal ab, da die Probe feucht wird und somit das polare Lösungsmittel Wasser das ESR-Signal abschwächt. Nach 120 Minuten konnte keine ESR-Messung mehr durchgeführt werden.

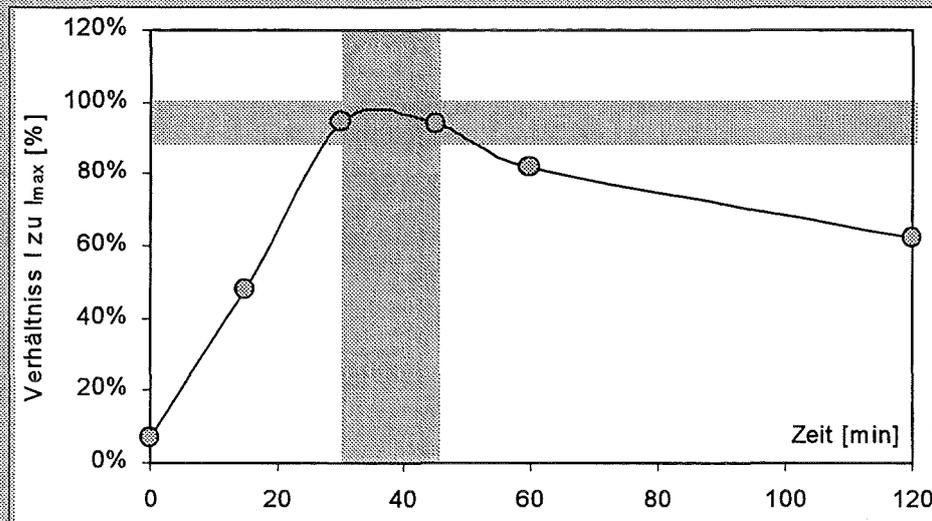


Abb. 4.5-2 Equilibrierung einer getrockneten Modellmischung; Verhältnis der gemessenen ESR-Intensität zur ESR-Intensität der unbehandelten Modellmischung

Mit dieser Methode war es möglich die Konzentration von Kupfer(II) in den Modellmischungen zu bestimmen. Mit Hilfe der RFA-Spektroskopie wurde der Gesamtgehalt an Kupfer bestimmt. Da unter den Versuchsbedingungen Kupfer (0) ausgeschlossen werden konnte, ist der Gehalt an Kupfer(I) durch die Differenz aus Gesamtgehalt (RFA) und Cu^{2+} (ESR) gegeben. Die RFA Analyse erfolgte mit einem RFA Spektrometer der Firma Siemens (SRS-303). Das Gerät ist mit Siemens-Standards in Glasmatrix geeicht. Die $k_{\alpha 1}$ und $k_{\beta 1}$ Linien wurden mit einem LIF-110 Kristall gemessen.

4.6 Fehler der Analysen

Die Fehler der gemessenen Substanzen (PCDD, PCDF, PCBz und PCPh) setzen sich aus dem Fehler der benutzten Standards (10%), den Aufbereitungsfehlern (Pipettieren der Standards ca. 5%) sowie den Fehlern der Flächenfaktoren der Chromatogramme (5 %) zusammen.

Für die PCPh muß ein höherer Aufbereitungsfehler angenommen werden (10%), da hier verfahrensbedingt nur Wiederfindungsraten der internen Standards von 20% bis 40% gegeben waren. Die Wiederfindungsraten bei den Dioxinen und Furanen (80% - 100%) und den Benzolen (55% - 75%) liegen in einem annehmbaren Bereich. Daraus ergibt sich nach Anwendung der Fehlerfortpflanzung ein statistischer Gesamtfehler von 15% (PCDD/PCDF und PCBz) bzw. von 20% für die PCPh. Hinzu kommen noch systematische Fehler wie die Nichtlinearität des Massenspektrometers über den gesamten Messbereich. Außerdem finden Verfälschungen der Flächenfaktoren bei sehr kleinen Flächen durch Fehler der Basislinienfestlegung statt. Diese Fehler liegen bei 10% und können bei sehr kleinen Werten bis zu 100% ansteigen. Der Gesamtfehler aus statistischen und systematischen Fehlern ist somit mit 20% (PCDD, PCDF und PCPh) bzw. 25% (PCPh) anzusetzen.

Bei der Bestimmung des Summenparameters AOX ist ein Fehler aufgrund von statistischen Schwankungen (Mehrfachbestimmung) und Gerätefehlern von insgesamt 10% anzusetzen. Die Fehler des Summenparameters TC liegen bei 1,5% (Mitteilung IMF, FZ Karlsruhe).

5 Ergebnisse und Diskussion

Um die Chlorierungsreaktion von Kohlepartikel und die Bildung von polychlorierten Dibenzodioxinen und -furanen (PCDD/PCDF) innerhalb der de-novo Synthese näher zu untersuchen, wurde eine Reihe von thermischen Experimente mit Modellmischungen und Flugaschen im Temperaturbereich zwischen 250°C und 350°C durchgeführt. Die thermische Behandlung erfolgte sowohl unter Inertgasatmosphäre (Helium oder Stickstoff), um die Chlorierungsreaktionen zu studieren, als auch unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre (synthetische Luft). Die Reaktionszeiten in den Experimenten lagen zwischen einer Minute und einer Stunde. Es wurden Experimente mit anorganischer Chlorquelle (CuCl_2/KCl) sowie mit organischer Chlorquelle (Tetrachlorkohlenstoff) durchgeführt (siehe Kapitel 3 und 4).

5.1 Chlorierung bei der de-novo Synthese mit anorganischem Chlor

Wie in der Einleitung erwähnt, war die Zielsetzung dieser Arbeit, die Übertragung des anorganischen Chlors mittels der katalytisch wirkenden Metallionen Kupfer(II) auf Kohlepartikel zu untersuchen. Dazu wurden Experimente mit einer Modellmischung unter Inertgasatmosphäre (Helium) durchgeführt, um somit eine Reoxidation des Kupfer(I) auszuschließen, so dass die Reaktion nach vollständiger Reduktion des Kupfer(II)chlorids zum Stillstand kommt. Hierbei wird angenommen, dass die Reaktionsgleichungen, wie sie von Nonhebel⁶⁸ für homogene katalytische Chlorierungen angegeben wurde, auch für die Chlorierung auf Flugasche gültig sind.¹³¹ Mit diesen Experimenten sollte die Stöchiometrie dieser Reaktion hinsichtlich des Verhältnisses zwischen gebildetem organischem Chlor und zu Kupfer(I)chlorid reduzierten Kupfer(II)chlorids untersucht werden.

Die Experimente wurde im Temperaturbereich zwischen 250°C und 350°C mit Modellmischungen aus Kupfer(II)chlorid (0,75% Cu), Aktivkohle (8%), Kaliumchlorid (12%) und Quarzsand durchgeführt. Die Aktivkohle wird als Modell für die Kohlepartikel der Flugasche verwendet. Mit dem Zusatz von KCl soll ein Überschuß von anorganischem Chlor sichergestellt werden. In den Experimenten stand neben der Bildung von PCDD/PCDF vor allem die Bildung von organischem Chlor (AOX und VOX) im Vordergrund.

Des Weiteren wurden die Experimente unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre (synthetische Luft) wiederholt. Es wurde die Bildung von PCDD/PCDF als auch von organischem Chlor untersucht.

5.1.1 Die Chlorierung des Kohlenstoffs bei der de-novo Synthese mit anorganischem Chlor unter Helium-Atmosphäre

In den Experimenten unter Helium sollte vor allem die bereits in Kapitel 2.2.4 postulierte Chlorierungsreaktion näher untersucht werden. Die Experimente wurden bei 250°C, 300°C und 350°C unter Helium durchgeführt. Durch die Abwesenheit von Sauerstoff wird eine Reoxidation des Kupfer(I) zum Kupfer(II) verhindert. Die Reaktion sollte somit nach vollständigem Verbrauch von Kupfer(I) zum Stillstand kommen. Zusätzlich sollte die Oxidation des Kohlenstoffs und somit auch die Bildung von chlorierten organischen Verbindungen (PCDD / PCDF) unterdrückt werden. Es wurde eine Modellmischung nach der in Kapitel 3.1.2 beschriebenen Methode hergestellt, die aus 2% $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,75% Cu), 12% KCl, 8% Kohlenstoff (Aktivkohle) sowie Quarzsand bestand. Die homogenisierte Mischung wurde in einem Heliumstrom (50 ml/min) thermisch behandelt. Die Reaktionszeiten waren 1,2,5,10,15,30 und 60 Minuten. Anschließend wurde die Probe sowie die Gasphase (Hexan/Toluol 8:2) auf folgende Parameter nach den in Kapitel 3 beschriebenen Methoden analysiert.

Festphase: PCDD/PCDF - AOX - Cu(II) - Cu(gesamt) - DSC - TOC

Waschflasche: VOX

Die RFA Analysen ergaben hierbei, daß der Gesamtgehalt an Kupfer in allen Experimenten konstant bei der Ausgangskonzentration von 0,75% Cu geblieben ist. Die Kupfer(I)-Konzentrationen ergeben sich somit aus der Differenz zwischen den in den ESR-Messungen ermittelten Kupfer(II)-Konzentrationen und der Ausgangskonzentration an Kupfer.

In den unter Helium thermisch behandelten Proben konnte keine Bildung von PCDD/PCDF festgestellt werden. Die Werte der Analyse mittels HRGC/HRMS lagen im Bereich der Blindwerte. In Tabelle 5.1-1a+b sind als Beispiel hierfür die Werte der PCDD/PCDF der Experimente bei 350°C aufgeführt.

Zeit [min]	0 Min	1 Min	2 Min	5 Min	10 Min	30 Min	60 Min
TetraCDD	0,62	0,13	0,02	0,04	0,02	0,04	0,06
PentaCDD	0,59	0,06	0,00	0,10	0,00	0,01	0,00
HexaCDD	0,46	0,03	0,03	0,00	0,00	0,02	0,05
HeptaCDD	0,74	0,02	0,02	0,05	0,01	0,09	0,17
OktaCDD	0,89	0,16	0,12	0,00	0,00	0,40	0,23
Summe	3,30	0,40	0,19	0,19	0,03	0,56	0,51

Tabelle 5.1-1a: Bildung von PCDD bei 350°C in Helium in ng/g Modellmischung

Zeit [min]	0 Min	1 Min	2 Min	5 Min	10 Min	30 Min	60 Min
TetraCDF	1,11	0,01	0,19	0,07	0,04	0,85	1,20
PentaCDF	0,57	0,01	0,28	0,09	0,02	0,31	1,04
HexaCDF	1,02	0,02	1,81	0,00	0,02	0,26	1,88
HeptaCDF	0,13	0,02	0,33	0,04	0,02	0,29	1,05
OktaCDF	0,57	0,31	0,21	0,00	0,07	0,99	1,37
Summe	3,40	0,37	2,82	0,20	0,17	2,70	6,54

Tabelle 5.1-1b: Bildung von PCDF bei 350°C in Helium in ng/g Modellmischung

Die Werte PCDD/PCDF der thermischen Experimente unter Helium (Inertgas) bei 250°C und 300°C sind im Anhang angegeben. Aufgrund der Abwesenheit von Sauerstoff und somit der fehlenden Oxidation des Kohlenstoffs (Aktivkohle) ist eine Bildung von PCDD/PCDF nicht zu erwarten.

Dies zeigt sich ebenfalls in der Konstanz der TOC Werte (gesamt organischer Kohlenstoff) aus Tabelle 5.1-2. Hierbei liegen die Werte im Bereich des Kohlenstoffgehaltes (Ausgangskonzentration) der erstellten Modellmischung (8% C; 667 mmol C/g).

Zeit [min]	0	1	2	5	10	30	60	Ø
TOC [mmol/g]	663	680	628	672	652	695	691	669

Tabelle 5.1-2: TOC-Werte der thermisch behandelten Proben bei 350°C [mmol C/g]

Somit findet kein Abbau (Oxidation zu Kohlendioxid oder Kohlenmonoxid) des Kohlenstoffs (Aktivkohle) statt.

Auch die Werte des flüchtigen organisch gebundenen Chlors (VOX) liegen im Bereich der Blindwerte (unter einem Wert von 1 µg Cl/g Modellmischung). In Tabelle 5.1-3 sind die Werte der höchsten Versuchstemperatur (350°C) aufgeführt.

Zeit [min]	0	1	2	5	10	15	30	60
VOX [µg Cl/g]	0,02	0,02	0,39	0,26	0,38	0,35	0,11	0,84

Tabelle 5.1-3: VOX Werte der Waschflasche (flüchtiges organisches Chlor) bei 350°C

Aus der Tatsache, dass sowohl die VOX-Werte als auch die Werte der PCDD/PCDF im Blindwert-Bereich liegen, lässt sich schließen, dass weder flüchtige (VOX) noch chlororganische Verbindungen im Bereich unter 350°C in Helium gebildet werden. Es findet vielmehr nur eine Chlorierung der Kohlepartikel unter Neubildung von Chlor-Kohlenstoff-Bindungen (de-novo Synthese) statt. Wie Abbildung 5.1-1 am Beispiel der Experimente bei 300°C unter Helium zeigt, läuft die Chlorierung des Kohlenstoffs, gegeben durch die AOX-Messungen, entsprechend der Reduktion des Kupfer(II).

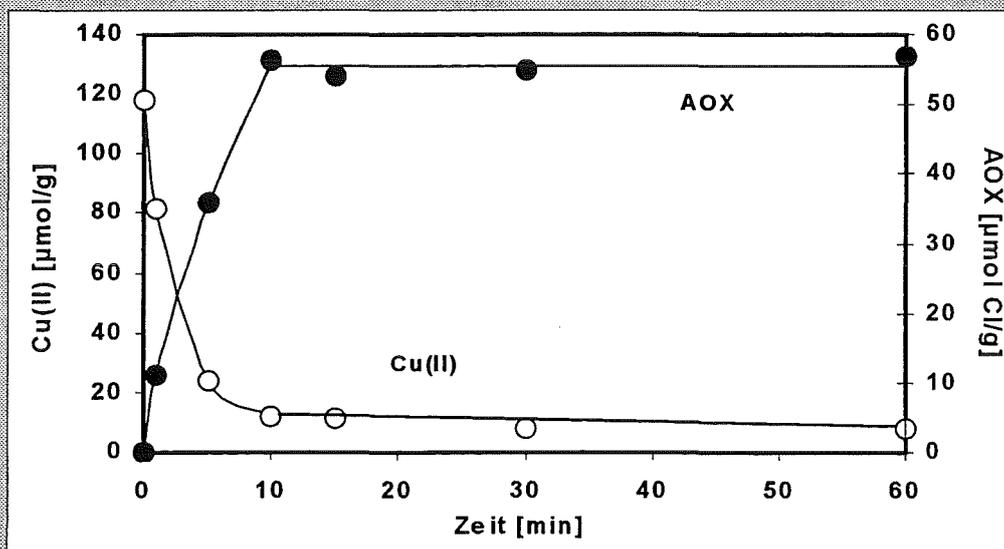


Abb. 5.1-1 Verlauf von AOX und Cu(II) bei thermischer Behandlung der Modellmischung bei 300°C in Helium

Nachdem bei einer Reaktionsdauer von ca. 10 Minuten das Kupfer(II)chlorid fast vollständig umgesetzt ist (zu etwa 95%), kommt auch die Bildung von organischem Chlor zu einem Stillstand. Hierbei wird ein Endwert von ca. 57 µmol Cl/g Modellmischung erreicht.

Die einzelnen Ergebnisse der Experimente bei 300°C (Cu(II) sowie AOX) sind in Tabelle 5.1-4 dargestellt. Die Werte für Kupfer(II) fallen von dem Anfangswert (0,75% Cu; 118 µmol/g) auf einen Endwert von 0,05% Kupfer(II) (8 µmol/g). Berechnet man die molaren (atomare) Verhältnisse zwischen dem gebildeten organischen Chlor (AOX) und dem umgesetzten Kupfer(II)chlorid, so ergibt sich nach einer Reaktionszeit von ca. 10 Minuten ein Wert von ca. 0,5, der auch bei 60 Minuten noch auf diesem Niveau stehen bleibt. Dies bedeutet, dass für die Bildung einer Chlor-Kohlenstoff-Bindung zwei Moleküle Kupfer(II)chlorid notwendig sind. In Tabelle 5.1-4 sind diese Berechnungen am Beispiel der Experimente bei 300°C aufgeführt.

Zeit [min]	Cu ^(II) Start	Cu ^(II) Ende	Cu ^(II) Reagiert		Organisches Chlor		Verhältnis org.Cl / Cu(II)reag.
	[%]	[%]	[%]	[µmol/g]	[µg/g]	[µmol/g]	
0	0,75	0,75	0,00	0	0	0	0,00
1	0,75	0,52	0,23	36	398	11	0,31
5	0,75	0,15	0,60	94	1270	36	0,38
10	0,75	0,08	0,68	106	1997	56	0,53
15	0,75	0,05	0,70	110	1916	54	0,49
30	0,75	0,05	0,70	110	1945	55	0,50
60	0,75	0,05	0,70	110	2017	57	0,52

Tab. 5.1-4 Berechnung des Verhältnisses umgesetztes Cu(II) zu gebildetem org. Cl in den thermischen Experimenten der Modellmischung bei 300°C in Helium

Betrachtet man alle Ergebnisse (250°C, 300°C und 350°C) so ergibt sich bei allen Temperaturen ein ähnlicher Verlauf des gebildeten organischen Chlors (Abbildung 5.1-2). Alle Kurven laufen nach einem starken Anstieg auf einen gemeinsamen Endwert von ca. 54 bis 57 µmol Cl/g Modellmischung zu. Sie unterscheiden sich lediglich in der Reaktionszeit, nach der dieser Endwert erreicht wird. Wie aus der Abbildung 5.1-2 ersichtlich, wird bei 350°C der Endwert bereits nach einer Reaktionszeit von ca. 5 Minuten erreicht. Dieser Endwert wird bei 300°C nach ca. 10 Minuten und bei 250°C erst nach ca. 30 bis 60 Minuten erreicht. In Abbildung 5.1-3 sind die entsprechenden Grafiken der Kupfer(II)-Konzentrationen aufgetragen, die nach der in Kapitel 4.5 beschriebenen Methode ESR-spektroskopisch bestimmt wurden. Bei 350°C erreicht die Kupfer(II)-Konzentration bereits nach 2 Minuten den Endwert von 0,05% Kupfer. Bei 300°C ist die Abnahme nach ca. 10 Minuten beendet und bei 250°C nach etwa 30 Minuten. Dies steht im Einklang mit den Verläufen der AOX-Kurven (Abbildung 5.1-2).

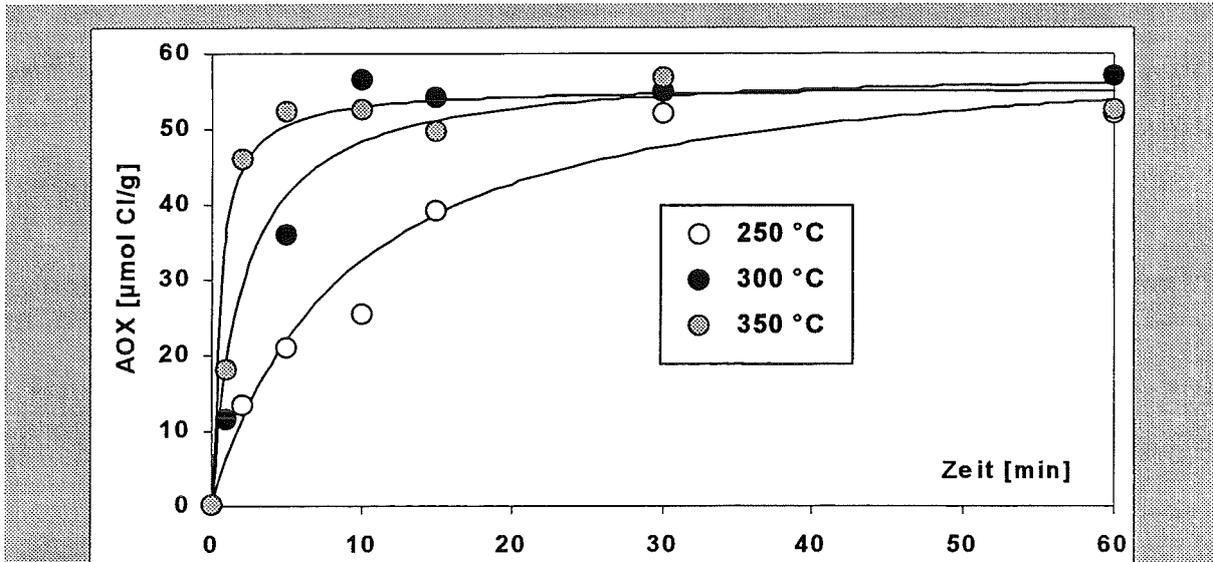


Abb. 5.1-2 Die AOX-Werte der Proben nach der thermischer Behandlung der Modellmischung bei 250°C, 300 und 350°C unter Helium in $\mu\text{mol Cl/g}$

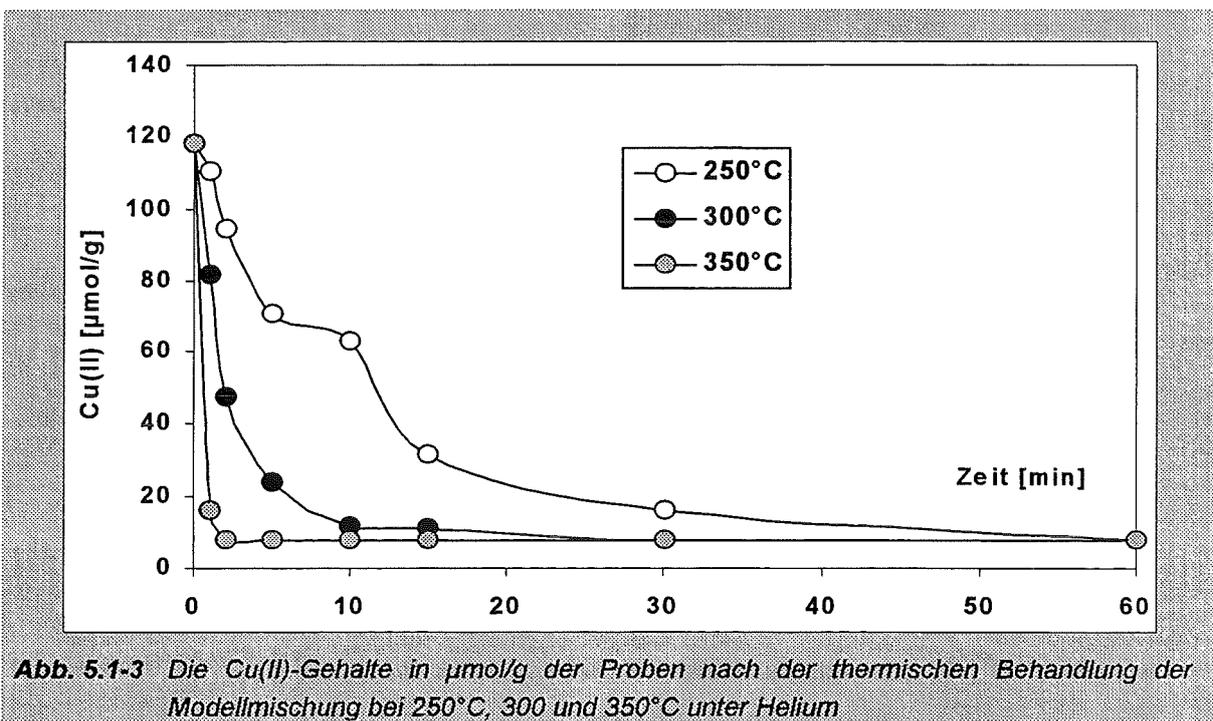


Abb. 5.1-3 Die Cu(II)-Gehalte in $\mu\text{mol/g}$ der Proben nach der thermischen Behandlung der Modellmischung bei 250°C, 300 und 350°C unter Helium

Die ESR-Messungen zeigen hierbei, dass die Kupfer(II)-Konzentrationen nie unter einen Wert von etwa 0,05% (8 $\mu\text{mol/g}$) abfallen. Selbst bei Behandlungszeiten von 2 und 4 h in Vorversuchen war stets ein Grundsignal des Cu(II)-Peaks von ca. 0,05% Cu festzustellen.

Zur Berechnung des bei allen Versuchen erreichten Endwertes wurden aus den Werten aller drei Temperaturen ein Mittelwert berechnet (Tabelle 5.1-5). Dazu

wurden nur die Zeiten in der Berechnung berücksichtigt, nach denen der Endwert erreicht wurde.

Zeit [min]	5	10	15	30	60
250°C - AOX [$\mu\text{mol Cl/g}$]	---	---	---	52	52
300°C - AOX [$\mu\text{mol Cl/g}$]	---	56	54	55	57
350°C - AOX [$\mu\text{mol Cl/g}$]	52	52	49	57	52

Mittelwert: $53 \pm 4 \mu\text{g Cl/g}$

Tab. 5.1-5 Die zur Berechnung des Mittelwertes für den Endwert der Chlorierung verwendeten Daten

Legt man diesen Mittelwert bei der Berechnung des Verhältnisses von gebildetem organischen Chlor und umgesetzten Cu(II) zugrunde, ergibt sich ein Verhältnis von:

Verhältnis Cu / Cl : $110 \mu\text{mol Cu} / 53 \mu\text{mol Cl} = 2,1$

Dies bestätigt, dass unter den gegebenen Bedingungen für die Bildung einer Chlor-Kohlenstoff-Bindung (organischen Chlor) zwei Moleküle CuCl_2 benötigt werden:



5.1.2 Die Bildung von organischem Chlor sowie von PCDD/PCDF unter synthetischer Luft

Um die Chlorierungsreaktion bei Anwesenheit von Sauerstoff zu untersuchen, wurden die Experimente aus dem vorherigen Kapitel unter synthetischer Luft wiederholt. Betrachtet man zunächst die Bildung von organischem Chlor, so ergeben sich nach 60 Minuten von der Temperatur abhängige Endwerte von $59 \mu\text{mol Cl/g}$ bei 250°C und $86 \mu\text{mol Cl/g}$ bei 350°C . Die Werte der AOX-Messungen sind in Tabelle 5.1-6 dargestellt. Ein konstanter Endwert, wie er in den Experimenten unter Helium gefunden wurde, ist hier nicht vorhanden. Aufgrund einer möglichen Reoxidation des Kupfer(I) zu den katalytisch wirksamen Kupfer(II)-Ionen kann vielmehr eine weitergehende Chlorierung stattfinden.

Zeit [min]	AOX		
	250°C [$\mu\text{mol Cl/g}$]	300°C [$\mu\text{mol Cl/g}$]	350°C [$\mu\text{mol Cl/g}$]
0	0	0	0
1	10	14	25
5	14	27	46
10	29	53	62
15	48	57	70
30	53	73	78
60	59	78	86

Tabelle 5.1-6: AOX Werte der thermischen Experimente unter synthetischer Luft

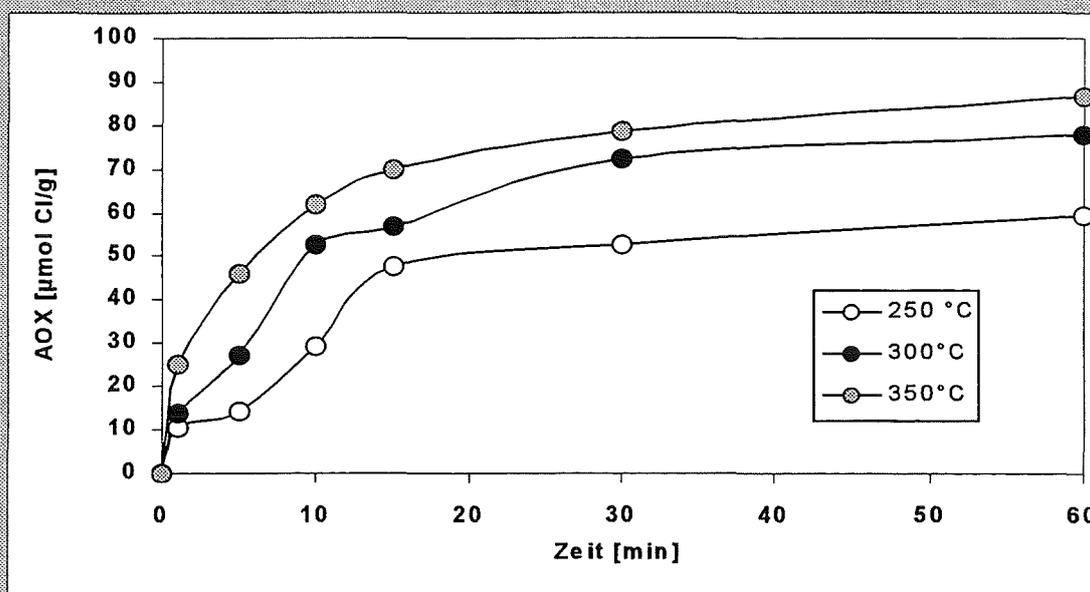


Abbildung 5.1-4: AOX-Werte der Experimente unter synthetischer Luft

Im Vergleich zu den Experimenten unter Inertgasatmosphäre (Helium) ist die Bildung von organischem Chlor (AOX) in synthetischer Luft auch nach 60 Minuten bei 250°C mit 59 $\mu\text{mol/g}$ Modellmischung nur unwesentlich höher als in den Experimenten unter Stickstoff (53 $\mu\text{mol/g}$). Dies zeigt, dass die Reoxidation des Kupfer(I) zum Kupfer(II) langsamer ist, als die Chlorierung des Kohlenstoffs. Auch bei 300°C und 350°C ist die Bildung nur um etwa 40 $\mu\text{mol Cl/g}$ höher als in den entsprechenden Experimenten unter Helium.

Die Tatsache, dass bei 350°C nur eine unwesentlich höhere Bildung erfolgt, als bei 300°C kann damit erklärt werden, dass die Bildung von PCDD/PCDF sowie der Oxidations-Hauptprodukte Kohlendioxid und Kohlenmonoxid bei 320°C bis 330°C ein Maximum besitzt. Somit fällt der Unterschied in der Reaktivität zwischen 300°C und 350°C kleiner aus, als zwischen 250°C und 300°C.

Betrachtet man die Bildung von PCDD und PCDF (Abbildung 5.1-5 und Anhang) so zeigt sich, dass die Bildung der polychlorierten Dibenzofurane gegenüber der Bildung von polychlorierten Dibenzodioxinen überwiegt. Dies entspricht den Bildungsmustern auf Flugaschen von Müllverbrennungsanlagen, in denen die Furane ebenfalls überwiegen.

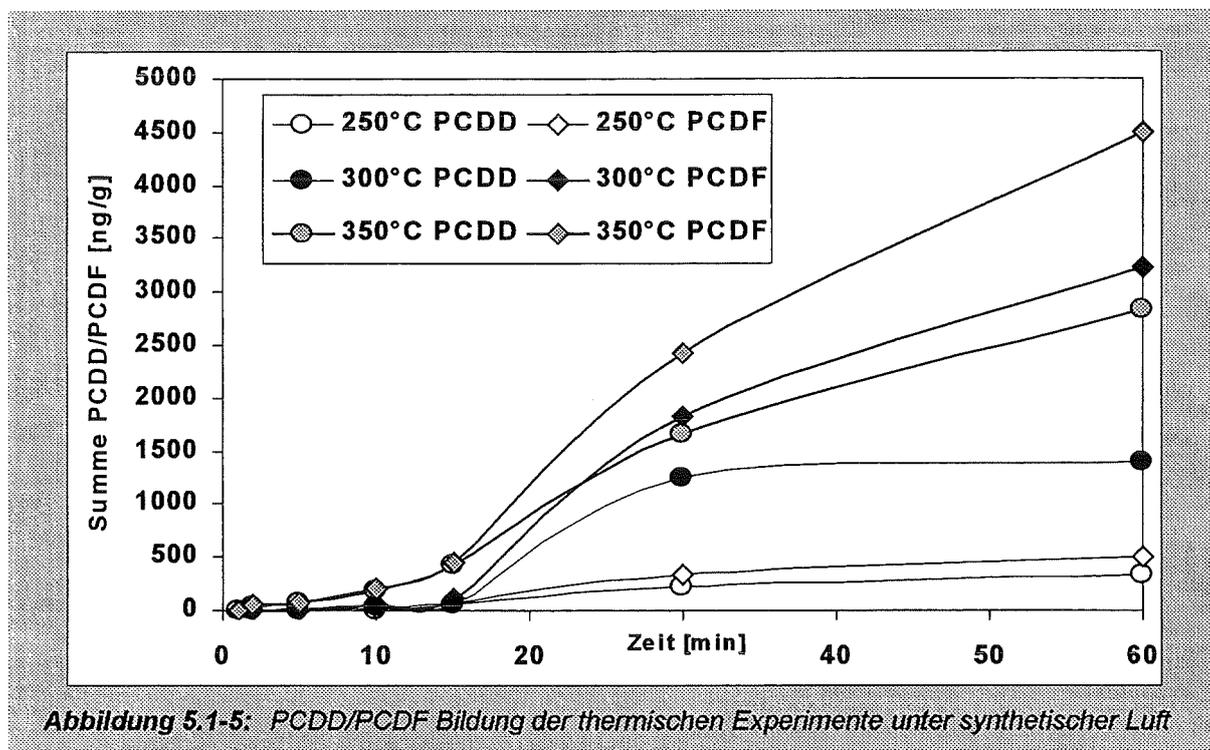


Abbildung 5.1-5: PCDD/PCDF Bildung der thermischen Experimente unter synthetischer Luft

Nur bei 250°C ist der höhere Anteil an PCDF gegenüber den PCDD nicht so stark ausgeprägt. Dies kann damit erklärt werden, dass im Gegensatz zu den Dibenzofuranen die Dibenzodioxine auch über Vorläuferverbindungen gebildet werden können (Kap. 2.2.2). Im Gegensatz dazu entstehen die Dibenzofurane fast ausschließlich nur über die de-novo Synthese.

Die Reaktionen der Vorläuferverbindungen laufen bereits bei tieferen Temperaturen (z.B. Phenolkondensation ab ca. 140°C) ab. Die de-novo Synthese dagegen benötigt höhere Temperaturen (ca. 200°C) und besitzt ihr Reaktionsmaximum bei 300°C bis 350°C. Dadurch gewinnt die Precursor-Reaktion in den Experimenten bei 250°C gegenüber der de-novo Synthese an Bedeutung, wodurch mehr polychlorierte

Dibenzodioxine gebildet werden. Die polychlorierten Dibenzofurane dagegen werden nicht über Precursor-Reaktionen gebildet. Aus diesem Grunde werden bei 250°C nahezu identische Mengen an PCDD und PCDF gebildet. Bei höheren Temperaturen überwiegt die de-novo Synthese womit wieder höhere Konzentrationen an PCDF gegenüber den PCDD vorhanden sind.

In Abbildung 5.1-6 sind die Chlorhomologenmuster aufgeführt. Hierbei sind die Konzentrationen der Chlorhomologen auf 100% der gebildeten PCDD bzw. PCDF normiert. Es ist ersichtlich, dass vor allem die höher chlorierten Homologe (hepta und octa) gebildet werden. Während bei 250°C und kurzen Reaktionszeiten (1 bis 5 Minuten) das Maximum vor allem bei den tetra- bis hepta-Chlorhomologen liegt, verschiebt sich das Maximum bei höheren Reaktionszeiten zu den octa-Chlorhomologen. Bei höheren Reaktionstemperaturen (300°C und 350°C) liegt das Maximum auch bei Kurzzeit-Reaktionen im Bereich der hochchlorierten Homologen, vor allem bei den octa-Chlordibenzodioxinen und -Furanen.

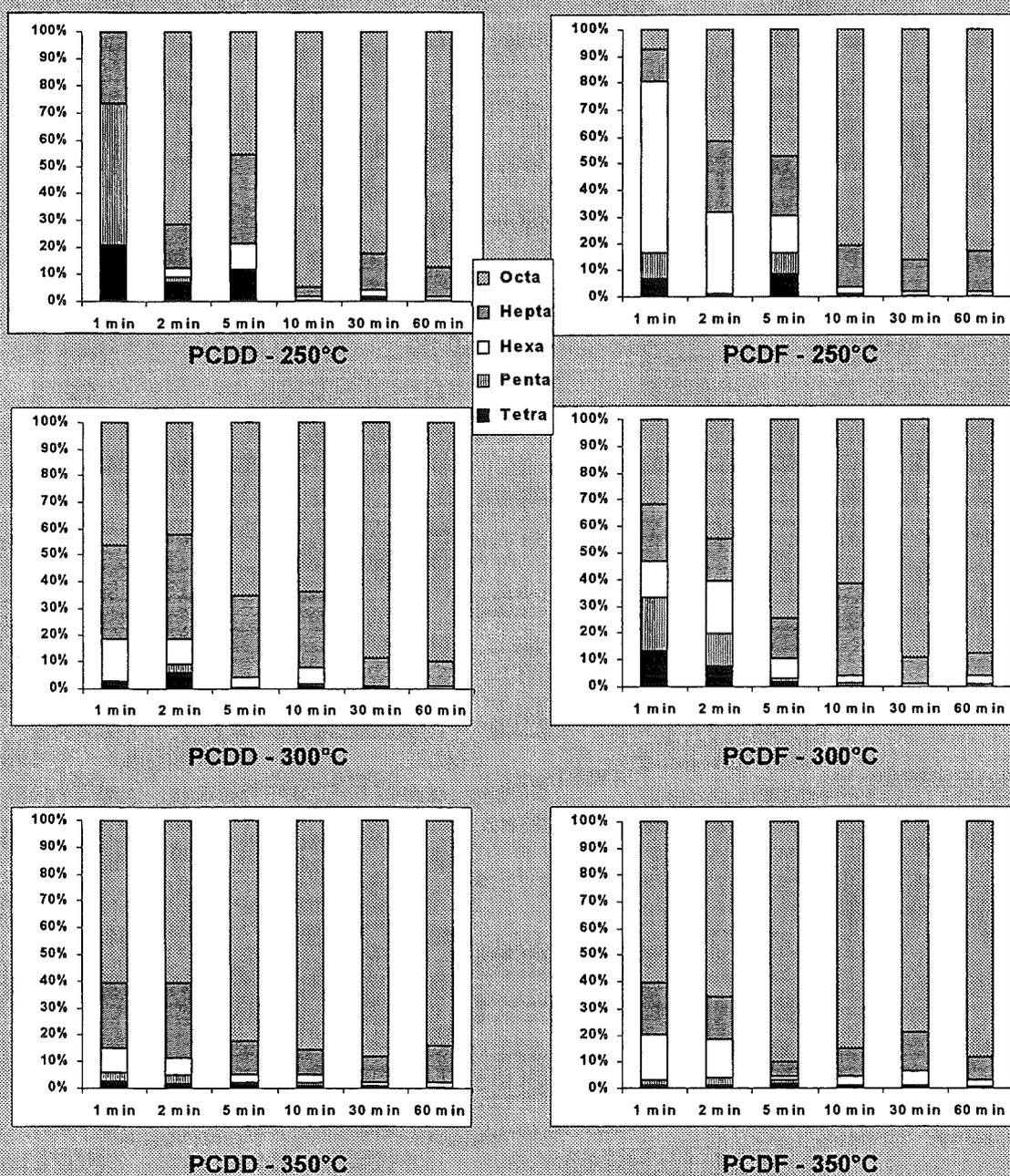


Abbildung 5.1-6: Homologenmuster der PCDD/PCDF unter synthetischer Luft (normiert auf 100%)

Betrachtet man den Abbau des Kohlenstoffs in der Modellmischung und die damit verbundene Bildung von CO / CO², so spiegelt sich hier der Verlauf der PCDD- / PCDF-Bildung wieder. Die Abnahme des Kohlenstoffgehaltes (Abbrand; Oxidation hauptsächlich zu CO₂, CO) ist in Abbildung 5.1-7 und Tabelle 5.1-7 dargestellt.

Zeit [min]	0	1	2	5	10	15	30	60
250°C	6,67	6,67	6,63	6,66	6,53	6,34	6,05	5,75
300°C	6,67	6,67	6,47	6,22	5,90	5,96	5,42	5,09
350°C	6,67	6,63	6,53	6,40	6,08	5,42	4,67	3,88

Tabelle 5.1-7: Abbau von Kohlenstoff in den Experimenten in synthetischer Luft [mmol C/g]

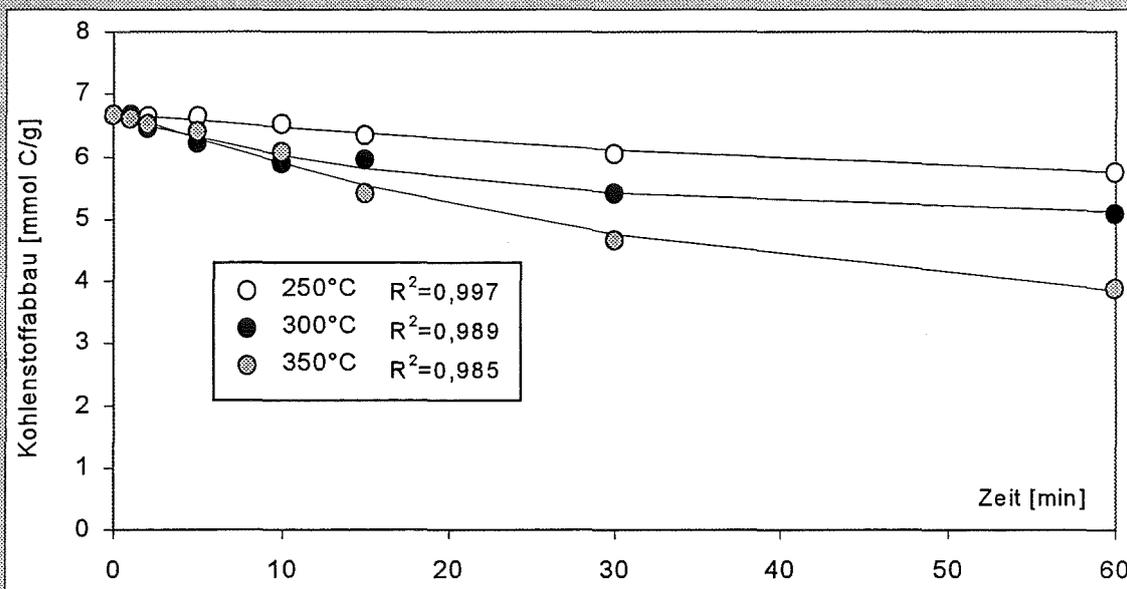


Abbildung 5.1-7: Abbau von Kohlenstoff in den Experimenten in synth. Luft [mmol C/g]

Nach etwa 30 Minuten findet eine Abschwächung des Abbaus von Kohlenstoff statt. Dies steht im Einklang mit der Bildung von PCDD und PCDF, die in den ersten 30 Minuten ebenfalls eine höhere Neubildung, gefolgt von einer abnehmenden Bildung, zeigen. Dies entspricht auch dem Verhalten von Flugaschen, die in den ersten 30 Minuten eine starke Neubildung an PCDD und PCDF aufweisen. Auf Flugaschen nimmt danach allerdings die Bildung von PCDD/PCDF leicht ab.^{71,83} Dies liegt daran, dass auf Flugaschen Dechlorierungsreaktionen zum Tragen kommen, die eine Abnahme von polychlorierten Dibenzodioxinen und Dibenzofuranen zur Folge haben.

In den Modellmischungen ist die Dechlorierung nicht signifikant, was sich auch in einer Verschiebung im Chlorhomologenmuster zugunsten höher chlorierter PCDD und PCDF zeigt (Abbildung 5.1-6).

In den ESR-Spektren der unter synthetischer Luft behandelten Proben wurde ein sehr schwaches Kupfer(II)-Signal entsprechend einem Kupfer(II)-Gehalt von 0,05% Kupfer beobachtet. Dies kann damit erklärt werden, dass die Reoxidation des Kupfer(II) in der de-novo Synthese im Vergleich zu den Kupfer(II)-reduzierenden Reaktionen langsam verläuft. Diese Kupfer(II)-reduzierenden Reaktionen sind Chlorierungsreaktionen sowie die Niedertemperaturoxidation des Kohlenstoffs. Diese Beobachtung wird dadurch unterstützt, dass in Modellmischungen mit Kupfer(I)chlorid ebenfalls nur ein schwaches Kupfer(II) Signal im ESR-Spektrum zu beobachten war, wenn die Proben in synthetischer Luft bei 350°C über einen Zeitraum von 30 und 60 Minuten behandelt wurden. Die ESR-Spektren der unbehandelten Kupfer(I)chlorid-Modellmischungen zeigen keinen Peak im Spektrum. In den thermisch behandelten Kupfer(I)-Proben zeigte sich dagegen ein schwaches Kupfer(II)-Signal (ca. 0,05% Cu).

Somit ist während der thermischen Behandlung die Cu(II)-Konzentration in diesen Proben sehr gering und entspricht nur ca. 5% der gesamten Kupferkonzentration. In den Modellmischungen liegen die Kupferionen nach wenigen Minuten der thermischen Behandlung zu 95% als Cu(I)-Spezies vor. Damit ist die Reoxidation des Kupfers die bestimmende Reaktion.

Betrachtet man das Verhältnis von in PCDD/PCDF eingebautem Chlor zu dem insgesamt gebildetem organischen Chlor (AOX), so ergibt sich ein nahezu linearer Zusammenhang. Der Einbau von Chlor in die PCDD/F steht in direktem Zusammenhang mit der Chlorierung der Kohlenstoffpartikel. Der Verlauf dieser Kurven ist in Abbildung 5.1-8 dargestellt.

Mit höherer Temperatur wird mehr Chlor in die Dioxine und Furane eingebaut, was auf eine verstärkte Chlorierung und Oxidation der Kohlenstoffpartikel hinweist.

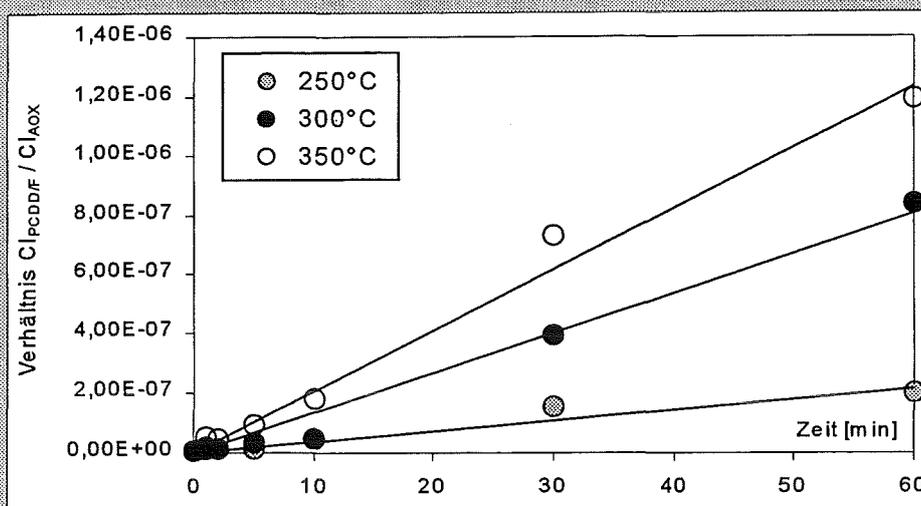


Abbildung 5.1-8: Verhältnis in PCDD/F eingebautes Chlor zu gebildetem organischem Chlor

Die Verschiebung dieses Verhältnisse zugunsten des in die PCDD und PCDF eingebauten Chlors mit zunehmender Reaktionszeit (linearer Anstieg), kann mit einer abnehmenden Chlorierungsreaktion (Vgl. Abbildung 5.1-4) begründet werden. Wie aus dieser Abbildung ersichtlich, erreicht die AOX-Konzentration nach 30 Minuten ein Plateau. Durch die ablaufende Oxidation werden PCDD/PCDF aus den Kohlepartikeln gebildet und somit organisches Chlor aus der Aktivkohle in die PCDD/PCDF überführt.

Im nächsten Abschnitt wird das Verhältnis zwischen den gebildeten polychlorierten Dibenzodioxinen und Dibenzofuranen und dem umgesetzten Kohlenstoff betrachtet (Abbildung 5.1-9).

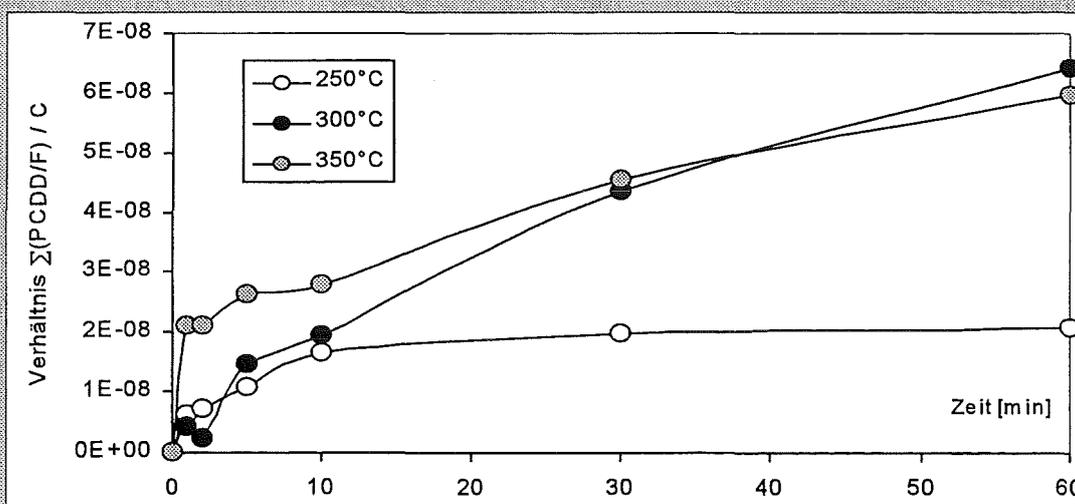


Abbildung 5.1-9: Verhältnis der gebildeten PCDD/PCDF zu abgebautem Kohlenstoff

Hierbei wird die Summe der gebildeten PCDD und PCDF (in mmol/g) im Verhältnis zu dem umgesetzten Kohlenstoff (in mmol/g) betrachtet. Dies erlaubt eine Aussage über die Niedertemperaturoxidation und die dabei gebildeten PCDD und PCDF. Wie aus Abbildung 5.1-9 ersichtlich, erreicht der Verlauf dieses Verhältnisses bei 250°C nach etwa 10 Minuten ein Plateau, da, wie aus Abb. 5.1-7 ersichtlich, der Kohlenstoffabbau quasi zu einem Stillstand kommt.

Die Kurven der thermischen Experimente bei 300°C und 350°C verlaufen nach einer Reaktionszeit von ca. 30 Minuten nahezu identisch. Dies ist damit zu erklären, dass durch die Temperaturerhöhung von 300°C auf 350°C die Bildung der PCDD/F im gleichen Masse ansteigt, wie auch der Kohlenstoffabbau ansteigt.

Zum Abschluß dieser Versuchsreihe wird die Bildung von polychlorierten Phenolen und Benzolen betrachtet. Die Quantifizierung erfolgte nach der in Kapitel 4.1.3-4 beschriebenen Methode. Die Ergebnisse der polychlorierten Phenole sind in Tabelle 5.1-11 und die der polychlorierten Benzole in Abbildung 5.1-10 aufgeführt.

Die Bildung polychlorierter Benzole (Abb. 5.1-10) verläuft ähnlich der Bildung der PCDD und PCDF sowie des Kohlenstoffabbrandes.

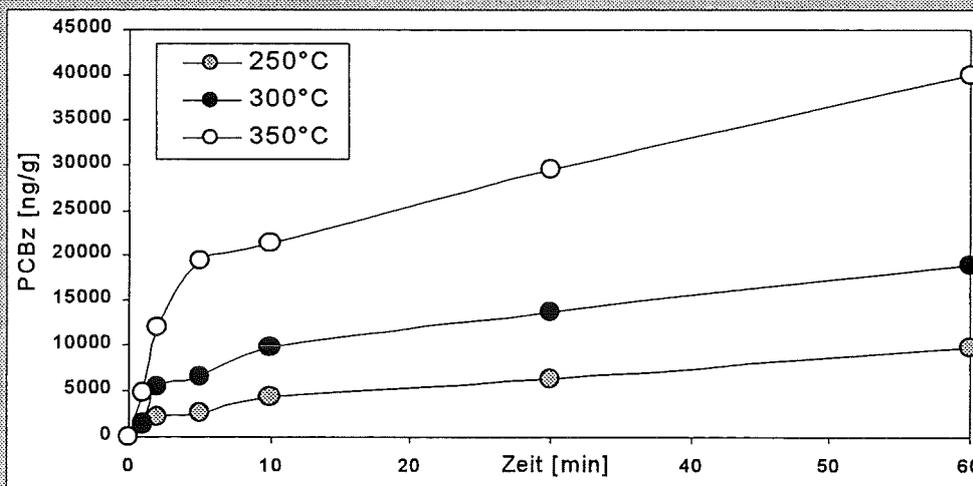


Abbildung 5.1-10: Bildung der polychlorierten Benzole [ng/g] in den thermischen Experimenten

Die Verhältnisse der gebildeten polychlorierten Benzole zu den PCDD und PCDF entspricht in der Größenordnung der Verteilung dieser Substanzen auf Flugaschen (Kap. 2.2).

Auch die polychlorierten Phenole (Di- bis Pentachlorphenol) zeigen eine Bildung wie sie bei den polychlorierten Dibenzodioxinen und Dibenzofuranen vorherrscht. Wie bei den polychlorierten Benzolen weisen auch die polychlorierten Phenolen ein sehr hohe Bildungsgeschwindigkeit in den ersten Minuten auf, die bei den polychlorierten Dibenzodioxinen und Dibenzofuranen nicht vorhanden ist (Abb. 5.1-11).

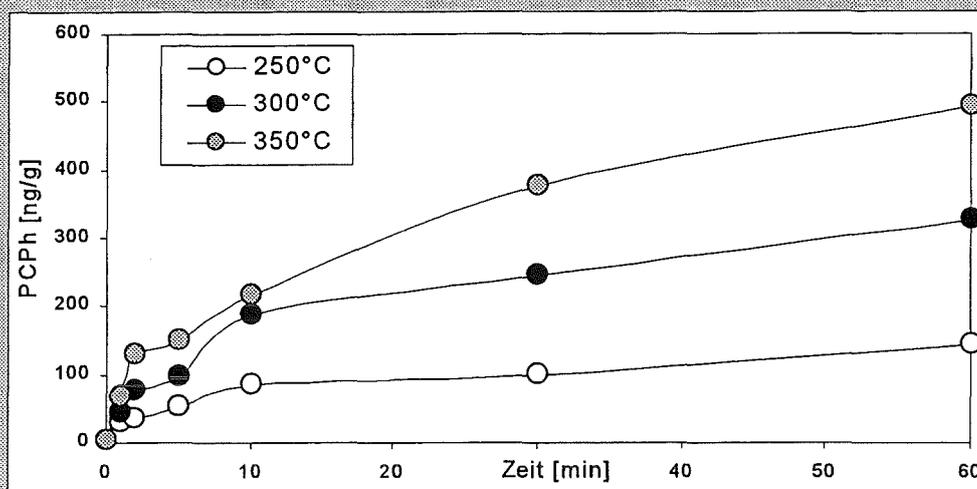


Abbildung 5.1-11: Bildung der polychlorierten Phenole [ng/g] in den thermischen Experimenten

Bei der Betrachtung der Chlorhomologenmuster der gebildeten polychlorierten Benzole und Phenole (Abbildung 5.1-12), ist zu erkennen, dass die starke Verschiebung zu hochchlorierten Chlorhomologen nicht vorhanden ist, wie sie bei den polychlorierten Dibenzodioxinen und Dibenzofuranen vorliegt (Abbildung 5.1-6). Dies ist mit den niedrigen Siedepunkten der polychlorierten Benzole und Phenole zu erklären. Während die PCDD und PCDF nahezu vollständig in der Festphase zurück gehalten werden, entweichen die polychlorierten Benzole und Phenole mit dem Gasstrom in die Waschflasche. Dadurch werden sie einer Reaktion auf der Modellmischung entzogen. Hierdurch wird einerseits eine weitere Chlorierung der niederchlorierten Benzole und Phenole verhindert, aber auch die Folgereaktion zu polychlorierten Dibenzodioxinen (Kondensation).

Auch erklärt der relativ steile Anstieg der polychlorierten Phenole während den ersten Minuten, dass die Bildung der PCDD und der PCDF in den thermischen Experimenten unter synthetischer Luft bei 250°C (Abb. 5.1-5) in derselben Größenordnung liegt und die PCDF-Bildung nicht die der PCDD übersteigt. Wie dort erwähnt, kann eine Kondensation bei tieferen Temperaturen ablaufen ($> 140^{\circ}\text{C}$) bei denen die de-novo Synthese noch nicht vorliegt. Durch diese Kondensation kann bei 250°C die Bildung der PCDD die der PCDF in der selben Höhe vorliegen, da die polychlorierten Dibenzofurane zu über 99% über die de-novo Synthese gebildet werden.

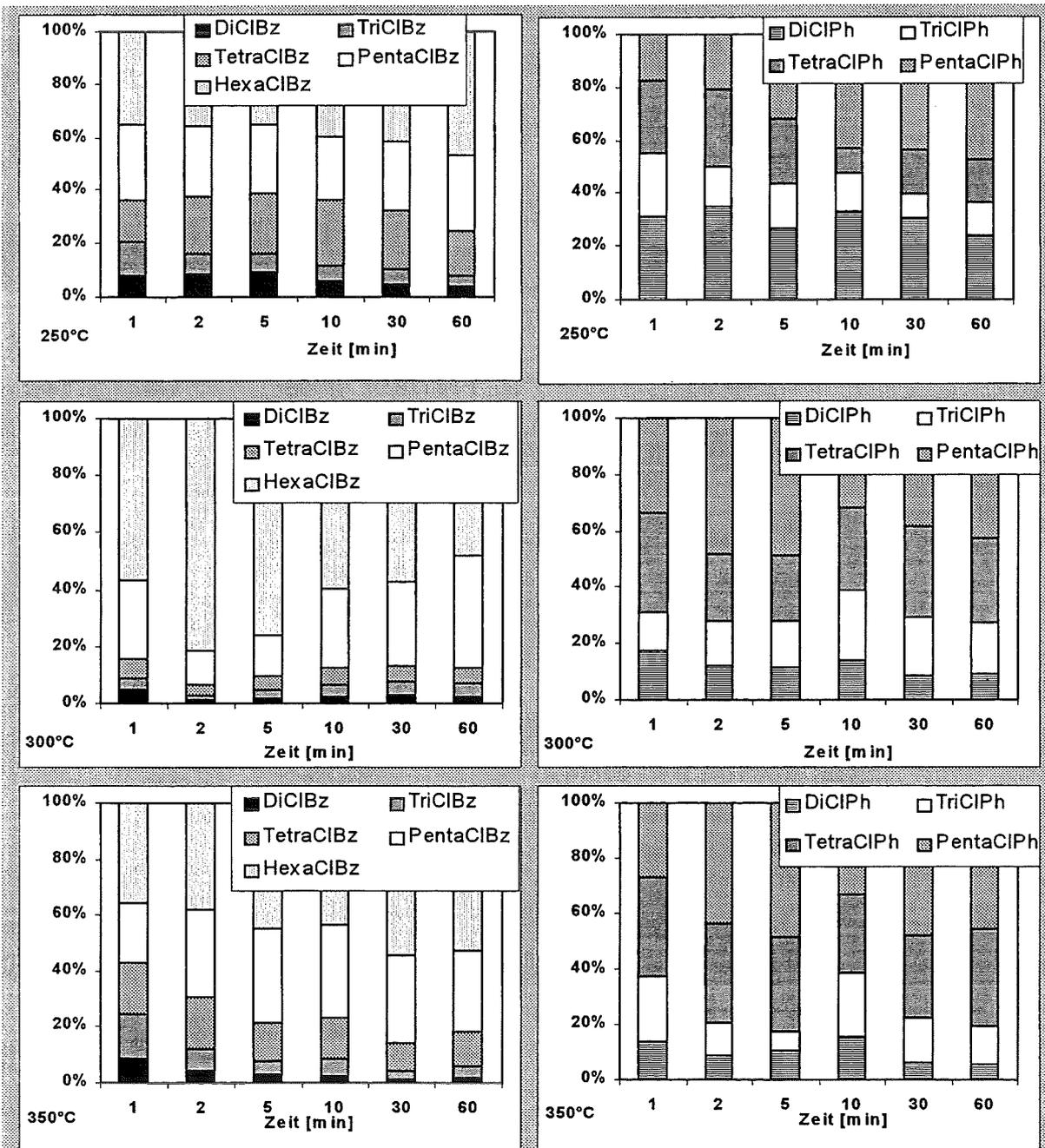


Abbildung 5.1-12: Chlorhomologenmuster der gebildeten polychlorierten Benzole und Phenole

5.1.3 Formale kinetische Auswertung

Die Verläufe der Summenparameter AOX und TOC wurde formal kinetisch ausgewertet. Die Zeitabhängigkeit kann formal durch eine exponentielle Funktion beschrieben werden.

Diese wurden empirisch mit exponentiellen Funktionen und jeweiligen End- bzw. Anfangskonzentrationen gefunden. Die verwendeten Funktionen sowie die Parameter sind im folgenden aufgeführt:

Funktion:	$y = y_E \cdot (1 - e^{-kt})$	AOX unter Helium:	$y_E = 53 \mu\text{mol Cl}$
		AOX unter synth. Luft:	$y_E = 59 \mu\text{mol Cl (250}^\circ\text{C)}$ $y_E = 78 \mu\text{mol Cl (300}^\circ\text{C)}$ $y_E = 86 \mu\text{mol Cl (350}^\circ\text{C)}$
Funktion:	$y = y_0 \cdot e^{-kt}$	TOC unter synth. Luft:	$y_0 = 6,67 \text{ mmol C}$
		Cu unter Helium:	$y_0 = 118 \mu\text{mol Cu}$

Es wurden die k-Werte (Geschwindigkeitskonstante) ermittelt und mittels eines Arrhenius-Plots gegen die reziproke Temperatur aufgetragen. Der Arrhenius-Plot ist in Abbildung 5.1-13 dargestellt.

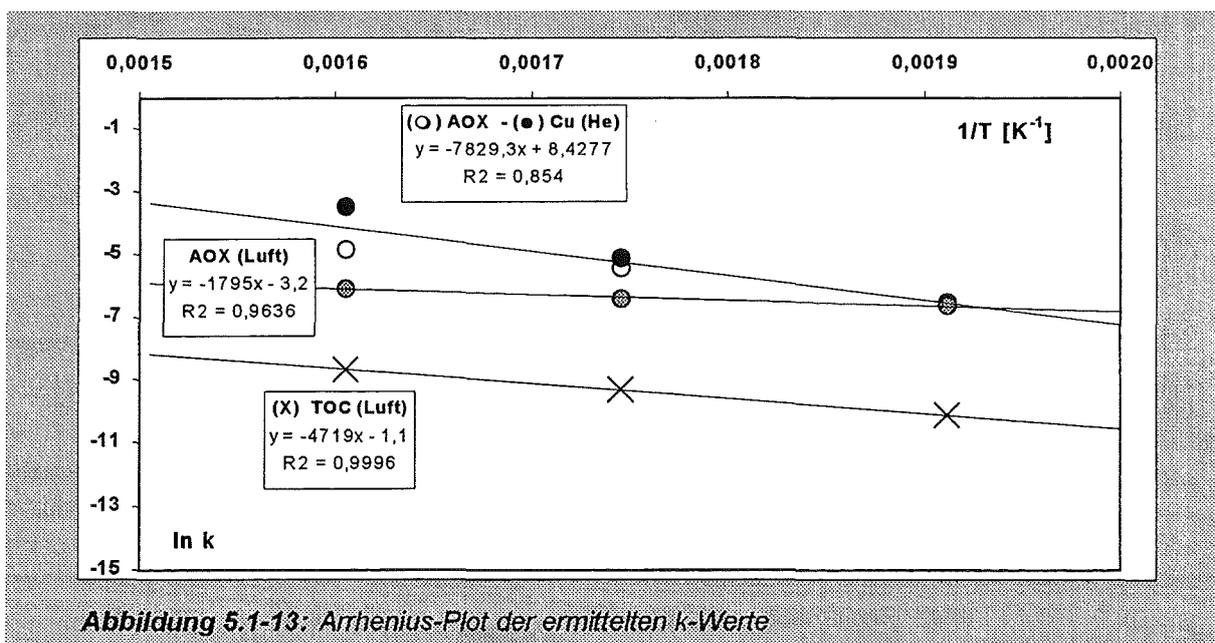


Abbildung 5.1-13: Arrhenius-Plot der ermittelten k-Werte

Mit Hilfe des Arrheniusdiagramms wurde über die Steigung eine formale Aktivierungsenergie ermittelt. Diese Werte sind im folgenden aufgeführt:

Formale kinetische Auswertung:

AOX (He):	$k(250^{\circ}\text{C}) = 0,0014 \text{ [s}^{-1}\text{]}$ $\pm 0,0002$	Cu^{II} (He):	$k(250^{\circ}\text{C}) = 0,0013 \text{ [s}^{-1}\text{]}$ $\pm 0,0001$
	$k(300^{\circ}\text{C}) = 0,0045 \text{ [s}^{-1}\text{]}$ $\pm 0,0007$		$k(300^{\circ}\text{C}) = 0,0063 \text{ [s}^{-1}\text{]}$ $\pm 0,0008$
	$k(350^{\circ}\text{C}) = 0,0081 \text{ [s}^{-1}\text{]}$ $\pm 0,0012$		$k(350^{\circ}\text{C}) = 0,0320 \text{ [s}^{-1}\text{]}$ $\pm 0,0063$

AOX (Luft):	$k(250^{\circ}\text{C}) = 0,0013 \text{ [s}^{-1}\text{]}$ $\pm 0,0002$	TOC (Luft):	$k(250^{\circ}\text{C}) = 0,00004 \text{ [s}^{-1}\text{]}$ $\pm 0,00001$
	$k(300^{\circ}\text{C}) = 0,0016 \text{ [s}^{-1}\text{]}$ $\pm 0,0001$		$k(300^{\circ}\text{C}) = 0,00009 \text{ [s}^{-1}\text{]}$ $\pm 0,00001$
	$k(350^{\circ}\text{C}) = 0,0023 \text{ [s}^{-1}\text{]}$ $\pm 0,0003$		$k(350^{\circ}\text{C}) = 0,00017 \text{ [s}^{-1}\text{]}$ $\pm 0,00001$

mit: $\ln k = \ln A - E_a/RT$

Chlorierungsreaktion in Helium (AOX und Cu ^{II})	$E_A = 65 \text{ kJ/mol}$
Chlorierungsreaktion in synth. Luft (AOX)	$E_A = 15 \text{ kJ/mol}$
Kohlenstoffabbau (TOC)	$E_A = 39 \text{ kJ/mol}$

Da vor allem die Chlorierungsreaktion in der Literatur noch nicht näher untersucht wurde, sind für die kinetischen Daten keine Vergleiche vorhanden. Für den Kohlenstoffabbau sind k-Werte in Flugasche oder behandelten Aktivkohlen bekannt. Eichberger⁷³ fand in einem System mit chlorierter Aktivkohle (4,8% Cl) und Kupfer(II)-acetat einen k-Wert von $0,009 \text{ s}^{-1}$ bei 350°C und $0,00003 \text{ s}^{-1}$ für unbehandelte Aktivkohle. Der ermittelte k-Wert für den Kohlenstoffabbau (TOC) von $0,00017 \text{ s}^{-1}$ bei 350°C unter synthetischer Luft liegt somit in der Größenordnung der von Eichberger ermittelten Werte. Über ein vergleichbares System wurde in der Literatur nicht berichtet.

5.1.4 DSC-Untersuchungen an den thermisch behandelten Proben

In früheren Arbeiten wurde gezeigt, dass über DSC-Messungen Informationen über das Reaktionspotential von Feststoffproben zu erfahren sind.^{71,62} So konnte ein Zusammenhang der im DSC-Experiment ermittelten Reaktionsenthalpie und dem Kohlenstoffgehalt aufgezeigt werden. Aus diesem Grund wurden die Proben mittels dynamischer Differenz-Kalorimetrie (DSC – Differential Scanning Calorimetrie) unter Stickstoff sowie unter Sauerstoff nach der in Kapitel 4.4 beschriebenen Methode untersucht. Aus Kostengründen wurden die DSC Messungen in Inertgasatmosphäre nicht unter Helium, wie in den thermischen Experimenten, sondern unter Stickstoff durchgeführt.

5.1.4.1 Thermische Experimente unter Helium – DSC-Messungen unter Stickstoff

Die Proben aus den Versuchen unter Inertgasatmosphäre (Helium) aus Kapitel 5.1.1 zeigten in den DSC-Messungen unter Stickstoff kein Peak im Bereich von 100-550°C. In diesen Modellmischungen finden in Stickstoffatmosphäre keine messbaren endothermen oder exothermen Reaktionen statt. Als Beispiel hierfür ist in Abbildung 5.1-14 die DSC-Kurve der unbehandelten Modellmischung und in Abbildung 5.1-15 die Kurve der bei 350°C mit einer Reaktionszeit von 60 Minuten behandelten Probe dargestellt.

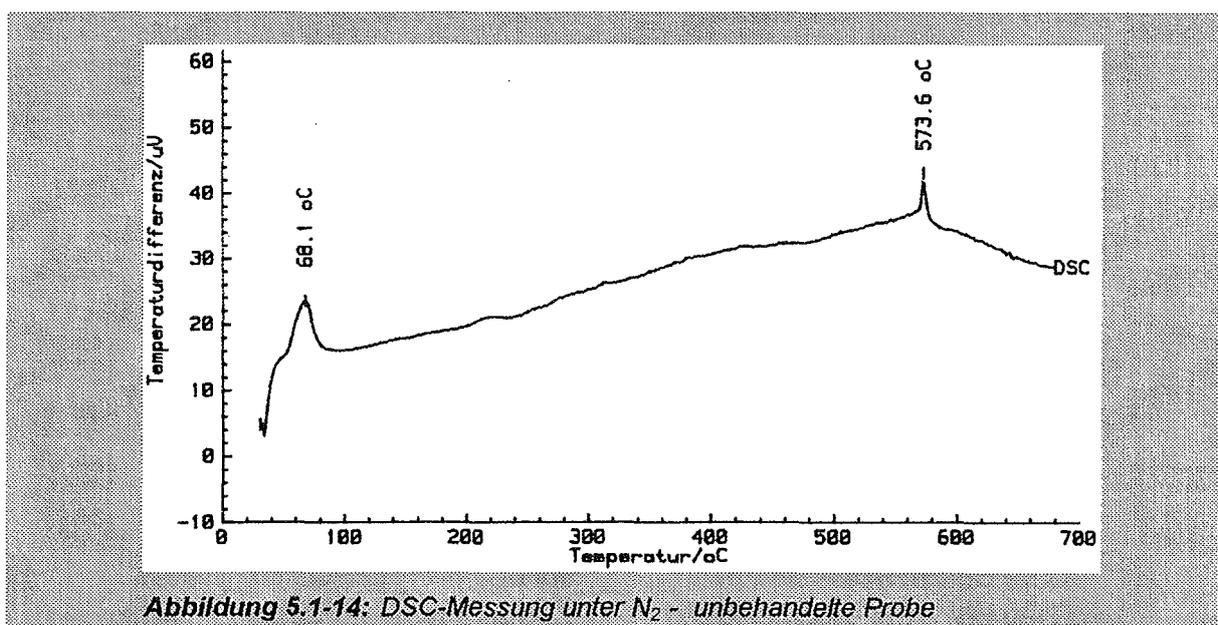
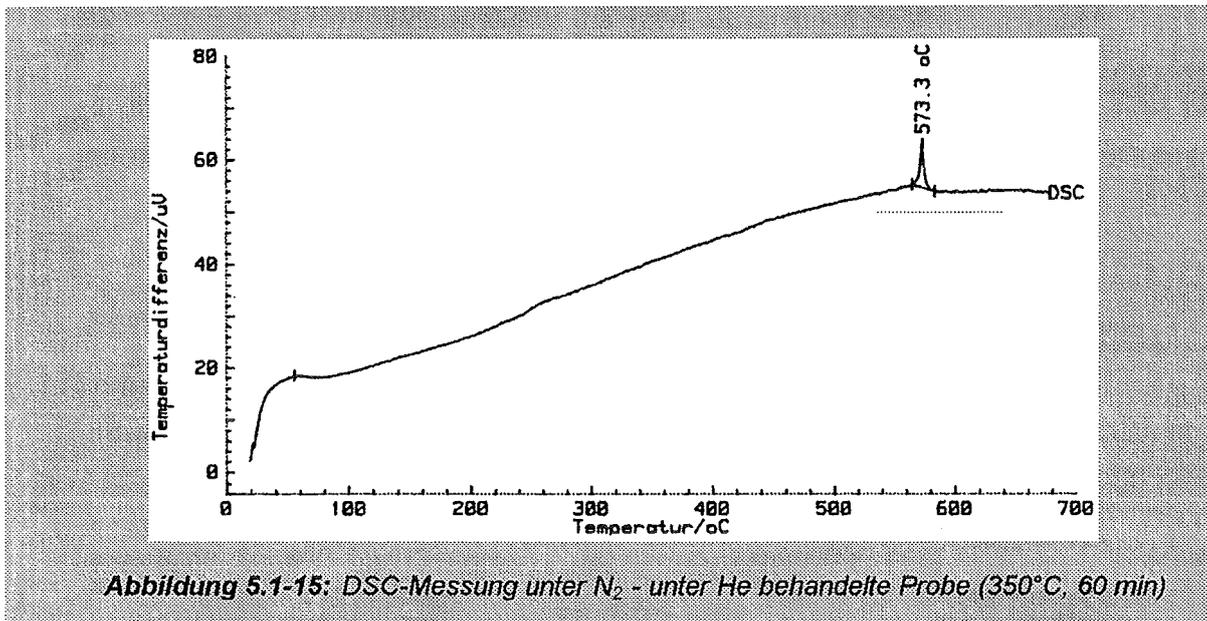


Abbildung 5.1-14: DSC-Messung unter N_2 - unbehandelte Probe



In der unbehandelten Probe (Abbildung 5.1-14) ist außer den endothermen Signalen bei 68°C und bei 573°C kein Peak zu erkennen. Hierbei ist die endotherme Reaktion im Bereich von 68°C dem Verlust des Kristallwassers ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$) zuzuordnen. In den behandelten Proben fehlt dieser Peak, da das komplette Kristallwasser während der Aufheizperiode bereits nach wenigen Sekunden abgedampft ist. Das endotherme Signal bei ca. 573°C ist in allen Experimenten vorhanden. Dieses Signal ist von Schleihauf bereits auf Flugaschen beobachtet worden, und wurde einer physikalischen Umwandlung der Matrix zugeordnet.⁸³ Da dieser endotherme Peak außerhalb des untersuchten Bereiches lag (250-350°C), wurden keine weiteren DSC-Experimente zur genaueren Aufklärung dieses Peaks durchgeführt.

Aus den Messungen unter Stickstoff geht hervor, daß die Chlorierungsreaktion in den DSC-Messungen nicht sichtbar ist: es ist unter Stickstoff im Bereich von 100-550°C kein Signal zu beobachten, obwohl wie die AOX-Messwerte zeigen, eine Chlorierung stattfindet (vgl. Kapitel 5.1.1).

5.1.4.2 Thermische Experimente unter Helium – DSC-Messungen unter synthetischer Luft

Werden die unter Heliumatmosphäre behandelten Proben im DSC-Experiment unter synthetischer Luft gemessen, so erhält man ein exothermes Signal. Dieses exotherme Signal liegt in allen unbehandelten und thermisch unter Stickstoff vorbehandelten Proben bei $351^\circ C \pm 10^\circ C$. Als Beispiel hierfür ist in Abbildung 5.1-16 die DSC-Kurve der bei 300°C (30 Minuten) behandelten Probe aufgeführt. Die

anderen Proben zeigen dasselbe Verhalten. Die Signale weisen eine durchschnittliche Reaktionsenthalpie von -2080 J/g auf. Die Peaktemperaturen sowie die Reaktionsenthalpien sind in Tabelle 5.1-8 aufgeführt.

Reaktionszeit [min]	1	2	5	10	30	60	Mittelwert
Peaktemperatur	342	358	358	349	346	354	351
Reaktionsenthalpie [J/g]	2210	1980	2030	2170	1940	2120	2075
Reaktionsenthalpie [kJ/mol C]	331	297	304	325	291	318	311

Tabelle 5.1-8: Reaktionsenthalpien und Peaktemperaturen der DSC-Messung unter synth. Luft - behandelte Probe (He, 300°C)

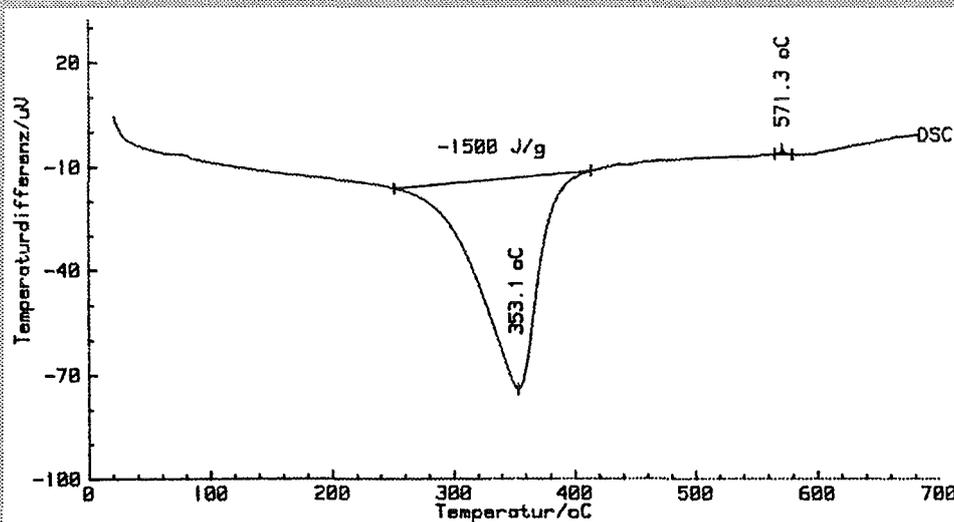
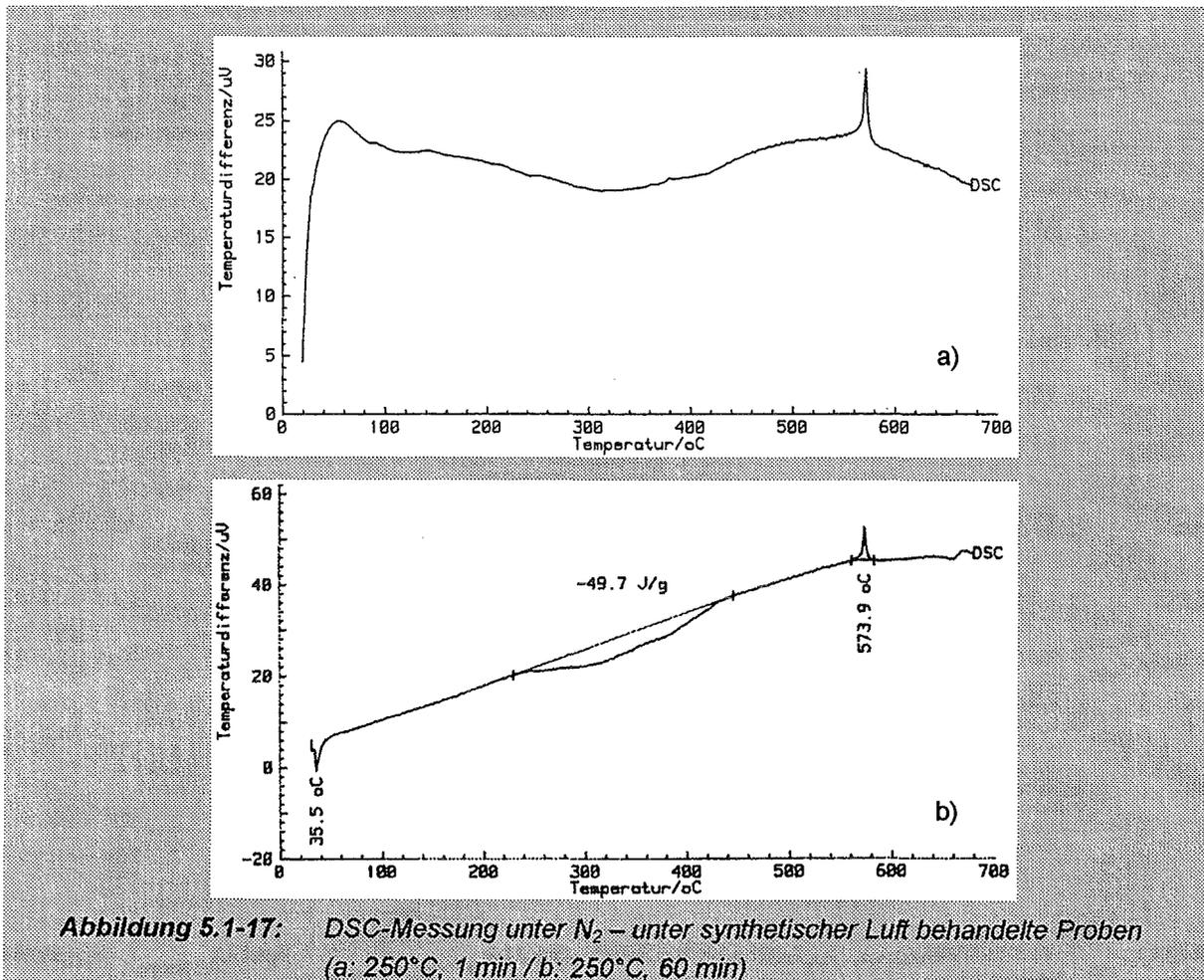


Abbildung 5.1-16: DSC-Messung unter synth. Luft – unter He behandelte Probe (300°C , 30 min)

Diese exotherme Reaktion ist dem Abbau von Kohlenstoff zuzuordnen. Schwarz konnte bereits einen Zusammenhang zwischen der Reaktionsenthalpie und dem Kohlenstoffgehalt aufzeigen. Hierbei blieb das Verhältnis zwischen der im DSC-Experiment ermittelten Reaktionsenthalpie und dem Kohlenstoffgehalt konstant. Bezogen auf den Kohlenstoffgehalt ergibt sich somit eine Reaktionsenthalpie von $-311 \text{ kJ/mol Kohlenstoff}$ (Tab. 5.1-8).

5.1.4.3 Thermische Experimente unter synthetischer Luft – DSC-Messungen unter Stickstoff

In den DSC-Messungen unter Stickstoff an den unter synthetischer Luft behandelten Modellmischungen zeigt sich ein etwas anderes Verhalten als in den unter Helium behandelten Proben. Hier kann man in den Experimenten bei 250°C ein schwach ausgeprägtes und sehr breites exothermes Signal erkennen. Aufgrund der großen Signalbreite sowie der schwachen Signalintensität ist kein signifikanter Unterschied in Abhängigkeit der Reaktionszeit zu erkennen. Als Beispiel hierfür ist in Abbildung 5.1-17 das DSC-Signal der bei 250°C behandelten Probe (1 und 60 Minuten) dargestellt.



In den Experimenten bei 300°C ist dieses Signal etwas deutlicher ausgeprägt. Die schwach exotherme Reaktion zwischen 250 und 350°C kann durch Überlagerung zweier Signale interpretiert werden (bei ca. 280-290°C sowie bei ca. 340-350°C).

Dabei verschiebt sich mit der Reaktionszeit die Intensität des Signals bei 290°C zu höheren Temperaturen auf ca. 340°C (Abbildung 5.1-18).

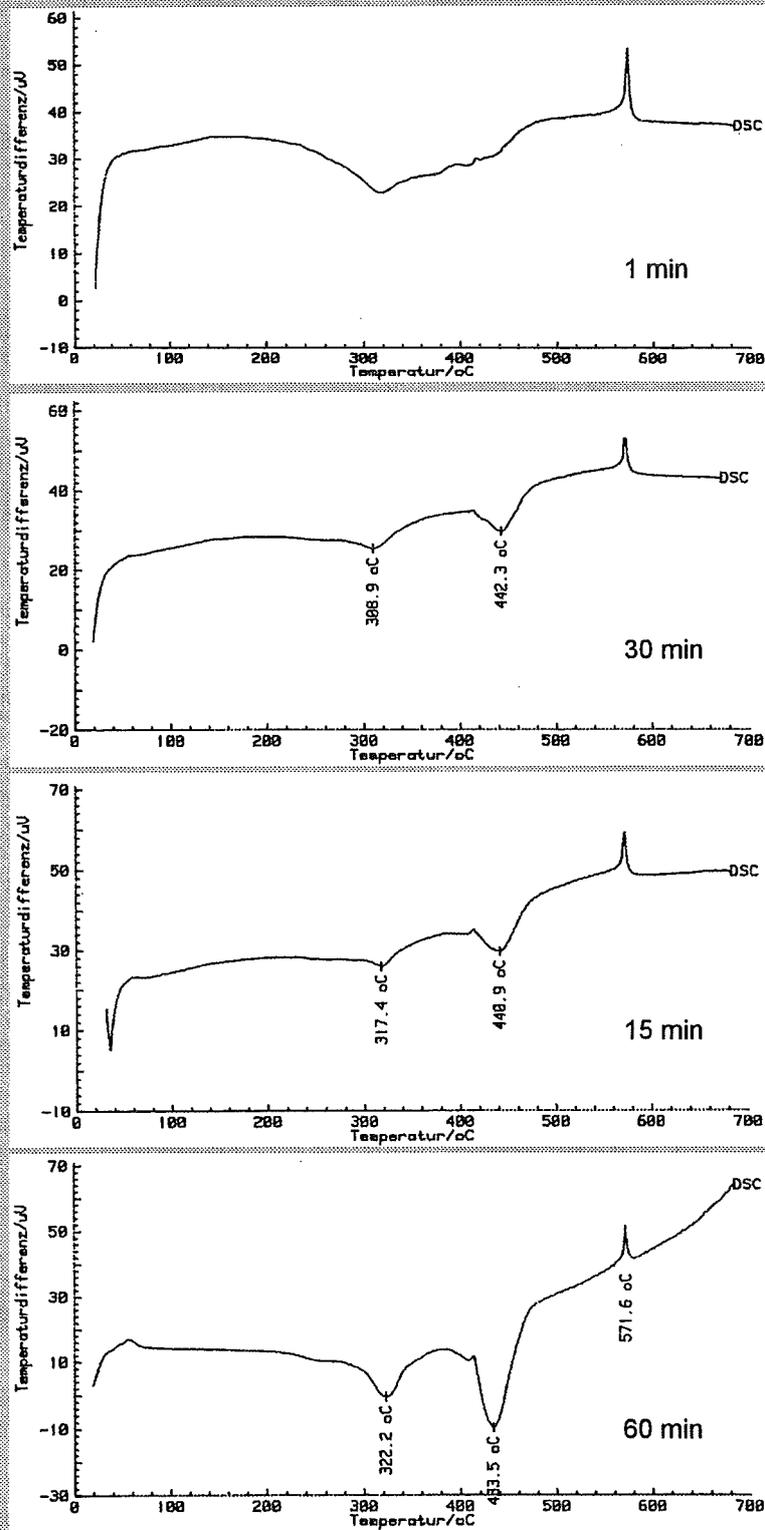


Abbildung 5.1-18: DSC-Messung unter N_2 – unter synthetischer Luft behandelte Proben (300°C, 1-60 min).

Dieses Verhalten zeigt sich noch deutlicher in den bei 350°C unter synthetischer Luft behandelten Modellmischungen. Hierbei sind im zeitlichen Verlauf zunächst ein Signal im Bereich 300-320°C und ein schwächeres Signal im Bereich 430-440°C zu erkennen (Abbildung 5.1.19a+b). Bei längeren Reaktionszeiten wird die Intensität des Signals bei 300-320°C schwächer, während die Intensität des Peaks bei 440°C zunimmt. Zudem sind die Signale deutlich stärker ausgeprägt als in den bei 250°C und 300°C behandelten Proben.

Die beiden Signale können hierbei auf Restreaktionen von chemisorbierten Sauerstoff oder auf Reaktionen von reaktiven, sauerstoffhaltigen Kupferspezies erklärt werden. Als mögliche Spezies kommen hierbei Kupferoxychloride und Kupfer(II)oxide in Frage. Die relativ schwache Intensität der Signale kann mit einer sehr geringen Konzentration dieser möglichen sauerstoffhaltigen Kupfer(II)spezies erklärt werden. Dass die Konzentration an Kupfer(II)-Ionen auch während der thermischen Behandlung unter synthetischer Luft sehr gering ist, wurde bereits in Kapitel 5.1.3 diskutiert und konnte mittels ESR-Messungen aufgezeigt werden.

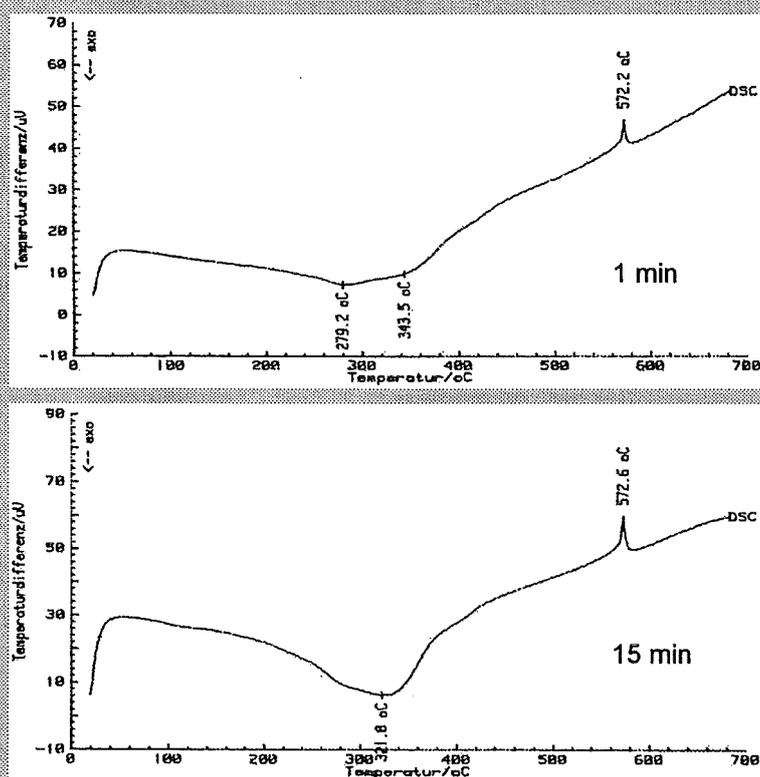


Abbildung 5.1-19a: DSC-Messung unter N_2 - unter synthetischer Luft behandelte Probe (300°C, 1 und 15 min)

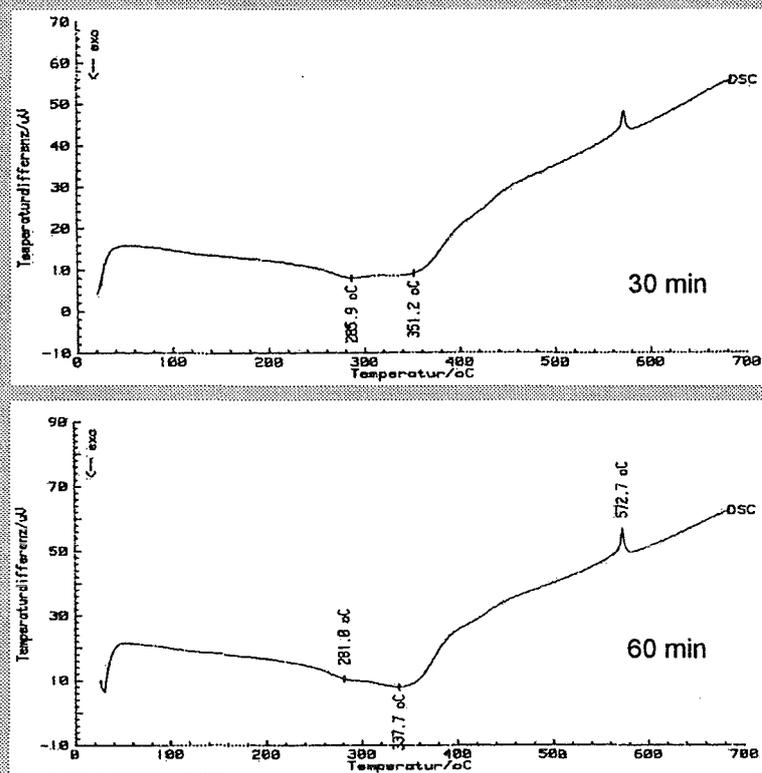


Abbildung 5.1-19b: DSC-Messung unter N_2 - unter synthetischer Luft behandelte Probe (300°C, 30 und 60 min)

5.1.4.4 Thermische Experimente unter synthetischer Luft – DSC Messungen unter synth. Luft

Die DSC-Messungen unter synthetischer Luft der thermischen Experimenten unter synthetischer Luft zeigen bei 250°C und 300°C jeweils nur ein DSC-Signal bei 350 bis 360°. In Abbildung 5.1-20 ist als Beispiel die DSC-Kurve der Experimente bei 300°C und 30-minütiger Reaktionszeit aufgeführt.

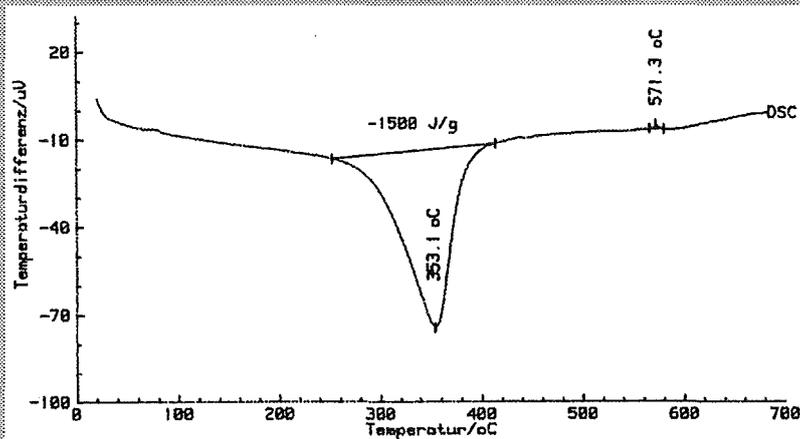


Abbildung 5.1-20: DSC-Messung unter synthetischer Luft - unter synthetischer Luft behandelte Probe (300°C, 30 min)

In den bei 350°C in synthetischer Luft behandelten Proben ergibt sich in den DSC-Messungen unter synthetischer Luft ein etwas anderes Bild (Abbildung 5.1-21a+b).

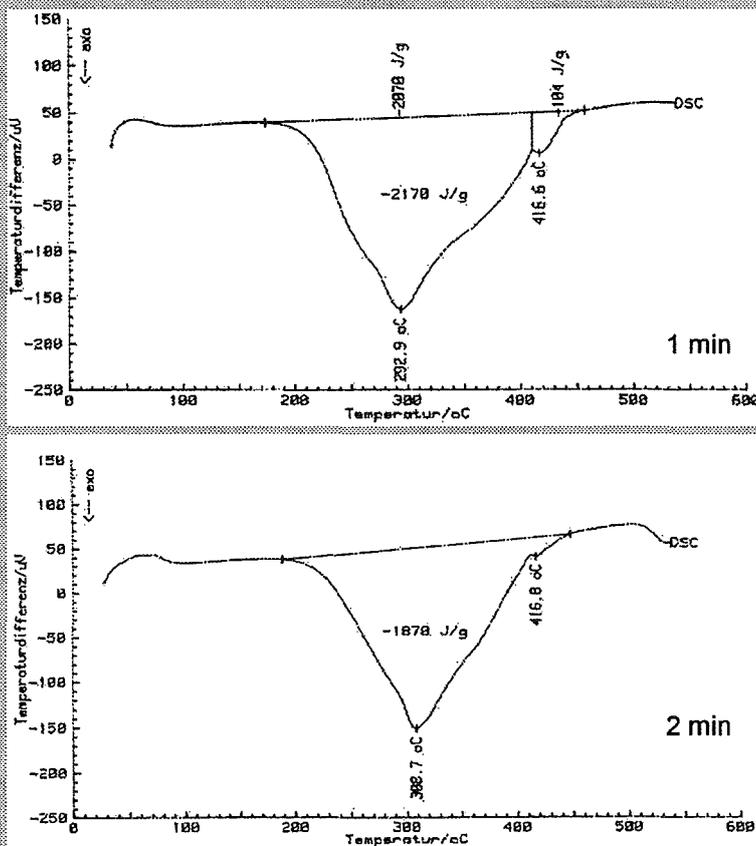


Abbildung 5.1-21a: DSC-Messung unter synthetischer Luft - unter synthetischer Luft behandelte Proben (350°C, 1 und 2 min)

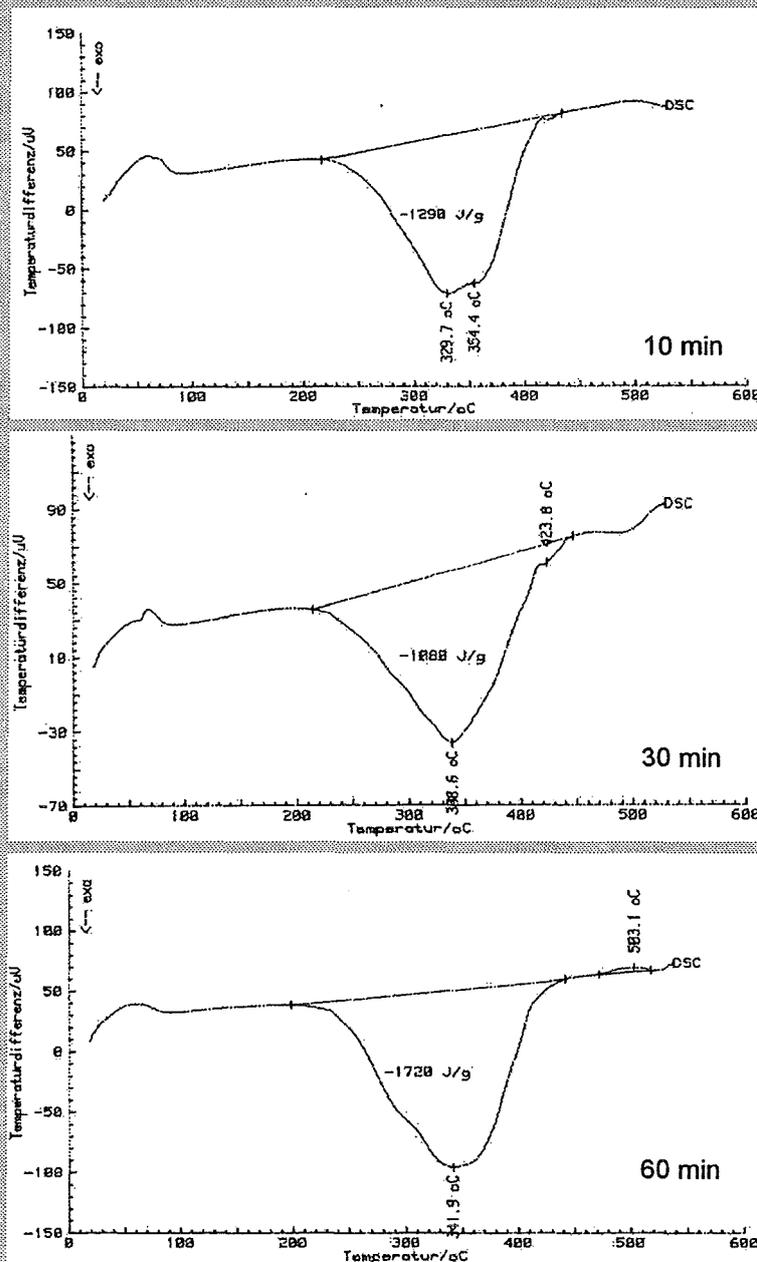


Abbildung 5.1-21b: DSC-Messung unter synthetischer Luft - unter synthetischer Luft behandelte Proben (350°C; 10 - 60 min)

Hierbei kann bereits nach einer Reaktionszeit von einer Minute das ursprüngliche Signal bei ca. 360°C als Überlagerung zweier Peaks angesehen werden. Hierbei tritt eine Verschiebung des Hauptpeakes von ursprünglich 350°C auf knapp unter 300°C auf. Diese Verschiebung der Peaktemperatur kann mit einer Bildung von einer reaktiven Kupferspezies erklärt werden. Es könnte hierbei das Kaliumchlorid mit dem Kupfer(II)chlorid eine Bindung unter Bildung von $[\text{CuCl}_3]^-$ -Ionen eingehen. Bei längerer thermischen Behandlung verschiebt sich der Hauptpeak zu höheren

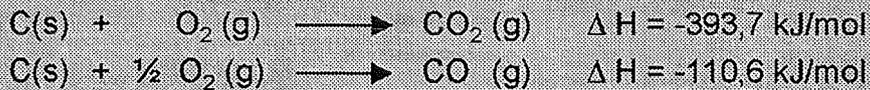
Temperaturen (350°C). Zudem ist eine sehr schwache exotherme Reaktion bei 415°C bis 420°C zu beobachten. Im Vergleich mit Literaturwerten⁷¹ läßt sich dieses Signal dem System Kupfer(II)oxid / KCl zuordnen.

Bei allen drei untersuchten Temperaturen (250°C, 300°C und 350°C) nimmt die exotherme Reaktionsenthalpie mit der Reaktionszeit ab. Um einen Zusammenhang mit dem Abbau von Kohlenstoff aufzuzeigen, wurde die Reaktionsenthalpie auf den restlichen Kohlenstoffgehalt der behandelten Probe bezogen. In folgender Tabelle sind die dazugehörigen Werte angegeben:

Zeit [min]	0	1	2	10	15	30	60
250 °C	321	288	265	248	274	289	318
300 °C	314	291	280	300	284	277	302
350 °C	326	282	–	305	318	276	279

Tabb. 5.1-9: Reaktionsenthalpien aus den DSC-Messungen in kJ/mol Kohlenstoff

Hieraus ergibt sich ein Mittelwert der Reaktionsenthalpien bezogen auf den Kohlenstoffgehalt der Probe von -292 kJ/mol C (± 20 kJ/mol C). Mit den DSC-Messungen unter synth. Luft der in Helium behandelten Probe ergibt sich für das verwendete Modellsystem eine Reaktionsenthalpie von -290 bis -310 kJ/mol Kohlenstoff. Dieser Wert liegt zwischen den Standardbildungsenthalpien für Kohlenmonoxid und Kohlendioxid aus Kohlenstoff und Sauerstoff:



Hierbei liegt der Wert aus den DSC-Messungen zwischen denen der CO₂- und der CO-Bildungsenthalpie. Das Verhältnis zwischen CO₂ und CO in Modellmischungen auf Basis von Aktivkohlen oder Flugaschen liegt in dem Temperaturbereich 250°C bis 350°C bei einem Anteil von 10 bis 20 Teilen Kohlendioxid auf ein Teil Kohlenmonoxid. Damit sollte die Reaktionsenthalpie in den Modellmischungen bei etwa 350-380 kJ/mol C liegen. Berücksichtigt man, dass Aktivkohle bereits ca. 5% Sauerstoff enthält,¹³⁴ das heißt eine gewisse Konzentration an Sauerstoff-Kohlenstoff-Bindungen bereits vorhanden ist, so kann die erniedrigte Reaktionsenthalpie aus den Experimenten von -290 bis -310 kJ/mol Kohlenstoff erklärt werden.

Ein Vergleich mit Reaktionsenthalpien aus der Literatur ist nur schwer möglich, da für das verwendete System keine Daten bekannt sind. Ein System, das der in dieser Arbeit verwendeten Modellmischung sehr nahe kommt, ist eine von Eichberger⁷¹ untersuchte Modellflugasche. Für eine Modellmischung aus Aktivkohle (96,85%) mit Kupferchlorid (0,95%) und einem Chloridgehalt von 2,2% erhielt er eine Reaktionsenthalpie von -275 kJ/mol Kohlenstoff. Diese Reaktionsenthalpien sind gut vergleichbar. Für Flugasche hat Eichberger eine Reaktionsenthalpie von -221 kJ/mol Kohlenstoff gefunden.

5.2 Chlorierung bei der de-novo Synthese mit organischem Chlor

Neben den anorganischen Chlorquellen (HCl, Cl₂ und Metallchloride) könnte auch Chlor aus organischen Molekülen wie CCl₄, CH₂Cl₂ (usw.) sowie Chlor aus Phenolen, Benzolen oder PCDD und PCDF durch Dechlorierungsreaktionen freigesetzt werden und für die de-novo Synthese zur Verfügung stehen. Aus diesem Grunde wurden Experimente mit Tetrachlormethan (Tetrachlormethan) als organische Chlorquelle durchgeführt. Dazu wurde Tetrachlormethan in die Gasphase dotiert und unter dieser Atmosphäre thermische Experimente mit einer Modellmischung sowie mit EPA-Flugasche durchgeführt. Tetrachlormethan besitzt eine hohe thermische Stabilität⁸⁴, wodurch im de-novo Temperaturbereich (200-400°C) keine thermische Abspaltung möglicher Chlorierungsagenzien wie HCl oder Cl₂ zu erwarten. Eine mögliche Chlorierungsreaktion sollte auf die Anwesenheit von Kupferionen zurückzuführen sein. Weiterhin kann Tetrachlormethan wegen der Abwesenheit eines aromatischen Ringes nicht direkt als Vorläuferverbindung für PCDD/PCDF fungieren.

5.2.1 Vorversuch zur Bildung von PCDD/PCDF im Modellsystemen mit CCl₄ als Chlorquelle; Kalibrierung der Gasphasendotierung mit CCl₄

Zunächst wurde ein Vorversuch durchgeführt, um zu überprüfen, ob überhaupt eine Bildung von PCDD und PCDF mit Tetrachlormethan als Chlorquelle erfolgt. Dazu wurde eine Modellmischung hergestellt wie in Kap. 5.1.2) und anstelle von CuCl₂ das chloridfreie Metallsalz CuSO₄ verwendet wurde (Quarzsand mit 2,1% CuSO₄·H₂O (0,75% Cu), 8% Aktivkohle). Es wurde ein Experiment bei 300°C mit einer Reaktionszeit von 60 Minuten durchgeführt.

Das handelsübliche CuSO₄·5H₂O Salz konnte aufgrund des zu hohen Wassergehaltes nicht verwendet werden. Während der kurzen Aufheizzeiten im Reaktor wurde die Probe in wenigen Sekunden entwässert, wobei der gebildete Wasserdampf aufgrund des daraus resultierenden kurzzeitigen Druckaufbaus zu einer explosionsartigen Ausblasung der Mischung im Reaktor führte. Deshalb wurde das Kupfersulfatpentahydrat bei 140°C im Stickstoffstrom (50 ml/min) für 3h getrocknet. Dies führte zu einem Verlust von vier Wassermolekülen zum CuSO₄·H₂O, welches dann in den Experimenten Verwendung fand:

Trocknung $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$:

vor Trocknung:	4.9508 g	\Rightarrow 0.02 mol
nach Trocknung:	3.4975 g	
	<hr style="width: 100%;"/>	
	1.4533 g	\Rightarrow 0.08 mol

\Rightarrow Verlust von 4 Wasser $\Rightarrow \text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Die Gasphasendotierung erfolgte mit der in Kapitel 3.2 (Abb. 3.2-2) beschriebenen Apparatur. Der Gasstrom (synthetische Luft; 5 ml/min) wurde durch eine Waschflasche, gefüllt mit Tetrachlormethan, bei 0°C geleitet. Dies ergab eine Gasphasendotierung von 84 mg/h (0,55 mol CCl_4 pro Stunde). Die Kalibrierungswerte einer Messung der Gasphasendotierung mit CCl_4 durch einen unbefüllten Reaktor sind in Tabelle 5.2-1 dargestellt. Die Quantifizierung des CCl_4 erfolgte nach der in Kapitel 4.2 beschriebenen Methode. Um einen Gesamtfluß von 50 ml/min synthetischer Luft zu erreichen, wurde dem Gasstrom von 5 ml/min durch die Waschflasche mit CCl_4 ein zweiter Gasstrom von 45 ml/min synthetischer Luft nach der Gasphasendotierung zugeführt.

CCl_4 in der Gasphase	Messung 1		Messung 2		Messung 3	
	mg/h	mmol/h	mg/h	mmol/h	mg/h	mmol/h
CCl_4 soll	84,6	0,55	84,6	0,55	84,6	0,55
CCl_4 gemessen	83,5	0,54	84,5	0,55	83,7	0,54

Tabelle 5.2-1: Konzentrationen von CCl_4 in der Gasphase

Bei den Vorversuchen wurden in der Gasphase (gesammelt in einer Waschflasche mit CH_2Cl_2) nur sehr geringe Konzentrationen an Tetrachlormethan gefunden. Die Quantifizierung ergab eine CCl_4 -Menge von 1 mg CCl_4 , die über den gesamten Reaktionszeitraum (60 min) aufgefangen wurde. Dies sind nur 1,2% der eingesetzten Menge an Tetrachlormethan, was einer Umsetzung von über 98% entspricht. Hierbei steht die Umsetzung nur für einen Verlust an Tetrachlormethan und sagt nichts über einen direkten Zusammenhang mit der PCDD/PCDF-Bildung aus.

Die Analyse der Festphase (Modellmischung) ergab sehr hohe Konzentrationen von PCDD und PCDF (> 850.000 ng/g). Dies zeigte, dass Tetrachlormethan in den Modellmischungen ein sehr hohes Potential zur Bildung von PCDD/PCDF hat. Allerdings sind diese Konzentrationen für eine exakte Quantifizierung zu hoch.

Die hohen Bildungsraten bei diesen Bedingungen ergaben folgende Überlegungen:

a) Um in einen Konzentrationsbereich zu kommen, bei dem eine exakte Quantifizierung möglich ist, dürften nur etwa 10 mg der Probe zur Extraktion

eingesetzt werden. Dies hat allerdings zur Folge, dass aufgrund der Inhomogenität der Probe die Ergebnisse nicht zuverlässig wären.

b) Die hohen PCDD/PCDF-Konzentrationen kontaminieren den Reaktor, die Leitungen zwischen Reaktor und Waschflasche sowie die Waschflasche selbst. Dies kann zu Fehlern der Analysen bei Versuchen mit niedrigen PCDD/PCDF-Konzentrationen oder der Blindwertbestimmung führen.

c) Der Umgang mit so hoch konzentrierten Proben birgt ebenfalls ein Risiko aufgrund der hohen Toxizität dieser Verbindungen.

Aus diesen Gründen wurden die Konzentrationen an Kupfersulfat, Kohlenstoff und Tetrachlormethan herabgesetzt. Dazu wurde die niedrigste Konzentration an CCl_4 in der Gasphase bestimmt, die mit den gegebenen Apparaturen möglich ist. Der kleinst mögliche Gasfluß, der mit dem digitalen Flußregler eingestellt werden konnte ist 4 ml/min. Die CCl_4 -Waschflasche wurde mit einer Eis-Wasser-Kochsalzmischung gekühlt, wobei im Inneren der Waschflasche eine konstante Temperatur von -10°C erreicht wurde. Mittels dieses kleinen Gasflusses durch die CCl_4 -Waschflasche konnte eine Gasphasendotierung mit Tetrachlormethan von 20 mg/h erreicht werden (Tabelle 5.2-2).

CCl_4 in der Gasphase	Messung 1		Messung 2		Messung 3	
	mg/h	mmol/h	mg/h	mmol/h	mg/h	mmol/h
CCl_4 soll	20,6	0,13	20,6	0,13	20,6	0,13
CCl_4 gemessen	20,2	0,12	21,0	0,14	20,6	0,13

Tabelle 5.2-2: Konzentrationen von CCl_4 in der Gasphase

Die Experimente mit Tetrachlormethan in der Gasphase wurden am Rensselaer Polytechnic Institute in Troy, New York (USA) durchgeführt. Da in den dortigen Laboratorien kein hochauflösendes Massenspektrometer vorhanden war, wurden die Analysen der PCDD und PCDF nicht mit HRGC/HRMS sondern mit HRGC/LRMS durchgeführt.

5.2.2 Bildung von organischem Chlor und PCDD/F unter Inertgas (N₂)

Aufgrund der im vorigen Kapitel angesprochenen Probleme wurde in diesen Experimenten eine andere Zusammensetzung der Modellmischungen mit niedrigeren Konzentrationen an Kupfer (1,2% CuSO₄·H₂O) und Kohlenstoff (1,8% Aktivkohle) in Quarzsand verwendet. Die Proben wurden bei 300°C für 1, 2, 5, 10, 30 und 60 Minuten thermisch behandelt. Die Gasphase wurde mit 0,13 mmol (20 mg) CCl₄ über die gesamte Reaktionszeit dotiert. In Tabelle 5.2-3 sind die einzelnen Konzentrationen in der Gasphase sowie die Dotierungsmethode angegeben.

Zeit [min]	Fluss durch CCl ₄ Waschflasche	Addierter Fluss [ml/min]	Gesamtfluss [ml/min]	Menge CCl ₄ [mg total]
1	12.6 µl injiziert	50	50	20
2	12.6 µl injiziert	50	50	20
5	12.6 µl injiziert	50	50	20
10	24 ml/min	26	50	20
30	8 ml/min	42	50	20
60	4 ml/min	46	50	20

Tabelle 5.2-3: Gasphasendotierung mit CCl₄

Bei Reaktionszeiten unter 5 Minuten wurde Tetrachlormethan manuell mit einer Spritze injiziert. Dies war notwendig, da der theoretische Fluss durch die Waschflasche mit CCl₄ 64 ml/min wäre und somit den Gesamtfluss von 50 ml/min übersteigen würde. Die manuelle Injektion erfolgte über ein mit einem Septum verschlossenen T-Stück direkt vor dem Reaktor in den Gasstrom. Das T-Stück wurde mit Heizbändern auf ca. 70°C erwärmt. Es erfolgte eine quasi kontinuierliche Injektion von 12,6 µl CCl₄ über die entsprechende Zeit.

Die Auswertung der Proben ergab, dass die Werte der PCDD und PCDF im Bereich der Blindwerte lagen. Ein Abbau der Kohlenstoffmatrix findet in Abwesenheit von Sauerstoff ebenfalls nicht statt, so dass die Bildung von PCDD/PCDF nicht zu erwarten ist. Auch die Werte der AOX sind im Bereich der Blindwerte. Es wurde somit kein Chlor vom Tetrachlormethan auf die Aktivkohle der Modellmischung übertragen. Nur die AOX-Werte der Proben von 1 und 2 Minuten haben leicht erhöhte AOX –Werte (Tabelle 5.2-4).

Zeit [min]	1	2	5	10	30	60
AOX [$\mu\text{g Cl/g}$]	70	37	< 1	< 1	< 1	< 1
CCl_4 [mg]	19,1	19,5	20,1	20,0	20,4	20,3

Tabelle 5.2-4 AOX-Werte und Menge des CCl_4 in der Gasphase (Waschflasche nach Reaktor)

Die erhöhten AOX-Werte in den Reaktionen mit 1 und 2 Minuten sind wahrscheinlich auf Adsorption von CCl_4 und einer zu kurzen Desorptionszeit des CCl_4 von der Aktivkohle zurückzuführen. Bei den Kurzzeitversuchen wurde der Reaktor ca. 5-10 Sekunden nach beendeter Gasphasendotierung mit CCl_4 aus dem Reaktor genommen. Dadurch konnten während der Abkühlphase Restmengen an CCl_4 aus der Gasphase adsorbiert werden. In den Reaktionen ab 5 Minuten wurde der Reaktor 20-40 Sekunden nach beendeter CCl_4 -Zufuhr aus dem Ofen herausgenommen, wodurch eine Desorption des restlichen CCl_4 an der Modellmischung möglich war.

Der Gehalt des Tetrachlormethans in der Waschflasche nach dem Reaktor entspricht der eingesetzten Menge an Tetrachlormethan in dieser Versuchsreihe. Somit fand keine Konversion des CCl_4 statt. Eine Chlorierungsreaktion mit Kupfer(II)sulfat und Tetrachlormethan in der Gasphase ist somit ohne Sauerstoff nicht möglich.

5.2.3 Bildung von organischem Chlor und PCDD/F in synthetischer Luft

Zur weiteren Untersuchung des Einflusses von Tetrachlormethan auf die Bildung von organischen Verbindungen wurden Versuchsreihen mit unterschiedlichen Kupferkonzentrationen durchgeführt. Die folgenden Modellmischungen wurden hierbei eingesetzt:

Mischung I:	0,10 % Cu (0,23 % $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) - 1,8 % Aktivkohle - Quarzsand
Mischung II:	0,20 % Cu (0,56 % $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) - 1,8 % Aktivkohle - Quarzsand
Mischung III:	0,30 % Cu (0,84 % $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) - 1,8 % Aktivkohle - Quarzsand
Mischung IV:	0,45 % Cu (1,26 % $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) - 1,8 % Aktivkohle - Quarzsand

Die Modellmischungen wurden bei 300°C für 1, 2, 5, 30 und 60 Minuten in synthetischer Luft (50 ml/min) thermisch behandelt. Die Gasphasendotierung mit Tetrachlormethan (20 mg / 0,13 mmol über die gesamte Reaktionszeit) wurde wie in Kapitel 5.2.2 beschrieben durchgeführt. Die Feststoffproben wurden mittels

HRGC/LRMS auf die Bildung von PCDD/PCDF und mit AOX-Messungen auf den Gehalt an organischem Chlor untersucht. In der Waschflasche (Gasphase) wurde der Restgehalt an Tetrachlormethan mittels HRGC/LRMS bestimmt. Betrachtet man zunächst den Restgehalt an Tetrachlormethan in der Waschflasche nach dem Reaktor (Tabelle 5.2-5) so kann man erkennen, dass das Tetrachlormethan in allen Versuchen zu fast zu 99% zersetzt wurde.

Zeit [min]	CCl ₄ vor Reaktor [mg]	CCl ₄ nach Reaktor [mg]	Restgehalt CCl ₄
1	20,4	0,6	2,9%
2	20,4	0,3	1,5%
5	20,4	0,1	0,5%
10	20,4	0,1	0,5%
30	20,4	0,2	1,0%
60	20,4	0,1	0,5%

Tabelle 5.2-5 Bilanzierung des CCl₄ vor und nach dem Reaktor bei 300°C

In Abbildung 5.2-1 und Tabelle 5.2-6 sind die AOX-Werte der thermisch behandelten Modellmischungen aufgeführt. Wie bei den Experimenten bei 300°C mit dem System CuCl₂/KCl (Kapitel 5.1.2) findet in den ersten 10-15 Minuten eine starke Neubildung von organischem Chlor statt, die anschließend abnimmt. Dieses Verhalten ist bei dem höchsten Kupfergehalt (0,45% Cu) am ausgeprägtesten. Hier wird nach 60 Minuten ein Gehalt an organischem Chlor von 12 µmol Chlor/g mit 0,1% Kupfer und 53 µmol Chlor/g mit 0,45% Kupfer erreicht. Betrachtet man das Verhältnis zwischen dem gebildetem organischem Chlor zu dem reduzierten Kupfer(II) so fällt auf, dass nach 60 Minuten bei allen Experimenten ein Verhältnis von 0,75 erreicht ist. Dies deutet darauf hin, dass bei einem Transfer des Chlors vom Tetrachlormethan auf den Kohlenstoff (Aktivkohle) bzw. die aromatischen Verbindungen wie PCDD/F, die Kupfer(II)ionen eine wesentliche Rolle spielen. Dies zeigt sich auch darin, dass bei allen Experimenten mit unterschiedlichem Kupfergehalt auch die Neubildung von Chlor-Kohlenstoff-Bindungen (AOX) unterschiedlich ausfällt und somit von der Kupferkonzentration abhängig ist.

Zeit [min]	0,10 % Cu		0,20 % Cu		0,30 % Cu		0,45 % Cu	
	AOX [$\mu\text{mol Cl/g}$]	Verhältnis Cl/Cu						
0	0	0,00	0	0,00	0	0,00	0	0,00
1	2	0,12	3	0,08	5	0,11	17	0,25
2	3	0,17	5	0,17	11	0,23	32	0,45
5	3	0,20	12	0,38	19	0,40	37	0,53
10	7	0,47	17	0,54	27	0,57	38	0,54
30	10	0,65	19	0,61	32	0,67	49	0,70
60	12	0,80	24	0,77	41	0,87	53	0,75

Tabelle 5.2-6 AOX-Werte und Verhältnisse von Chlor zu Kupfer der Experimente mit CCl_4

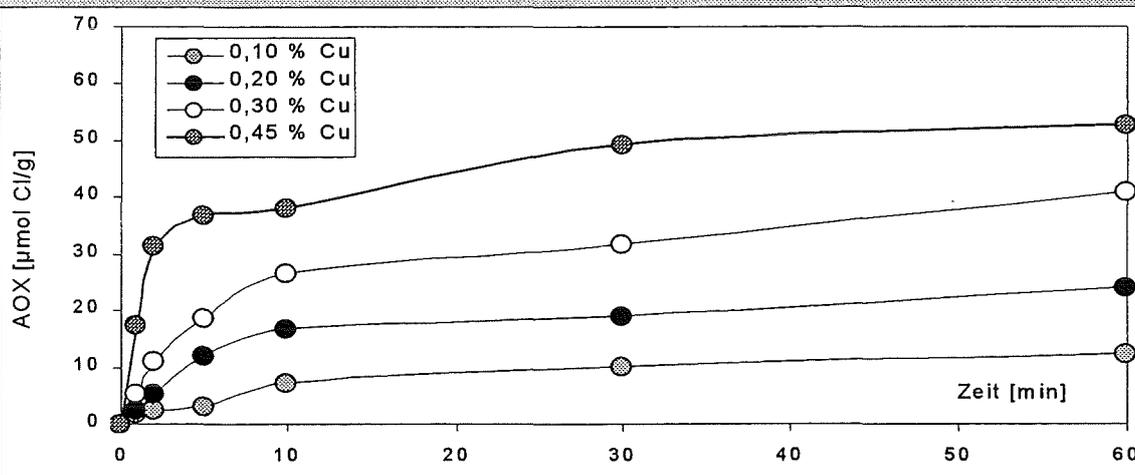


Abb. 5.2-1 AOX-Werte in $\mu\text{mol Cl/g}$ Modellmischung der Versuche bei 300°C

Bei der thermischen Behandlung liegt der Transfer des Chlors vom Tetrachlormethan auf die Kohlepartikel nach 60 Minuten zwischen 2,4% mit 0,1% Kupfer und 10% in den Experimenten mit 0,45% Kupfer. Somit werden bis zu 10% Chlor aus dem Tetrachlormethan auf den Kohlenstoff übertragen (Tabelle 5.2-7).

Zeit [min]	0,1 % Cu	0,2 % Cu	0,3 % Cu	0,45 % Cu
	AOX / CCl_4	AOX / CCl_4	AOX / CCl_4	AOX / CCl_4
0	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
1	0,37%	0,50%	1,04%	3,35%
2	0,50%	1,04%	2,13%	6,08%
5	0,60%	2,31%	3,63%	7,13%
10	1,41%	3,27%	5,16%	7,36%
30	1,95%	3,67%	6,11%	9,49%
60	2,40%	4,64%	7,89%	10,15%

Tabelle 5.2-7 Verhältnisse zwischen org. Chlor (AOX) und Chlor des CCl_4

Betrachtet man die Bildung von PCDD und PCDF in den Experimenten (Tabelle 5.2-8 und Abbildung 5.2-2 und 5.2-3) so ergibt sich im Bildungsverlauf ein etwas anderes Bild als bei der Bildung von organischem Chlor (AOX). Die Bildung von polychlorierten Dibenzodioxinen und Furanen zeigt zunächst einen linearen Anstieg bis 10 Minuten, gefolgt von einer überproportionalen Bildung der PCDD/PCDF. Im Vergleich zu den AOX-Messungen ist die Bildung der PCDD/PCDF zeitlich verschoben. Diese zeitliche Verschiebung in der PCDD/PCDF Bildung ist in den Experimenten mit anorganischer Chlorquelle nicht so ausgeprägt. Die Messungen zeigen auf, dass zwar sehr schnell organisches Chlor in der Modellmischung vorhanden ist (Anstieg AOX 1-2 min), dieses organische Chlor aber zunächst nicht sofort der PCDD/PCDF Bildung zur Verfügung steht. Die Cu-Spezies (ursprünglich Cu^{2+} aus CuSO_4) muß in eine Form überführt werden, welche die Oxidation der Aktivkohle im Temperaturbereich von 300°C katalysiert. Die Neubildung von PCDD/PCDF im System mit Tetrachlormethan ist sehr hoch. Bereits mit 0,1% Cu werden nach 60-minütiger Reaktionszeit 3310 ng/g PCDD und 5653 ng/g PCDF erhalten. Eine Erhöhung der Kupferkonzentration auf 0,45% führt zu einer Verdopplung der PCDD-Konzentration (6430 ng/g) und zu einem nahezu 60-fachen der PCDF-Konzentration (29000 ng/g). Dies unterstreicht das sehr hohe Potential des Tetrachlormethans als Chlorquelle in der de-novo Synthese.

PCDD	1 min	2 min	5 min	10 min	30 min	60 min
0,10% Cu	67	99	188	330	940	3310
0,20% Cu	79	135	209	460	1170	4040
0,30% Cu	84	158	250	500	1530	5281
0,45% Cu	97	250	294	880	1990	6426

PCDF	1 min	2 min	5 min	10 min	30 min	60 min
0,10% Cu	52	135	125	1248	1876	5653
0,20% Cu	250	356	660	1760	3721	14389
0,30% Cu	410	633	1047	2105	4913	21611
0,45% Cu	860	1132	1608	2676	6867	29026

Tabelle 5.2-8: PCDD/F Bildung [ng/g] in den Experimenten mit CCl_4 in der Gasphase bei 300°C

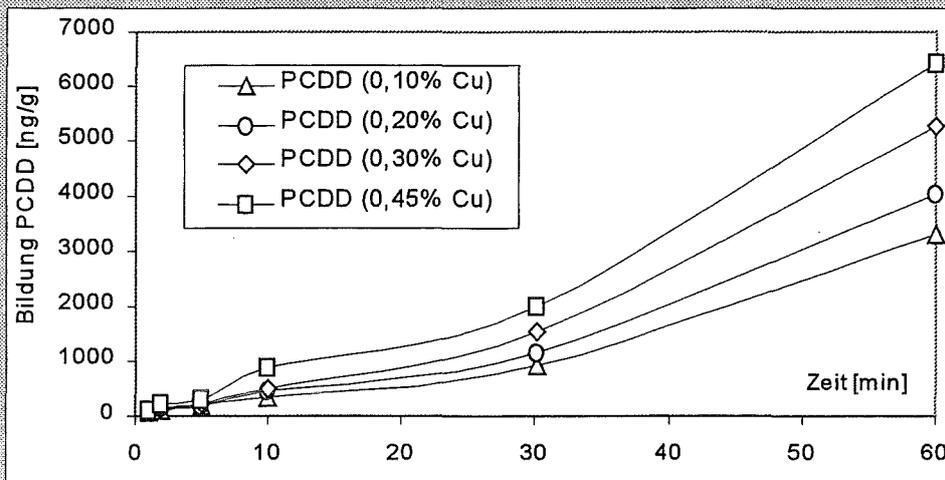


Abbildung 5.2-2: PCDD-Bildung [ng/g] in den Experimenten mit CCl_4 in der Gasphase bei 300°C

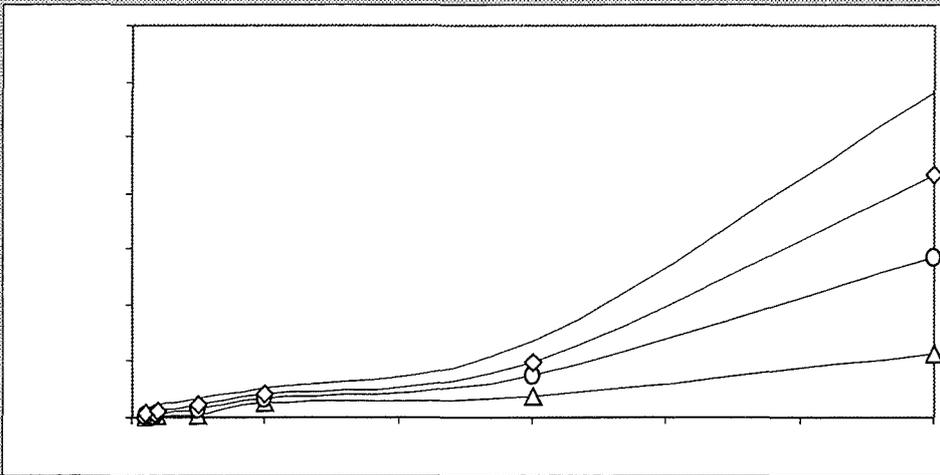


Abbildung 5.2-3: PCDF-Bildung [ng/g] in den Experimenten mit CCl_4 in der Gasphase bei 300°C

Betrachtet man die Chlorhomologengruppen innerhalb eines Chlorierungsgrades, so findet eine deutliche Verschiebung zu höher chlorierten Kongeneren statt. Als Beispiel hierfür sind die Konzentrationen der einzelnen Chlorhomologen aus dem Experiment mit 0,45% Kupfer in Tabelle 5.2-9 dargestellt. Es wird hierbei bevorzugt das höchst chlorierte octa-Dibenzofuran und -Dibenzodioxin gebildet. Niederchlorierte Verbindungen sind nur in sehr geringen Mengen vorhanden (tetra- und penta-CDD/CDF). Eine übliche Dechlorierung, wie sie in Flugasche beobachtet wird und zu einem Maximum des Homologenmusters bei den tetra-chlorierten Verbindungen führt, ist hier nicht zu erkennen. Auf Flugaschen überlagert sich die Chlorierungsreaktion mit einer Dechlorierungsreaktion, die auf Aluminium- und Alkalisilicate sowie -carbonate zurückgeführt wird.^{65,67,87}

Zeit [min]	Tetra-CDD [ng/g]	Penta-CDD [ng/g]	Hexa-CDD [ng/g]	Hepta-CDD [ng/g]	Octa-CDD [ng/g]
1	1	1	11	10	55
2	1	1	13	11	191
5	1	2	14	20	258
10	1	1	21	135	268
30	1	1	33	661	1032
60	3	1	9	1307	5107

Zeit [min]	Tetra-CDF [ng/g]	Penta-CDF [ng/g]	Hexa-CDF [ng/g]	Hepta-CDF [ng/g]	Octa-CDF [ng/g]
1	1	4	5	63	752
2	2	15	9	107	1002
5	1	12	15	142	1439
10	10	10	33	644	1990
30	14	14	42	868	5943
60	33	122	24	942	27938

Tabelle 5.2-9: Chlorhomologenmuster der Experimente mit CCl₄ in der Gasphase bei 300°C

Um den Einfluß der Kupfer(II)konzentration auf die Bildung der PCDD/F zu veranschaulichen, wurde die Bildung der PCDD/PCDF in den Experimenten auch gegen die Kupferkonzentration aufgetragen. Die Grafiken sind in Abbildung 5.2-4 abgebildet. Hieraus ergibt sich ein nahezu linearer Verlauf aller Kurven zwischen 0,1% Cu(II) und 0,45% Cu(II).

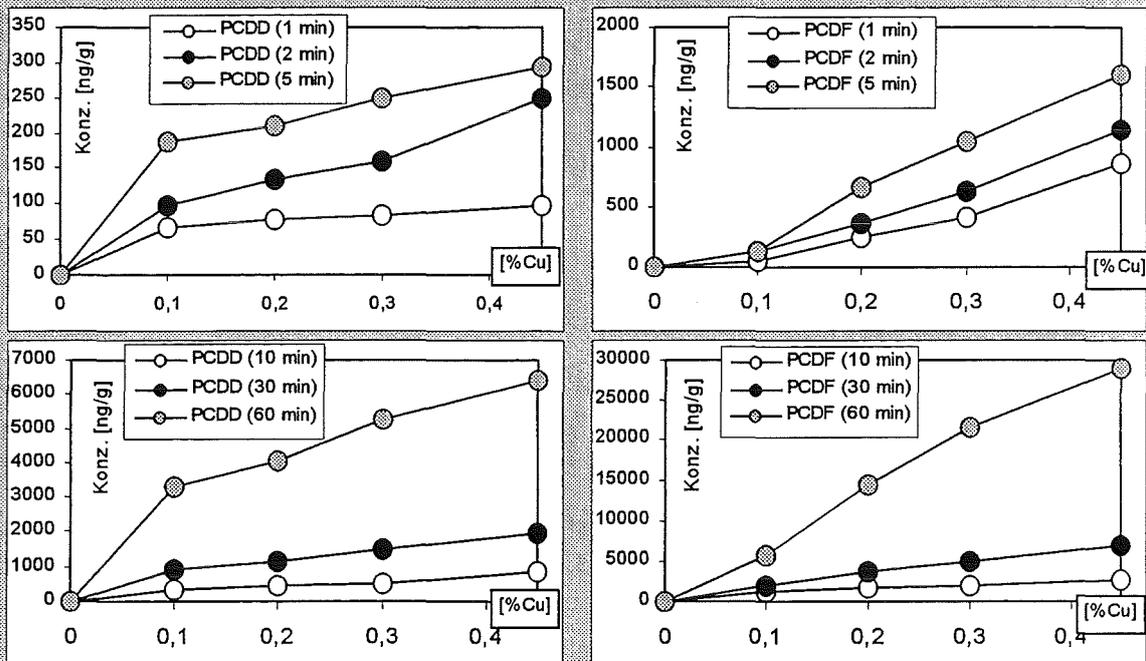


Abbildung 5.2-4: Bildung von PCDD/F in Abhängigkeit der Kupfer(II) Konzentration bei 300°C

5.2.4 Verhältnis zwischen gebildetem organischem Chlor (AOX) und dem Chlor der gebildeten PCDD/PCDF

Ein weiterer Hinweis für das Bildungspotential an PCDD/PCDF kann das Verhältnis zwischen dem in die PCDD und PCDF eingebauten Chlor und dem gebildeten organischen Chlor (AOX) geben. In Tabelle 5.2-10 und Abbildung 5.2-5 sind diese Werte wiedergegeben. Hierzu wurden die einzelnen Konzentrationen der Chlorhomologen in die molaren Konzentrationen umgerechnet und der Chlorgehalt daraus berechnet.

Zeit [min]	0.1 % Cu			0.2 % Cu		
	Cl _{AOX} [µg]	Cl _{PCDD/F} [µg]	Cl _{PCDD/F} AOX /	Cl _{AOX} [µg]	Cl _{PCDD/F} [µg]	Cl _{PCDD/F} AOX /
0	0	0,0	0,000	0	0,0	0,000
1	69	0,6	0,008	92	1,0	0,011
2	93	0,9	0,010	193	1,6	0,008
5	111	1,3	0,011	427	2,5	0,006
10	260	8,5	0,033	604	5,6	0,009
30	360	9,1	0,025	679	12,9	0,019
60	443	22,9	0,052	858	43,3	0,051

Zeit [min]	0.3 % Cu			0.45 % Cu		
	Cl _{AOX} [µg]	Cl _{PCDD/F} [µg]	Cl _{PCDD/F} AOX /	Cl _{AOX} [µg]	Cl _{PCDD/F} [µg]	Cl _{PCDD/F} AOX /
0	0	0,0	0,000	0	0,0	0,000
1	192	0,9	0,005	619	1,3	0,002
2	393	1,6	0,004	1123	3,8	0,003
5	670	3,9	0,006	1317	5,1	0,004
10	954	5,4	0,006	1360	7,3	0,005
30	1129	13,4	0,012	1754	29,5	0,017
60	1458	73,6	0,050	1876	111,0	0,059

Tabelle 5.2-10: Berechnung des Verhältnisses des in die PCDD/F eingebauten Chlor zu organischem Chlor (AOX)

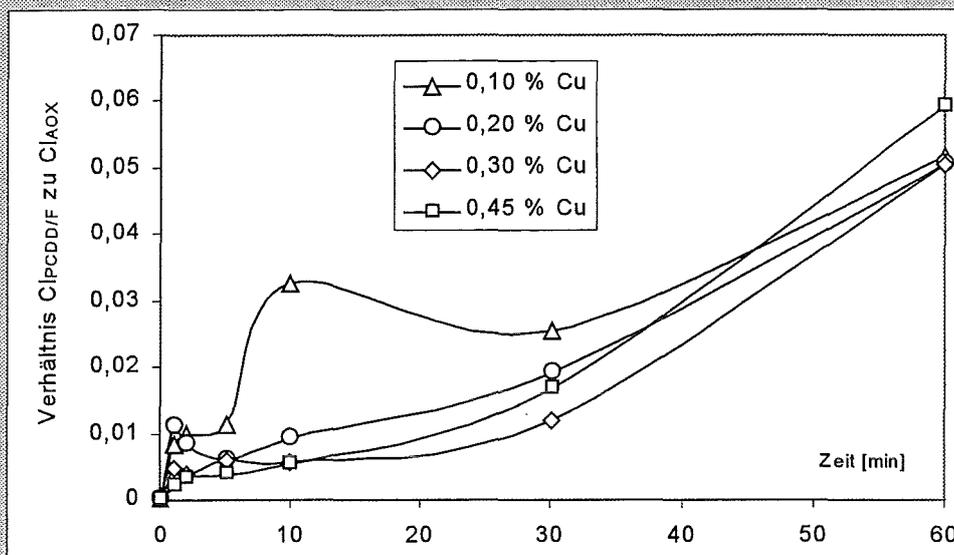


Abbildung 5.2-5: Verhältnisse zwischen dem in die PCDD/F eingebautem Chlor zu organischem Chlor (AOX) bei 300°C.

Wie aus der Abbildung ersichtlich, steigt das Verhältnis zwischen dem Chlor, welches in den PCDD/PCDF eingebaut ist zum neu gebildeten organischen Chlor (AOX) mit der Reaktionszeit allmählich an. Dies weist darauf hin, dass durch die Niedertemperaturoxidation eine Umwandlung des chlorierten Kohlenstoffs in kleinere Einheiten (PCDD/F) stattfindet. Wie die Chlorhomologenmuster zeigen, werden in den Modellmischungen fast ausschließlich hochchlorierte PCDD und PCDF gebildet. Zusammen mit obiger Erkenntnis (Verhältnis Cl in PCDD/PCDF zu AOX nimmt mit der Zeit zu) weist dies darauf hin, dass in den Modellmischungen die PCDD/PCDF nicht abgebaut werden. Dieses Reaktionsverhalten unterscheidet sich von demjenigen auf Flugaschen: Hier werden die PCDD/PCDF dechloriert, wodurch ein Maximum bei den mittleren Chlorhomologen (tetra bis hexa) erhalten wird. In Kapitel 5.4 wird auf den Vergleich zwischen den thermischen Experimenten auf Flugasche und auf Modellsystemen näher eingegangen.

5.2.5 Die Konversion des CCl_4

Wie in dem vorherigen Kapitel ausgeführt, wurde in den Experimenten eine sehr hohe Umsetzung des Tetrachlormethans beobachtet. Nach dem Reaktor wurden nur noch 1% des eingesetzten Tetrachlormethans gefunden. Zur Aufklärung dieser Zersetzungsreaktion wurden weitere Experimente durchgeführt. Mittels eines leeren Reaktors (kalt und heiß) wurde getestet, ob das Reaktormaterial die CCl_4 Zersetzung beeinflusst. Weiterhin wurden die Einflüsse der einzelnen Komponenten der Modellmischungen untersucht. In Tabelle 5.2-11 sind die einzelnen Versuchsbedingungen sowie die gefundenen Mengen an Tetrachlormethan aufgeführt.

Reaktor Füllung	Zeit [min]	Temperatur [°C]	CCl_4 vor Reaktor [mg/h]	CCl_4 nach Reaktor [mg/h]
Leer	20	Raumtemp.	Kalibrierung	19,7
Leer	20	Raumtemp.	Kalibrierung	21,2
Leer	20	Raumtemp.	Kalibrierung	20,2
Leer	30	300	20,4	23,3
Quarzsand	30	300	20,4	20,1
Quarzsand / C	30	300	20,4	20,3
Modellmischung	1	300	20,4	0,6
Modellmischung	2	300	20,4	0,3
Modellmischung	5	300	20,4	0,1
Modellmischung	10	300	20,4	0,1
Modellmischung	30	300	20,4	0,2
Modellmischung	60	300	20,4	0,1

Tabelle 5.2-11: Bilanzierung des CCl_4 vor und nach dem Reaktor in den Experimenten

Wie aus der Tabelle 5.2-11 ersichtlich ist, findet diese hohe Umsetzung an Tetrachlormethan nur in den Systemen statt, in denen auch Kupfer(II)sulfat vorhanden ist. Mit Mischungen, die nur aus Aktivkohle und Quarzsand bestehen, wurde keine Umsetzung von Tetrachlormethan gefunden. Auch das Reaktormaterial (Aluminium) hat keinen Einfluß auf den Abbau an CCl_4 .

Diese Experimente zeigen eindeutig die Bedeutung des Kupfer(II)salzes bei der Übertragung des Chlors vom Tetrachlormethan auf den Kohlenstoff der Modellmischung bzw. auf Dibenzodioxine und -furane. Ohne Kupferionen findet kein Transfer des Chlors vom Tetrachlormethan auf die Aktivkohle statt. Aussagen über den Mechanismus dieser Reaktion sind mit diesen Experimenten nicht möglich.

Denkbar wäre hier eine Polarisierung des CCl_4 durch Cu(II) -Ionen analog den Friedel-Kraft-Reaktionen gefolgt von einer Chlorid-Übertragung auf das Kupfer.

5.2.6 Bildung von PCDD/F auf Flugasche mit CCl_4 als Chlorquelle

Um die Ergebnisse mit realen Systemen (Flugaschen) vergleichen zu können, wurde eine Versuchsreihe mit EPA-Flugasche durchgeführt. Die Flugasche wurde nach der in Kapitel 3.1.1 beschriebenen Methode vorbehandelt und extrahiert, um vorhandene chlorierte aromatische Verbindungen zu entfernen. Für die Versuche wurde die Flugasche mit Quarzsand verdünnt (1:1). Die Versuche wurden bei 300°C mit einer Reaktionszeit von 30 Minuten unter synthetische Luft (50 ml/min) durchgeführt. Die Dotierung der Gasphase mit CCl_4 erfolgte nach der in Kapitel 5.2.2 beschriebenen Methode.

Zunächst wurde ein Experiment ohne Tetrachlormethan in der Gasphase durchgeführt, um das Potential zur Bildung von PCDD/PCDF der Flugasche zu ermitteln. Die weiteren Experimente wurden mit einer CCl_4 -Gasphasendotierung von $65 \mu\text{mol CCl}_4$ ($260 \mu\text{mol Cl}$) und $130 \mu\text{mol CCl}_4$ ($520 \mu\text{mol Cl}$) über die gesamte Reaktionszeit durchgeführt. Zum Vergleich des PCDD/F Bildungspotentials der EPA-Flugasche in Gegenwart einer organischer Chlorquelle wurde ein Experiment durchgeführt, in dem die Flugasche mit KCl verrieben wurde ($520 \mu\text{mol Chlorid}$). Die Ergebnisse dieser Experimente sind in Tabelle 5.2-12 und Abbildung 5.2-6 aufgeführt.

EPA 300°C 30 min	nur Flugasche		KCl (520 $\mu\text{mol Cl}$)		CCl_4 (260 $\mu\text{mol Cl}$)		CCl_4 (520 $\mu\text{mol Cl}$)	
	PCDD [ng/g]	PCDF [ng/g]	PCDD [ng/g]	PCDF [ng/g]	PCDD [ng/g]	PCDF [ng/g]	PCDD [ng/g]	PCDF [ng/g]
Tetra	3	34	5	55	2	19	28	122
Penta	15	50	24	55	13	38	76	143
Hexa	69	41	58	78	40	62	167	142
Hepta	71	49	104	86	76	73	183	196
Octa	70	69	93	95	83	125	227	225
Σ	228	243	284	369	214	317	681	828

Tabelle 5.2-12: PCDD/F Bildung auf EPA Flugasche mit unterschiedlichen Chlorquellen

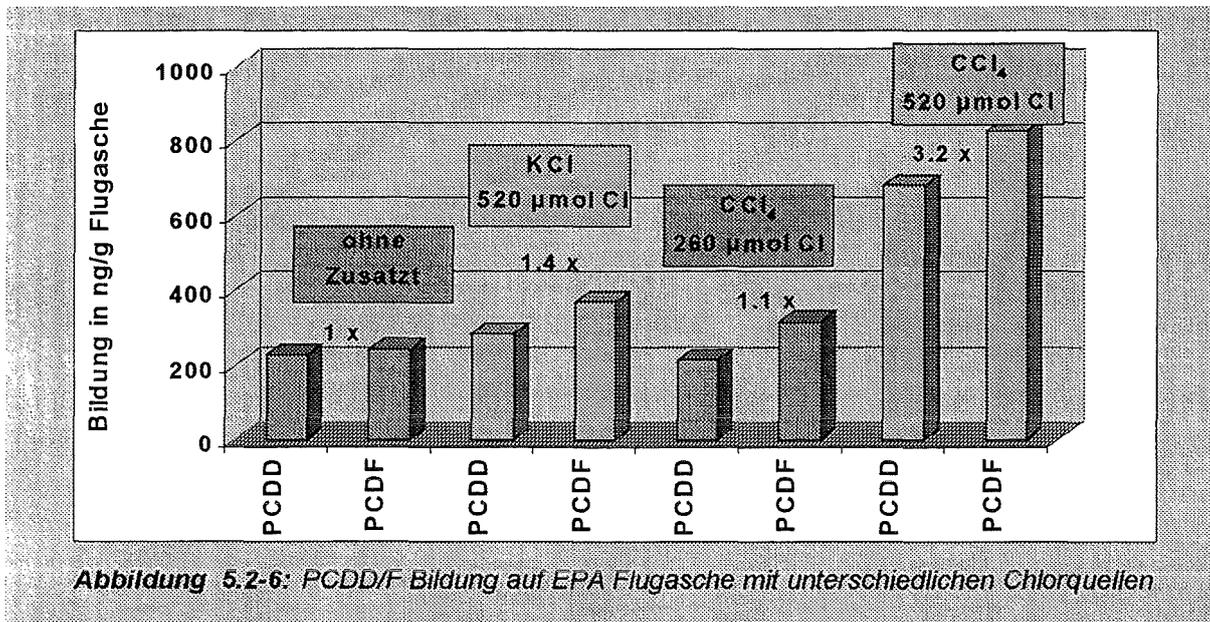


Abbildung 5.2-6: PCDD/F Bildung auf EPA Flugasche mit unterschiedlichen Chlorquellen

Wie hieraus ersichtlich, hat die Gasphasendotierung im Vergleich zur reinen Flugasche einen starken Einfluß auf die Bildung von PCDD und PCDF. Hierbei steigen durch die Gasphasendotierung die Werte der PCDD/F mit 0,52 mmol Chlor (0,13 mmol Tetrachlormethan) um das 3,2-fache an. Allerdings wirkt sich die Gasphasendotierung mit Tetrachlormethan in den Experimenten mit Flugasche nicht so stark aus wie bei den Experimenten mit den Modellmischungen. Die Bildung von PCDD und PCDF fällt deutlich geringer aus. Bei einer Gasphasendotierung mit 0,26 mmol Chlor (0,065 mmol CCl₄) ist eine Steigerung in der Bildung von PCDD und PCDF mit einem Faktor von 1,1 nicht signifikant. Betrachtet man die Muster der Chlorhomologen (Tabelle 5.2-12), so ist auch die Verschiebung zu hochchlorierten PCDD und PCDF wie sie in den Experimenten mit den Modellmischungen vorhanden ist, nicht so ausgeprägt. Die Chlorhomologenverteilung ist gegenüber normalen Verbrennungsmustern (Kapitel 2,3) leicht zu höherchlorierten PCDD/PCDF verschoben, allerdings liegt das Maximum nicht signifikant bei den octachlorierten Verbindungen.

Eine Erklärung für dieses Abweichen ist in der komplexen Zusammensetzung der Flugasche zu sehen. Das für die Übertragung des Chlors vom Tetrachlormethan auf den Restkohlenstoff der Flugasche wichtige Kupfer ist zwar mit 0,24 % in der Flugasche vorhanden (0,12 % in den Proben, da mit Quarzsand verdünnt; 1:1). Allerdings ist davon auszugehen, dass die Kupfer(II)ionen als Kupfer(II)oxid vorliegen, womit die Reaktionsträgheit der EPA-Flugasche erklärt werden könnte. Wie in Kapitel 2.3 erwähnt sind die Kupferverbindungen in Flugasche, die direkt aus dem Verbrennungsraum herauskommt, aufgrund von möglichen Reaktionen mit Chlor und chlorhaltigen Verbindungen als auch mit SO₂ oder nitrosen Gasen in der

de-novo Synthese viel reaktiver. In gealterter, kalter Flugasche liegen die Metalle als Oxide vor und sind damit für die de-novo Synthese nicht so reaktiv wie die Chloride.

5.3 Vergleich von organischer und anorganischer Chlorquelle in der de-novo Synthese

Vergleicht man die Menge an neugebildeten PCDD und PCDF in den Experimenten mit anorganischer (Kapitel 5.2.1) und organischer Chlorquelle (Kapitel 5.2.3) so ergibt sich bei Anwesenheit einer organische Chlorquelle in der Gasphase (CCl_4) eine um etwa 180-fach erhöhte Neubildung von PCDD und PCDF (Abbildung 5.3-1; 4600 ng/g gegenüber 850.000 ng/g).

Konz. PCDD/F [ng/g]	1 min	2 min	5 min	10 min	30 min	60 min
0.75 % Cu (CuCl_2/KCl)	1	19	100	179	2337	4623
0.75 % Cu ($\text{CuSO}_4/\text{CCl}_4$)	--	--	--	--	--	850245

Tabelle 5.3-1: Vergleich der PCDD/F Bildung mit anorganischer und organischer Chlorquelle

Die Chlorhomologenmuster der gebildeten PCDD und PCDF zeigen, dass eine Verschiebung zu hochchlorierten PCDD und PCDF in dem System mit organischer Chlorquelle (CCl_4) deutlicher ausgeprägt ist als mit anorganischer Chlorquelle. In Gegenwart von CCl_4 in der Gasphase wird fast nur Octachlordibenzodioxin und -furan gebildet (Tabelle 5.3-2).

Man könnte vermuten, dass die stark erhöhte Bildung von PCDD und PCDF in Gegenwart von CCl_4 in der Gasphase darauf zurückgeführt werden kann, dass das gasförmige CCl_4 einfach durch Diffusion in den Reaktionszentren zugänglich ist, wohingegen im System CuCl_2/KCl keine Diffusion des CuCl_2 bzw. KCl bei den verwendeten Temperaturen möglich ist. In Experimenten mit gasförmiger anorganischer Chlorquelle (HCl) ist die Bildung verglichen mit dem System $\text{CuSO}_4/\text{CCl}_4$ nur geringfügig erhöht.⁸³

Somit besitzen aliphatische Verbindungen (hier CCl_4) eine besondere Rolle als Chlorquelle in der de-novo Synthese. Mit diesen erhöhten Bildungsraten der PCDD/F bei Anwesenheit aliphatischer Chlorverbindungen können die hohen Bildungsraten in Müllverbrennungsanlagen ebenfalls mit der de-novo Synthese erklärt werden. Gängige de-novo Experimente im Labor (anorganische Chlorquelle) zeigten zwar die richtigen Chlorhomologenmuster, konnten aber bislang nicht die hohen Bildungsraten in Verbrennungsprozessen erklären (vgl. Kapitel 2.3).

In Bezug auf die metallkatalysierte Chlorierung und Oxidation kann das Verhältnis zwischen in die PCDD/PCDF eingebautem Chlor und gebildetem organischen Chlor weitere Hinweise geben. Während dieses Verhältnis in den Experimenten mit anorganischem Chlor nahezu linear mit der Reaktionszeit verläuft, steigt es in den

Experimenten mit organischer Chlorquelle (CCl_4) überproportional an. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass in der Gasphase vorhandenes CCl_4 leichter den Reaktionszentren zugänglich ist und dort schneller als KCl Chlor auf die Metallionen (Kupfer oder Eisen) übertragen kann. Wie in der Einleitung erwähnt, fungiert das CuCl_2 neben der Chlorierung des Kohlenstoffs auch als Katalysator für die Niedertemperaturoxidation des Kohlenstoffs. Nach dem ersten Reaktionsschritt der Chlorierung liegt das Kupfer in der Oxidationstufe I vor (CuCl). In Gegenwart von Luftsauerstoff wird Cu(I) wieder in die aktive Form, Cu(II), hochoxidiert. Mittels einer Chlorquelle (HCl , CCl_4 , usw.) wird CuCl_2 regeneriert. Bei einem Mangel an Chlor wird nicht CuCl_2 zurückgebildet, sondern nur CuO . Aufgrund einer fehlenden katalytischen Wirkung des CuO kommt es zu einem Erliegen der Chlorierungsreaktion, als auch zu einer Abschwächung der Oxidationsreaktion. Während in dem System mit KCl aufgrund der fehlenden Diffusion allmählich ein Chlormangel an den Kupferzentren auftritt, findet dieses Defizit bei Anwesenheit von organischem Chlor in der Gasphase (Experimente mit CCl_4) nicht statt. Deshalb resultiert in den Experimenten mit CCl_4 als Gasphase eine deutlich erhöhte Bildung von PCDD und PCDF. Zudem ist die Oxidation gegenüber der Chlorierung begünstigt, wodurch das Verhältnis zwischen Chlor in den PCDD/F und dem AOX-Wert mit der Reaktionszeit ansteigt.

5.4 Sauerstoffabhängigkeit der de-novo Synthese

Um die Sauerstoffabhängigkeit der de-novo Synthese zu untersuchen, wurden einige Experimente mit EPA-Flugasche durchgeführt. Hierbei interessierte vor allem, ob die Bildung von PCDD und PCDF nur von dem Gehalt an Sauerstoff oder auch von der Flußrate abhängig ist. Die Experimente könnten Aufschluß darüber geben, ob die PCDD/PCDF Bildung im Bezug auf die metallkatalysierte Niedertemperaturoxidation diffusions oder kinetisch kontrolliert ist. In der Literatur lagen bereits Daten mit der verwendeten Flugasche zur Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt bei konstantem Gasfluss vor.⁸⁵ Deshalb wurden Experimente zur Abhängigkeit der PCDD/PCDF-Bildung von der Flussrate bei konstantem Sauerstoffgehalt durchgeführt. Diese Ergebnisse wurden dann mit den Literaturwerten verglichen.

Die Experimente wurden mit Quarzsand verdünnter Flugasche (1:1, vgl. Kap.3.1.1) in der in Abbildung 3.2-1 angegebenen Apparatur durchgeführt. Die Versuchparameter sind in Tabelle 5.4-1 dargestellt. Da der Sauerstoff in den Experimenten nicht in großem Überschuß vorliegt, nimmt die Sauerstoffkonzentration entlang der Reaktionsstrecke im Reaktor deutlich ab. Dadurch ist die Sauerstoffkonzentration im Reaktor nicht konstant. Aus diesem Grunde wird in den Experimenten nicht mit den Sauerstoffkonzentrationen sondern mit der Gesamtmenge an Sauerstoff (ml Sauerstoff) gerechnet.

Nr.	Fluß [ml/min]	Sauerstoff [%]	Sauerstoff [ml]	Temperatur [°C]	Zeit [min]	Σ PCDD/F [ng/g]
1	25	10,1	76	300	30	311
2	50	10,1	152	300	30	566
3	50	10,1	152	300	30	629
4	100	10,1	303	300	30	1210
5	100	10,1	303	300	30	970
6	100	10,1	303	300	30	976
7	200	10,1	606	300	30	2133
8	50	20,1	302	300	30	915
9	100	20,1	603	300	30	1665
Literaturwert	100	6,0	360	300	60	1796
Literaturwert	100	10,1	606	300	60	2869
Literaturwert	100	10,1	606	300	60	2696
Literaturwert	100	10,1	606	300	60	2752
Literaturwert	100	20,8	1248	300	60	2892

Tabelle 5.4-1: Versuchparameter der Experimente zur Sauerstoffabhängigkeit.⁸⁵

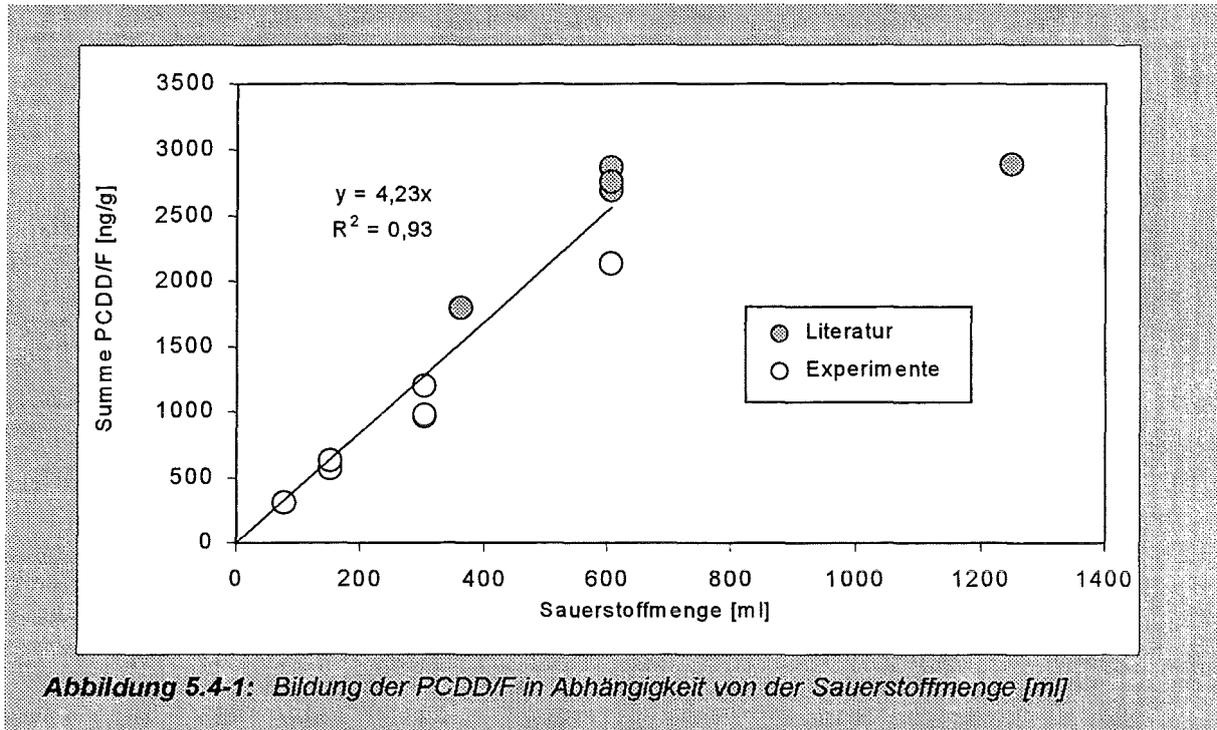


Abbildung 5.4-1: Bildung der PCDD/F in Abhängigkeit von der Sauerstoffmenge [ml]

Wie aus der grafischen Darstellung der Summe an gebildeten PCDD und PCDF (Abbildung 5.4-1) ersichtlich ist, kann bis zu einer Sauerstoffmenge von 600 ml ein linearer Verlauf angenommen werden. Die Messwerte für die Abhängigkeit von der Flußrate können mit den Literaturwerten⁸⁵ mit einer gemeinsamen Geraden bis 600 ml Sauerstoff beschrieben werden. Daraus kann eine Abhängigkeit der Bildung von PCDD und PCDF von der Flussrate vernachlässigt werden. Die Bildung der PCDD/PCDF ist somit bis zu einem Sauerstoffgehalt von 600 ml unabhängig von der Flussrate und nur abhängig von der Sauerstoffmenge. Somit kann eine diffusionskontrollierte Reaktion im Bezug auf den Sauerstoff ausgeschlossen werden. Wie aus der Abbildung ersichtlich ist, tritt ab einer Sauerstoffmenge von über 600 ml eine gewisse Sättigung ein, wobei eine weitere Sauerstoffzufuhr nicht zu einer erhöhten Bildung an PCDD/F führt.

6 Zusammenfassung

Seit der Entdeckung von polychlorierten Dibenzodioxinen und Dibenzofuranen in Abgas und Flugasche von Müllverbrennungsanlagen in den 80er Jahren stehen diese Verbindungen im Mittelpunkt zahlreicher Untersuchungen. Hierbei kristallisierten sich zwei wesentliche Bildungstheorien heraus. Dies ist einerseits die Reaktion von Vorläuferverbindungen (Precursor-Theorie) wie polychlorierte Benzole, Phenole, Biphenyle und andererseits die de-novo Synthese, bei der die Verbindungen direkt aus aromatischen Strukturen der Kohlepartikel der Flugasche gebildet werden. Die de-novo Synthese ist in zwei grundlegende Reaktionen aufgeteilt: der metallkatalysierte Transfer von Chlorid auf die Kohlepartikel und die ebenfalls metallkatalysierte Niedertemperaturoxidation der Kohlepartikel zu CO und CO₂ mit polychlorierten organischen Spurenstoffen als Nebenprodukte. In beiden Reaktionen besitzen Kupfer(II)-Ionen eine wichtige Rolle als Katalysatoren.

In dieser Arbeit sollte an Modellsystemen der Transfer von organischem und anorganischem Chlor auf die Kohlepartikel und die PCDD/PCDF untersucht werden. Zunächst wurde an einem Modellsystem (Quarzsand, Aktivkohle, CuCl₂, KCl) die Chlorübertragung mit anorganischem Chlor in Helium Atmosphäre untersucht. Hierbei stand das Verhältnis zwischen umgesetzten Kupfer und gebildeten organischen Chlor im Mittelpunkt. Weiterhin wurde die Bildung von PCDD/PCDF aus anorganischer Chlorquelle unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre (synth. Luft) untersucht.

Im Temperaturbereich der de-novo Synthese (250-350°C) unterliegen die PCDD und PCDF auf Flugasche einer Dechlorierung. Zudem sind im Rauchgas von Verbrennungsanlagen zahlreiche chlorierte organische Verbindungen vorhanden. Hierbei stellt sich die Frage, ob organisch gebundenes Chlor ebenfalls der de-novo Synthese für die Bildung von PCDD und PCDF zur Verfügung steht. Zur Klärung dieser Problemstellung wurden Experimente an einer Modellmischung (Quarzsand, Aktivkohle, Kupfersulfat), sowie einer Flugasche mit Tetrachlormethan in der Gasphase als Chlorquelle durchgeführt. Tetrachlormethan weist eine hohe thermische Stabilität auf und da kein Wasserstoff gebunden ist, ist eine direkte Abspaltung von HCl nicht möglich. Auch die Bildung von Cl₂ unter diesen Bedingungen ist unwahrscheinlich. Zudem ist CCl₄ kein Aromat und kann somit nicht als Vorläuferverbindung für die PCDD und PCDF fungieren.

Zur Bestimmung des Verhältnisses von umgesetzten Kupfer und gebildeten organischen Chlor war es notwendig, ein Verfahren zu entwickeln, mit dem Kupfer(II)- und Kupfer(I)-Ionen quantifiziert werden können. Aufgrund von Adsorptionseffekten, die zu Minderfindungen führten, war es nicht möglich die Quantifizierung mit naßchemischen Standardverfahren wie die Redox-Titrimetrie oder

Spektralphotometrie mittels spezifischer Komplexe durchzuführen. Deshalb wurde eine Kombination von ESR-Spektroskopie und RFA-Analyse gewählt. Hierbei werden beide Analysen am Festkörper (Modellsystem) durchgeführt. Mit der ESR-Spektroskopie wurde die Kupfer(II)-Konzentration und mit RFA die Summe aus Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Konzentration quantifiziert. Die ESR-Spektroskopie ermöglichte eine Quantifizierung der Kupfer(II)-Ionen ab 0,1% Kupfer in der Modellmischung. Aus der Differenz beider Messwerte wurde die Kupfer(I)-Konzentration bestimmt, da eine Bildung von Kupfer(0) unter den Bedingungen nicht zu erwarten war.

In thermischen Experimenten mit anorganischer Chlorquelle unter Inertgasatmosphäre (Helium) konnte gezeigt werden, dass die Bildung von organisch gebundenem Chlor in direktem Zusammenhang mit der Reduktion von Kupfer(II) steht. Hierbei wurde ein Verhältnis zwischen reagiertem Kupfer(II) und gebildeten organischem Chlor von 2:1 gefunden. Dies entspricht der von Nonhebel für homogene Chlorierungen postulierten Reaktion:



Diese Reaktion ist mit dem verwendeten Modellsystem bei 350°C bereits nach ca. 5 Minuten, bei 300°C nach ca. 10 Minuten und bei 250°C nach ca. 30 Minuten beendet. Da unter Helium eine Reoxidation der Kupfer(I)-Ionen ausgeschlossen ist, kommt die Reaktion trotz eines Überschusses an Chlorid nach den angegebenen Zeiten zu einem Stop. Durch die Abwesenheit von Sauerstoff konnte die Oxidation der Kohlenstoffpartikel nicht stattfinden, was mit einem unveränderten TOC-Wert gezeigt werden konnte. Zudem findet keine Bildung von polychlorierten Dibenzodioxinen und Dibenzofuranen statt.

In Experimenten unter Sauerstoff konnte eine Reoxidation der Kupfer(I)-Ionen aufgezeigt werden, welche sich in höheren Konzentrationen von gebildetem organischem Chlor zeigt (86 µmol Cl/g gegenüber 53 µmol Cl/g unter Helium). Hierbei kommt die Bildung von organisch gebundenem Chlor nicht zu einem Stop, sondern steigt über den gesamten Reaktionszeitraum von 60 Minuten an. Die in diesen Experimenten gebildeten PCDD und PCDF spiegeln das Verhalten der beiden Reaktionen (Chlorierung und Oxidation) in Bezug auf die Reaktionszeit und Temperatur wider. Bei höheren Temperaturen und längeren Reaktionszeiten ist der Abbau von Kohlenstoff, die Bildung von organischem Chlor (AOX) sowie die Bildung der PCDD/PCDF erhöht. Hierbei ist die Bildung von PCDD und PCDF gegenüber der Bildung von organischem Chlor zeitlich verzögert. Damit konnte die Notwendigkeit der Chlorübertragung auf die Kohlenstoffpartikel für die Bildung von PCDD und

PCDF gezeigt werden. Bei 350°C und 60 minütiger Reaktionszeit werden Konzentrationen der PCDD von 2840 ng/g und der PCDF von 4500 ng/g erreicht.

Die Experimente mit organischer Chlorquelle (CCl_4) unter Inertgasatmosphäre (Stickstoff) zeigten, dass weder ein Transport von Chlor auf die Kohlepartikel noch eine Bildung von PCDD/PCDF stattfand. Zudem wurde das eingesetzte CCl_4 am Reaktorausgang zu 100% wiedergefunden. Es fand somit keine Reaktion statt.

Dagegen wurde unter Sauerstoff eine sehr hohe Chlorierung der Kohlenstoffpartikel (bis zu 10% des eingesetzten Chlors) als auch eine sehr hohe Bildung von PCDD und PCDF beobachtet. Diese liegt bei 60 minütiger Reaktionszeit um den Faktor 180 höher als für das vergleichbare System mit anorganischem Chlor als Chlorquelle. In Experimenten mit verschiedenen Mischungen konnte gezeigt werden, dass für den Transfer des Chlors vom CCl_4 auf die Kohlenstoffpartikel (und PCDD/PCDF) die Anwesenheit von Kupferionen sowie von Sauerstoff notwendig ist. Mit den durchgeführten Messungen können jedoch keine eindeutigen Aussagen über Reaktionswege oder Mechanismen dieser Reaktionen getroffen werden.

Die Wiederholung dieser Experimente mit Flugasche zeigte nur eine geringfügige Steigerung der Bildung von PCDD und PCDF um das 3,2 Fache. Hierbei ist allerdings zu beachten, dass die Flugasche bereits gealtert ist und nicht die Reaktivität einer frischen Flugasche in einem Elektrofilter besitzt. Zudem unterliegen die PCDD/PCDF auf der Flugasche einer Dechlorierung und somit einem Abbau. Dieser Effekt wird auf dem Modellsystem nicht beobachtet.

Basierend auf der Erkenntnis, dass organisches Chlor bei Anwesenheit von Kupfer(II)-Verbindungen als eine sehr effiziente Chlorquelle für die Chlorierung der Kohlepartikel fungiert und somit zu hohen PCDD/PCDF-Konzentrationen führt, können die hohen Bildungsraten und die Chlorhomologienmuster in Müllverbrennungsanlagen erklärt werden. Für detaillierte mechanistische Aussagen könnten Experimente mit isotoopenmarkierten Chloriden sowie chlororganischen Verbindungen aufschlussreich sein.

7 Literaturverzeichnis

- 1 Bliefert C.: Umweltchemie; VCH Weinheim, **1994**, 1. Aufl., 279-283
- 2 Sandermann W.: Die Entdeckungsgeschichte des 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-p-dioxin; Naturwissenschaftl. Rundschau, **1984**, 5, 173-178
- 3 Olie K., Vermeulen P. L., Hutzinger O.: Chlorodibenzo-p-dioxins and chlorodibenzo-p-furans are trace components of fly ash and flue gas of some municipal waste incinerators in the Netherlands, Chemosphere, **1977**, 6, 455-459
- 4 Neidhard H., Herrmann M.: Abbau, Persistenz, Transport polychlorierter Dibenzodioxine und Dibenzofurane in der Umwelt, VDI Berichte Nr. 634 **1987**, 303-316
- 5 Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz vom 27.02.1986 (GMBI S.95)
- 6 Siebzehnte Verordnung zur Durchführung des Bundesimmissionsschutzgesetzes (Verordnung über Verbrennungsanlagen für Abfälle und ähnliche brennbare Stoffe - 17. BImSch V) vom 23.11.1990; BGBl. I, S. 2545, berichtigt S. 2382
- 7 Vogg H., Stieglitz L.: Thermal Behaviour of PCDD/PCDF in Fly Ash from Municipal Incinerators, Chemosphere **1986**, 15, 1373-1378
- 8 Stieglitz L., Vogg H.: On Formation Conditions of PCDD/PCDF in Fly Ash from Municipal Waste Incinerators; Chemosphere **1987**, 16, 1917-1922
- 9 Stieglitz L., Vogg H.: Bildung und Abbau von Polychlordibenzodioxinen und -furanen in Flugaschen der Müllverbrennung; GIT Fachzeitschrift für das Laboratorium **1988**, 2, 4-11
- 10 Stieglitz L., Zwick G., Beck J., Roth W., Vogg H.: On the De-Novo-Synthesis of PCDD/PCDF on Fly Ash of Municipal Waste Incinerators; Chemosphere **1989**, 18, 1219-1226
- 11 Stieglitz L., Zwick G., Beck J., Bautz H., Roth W.: The Role of Particulate Carbon in the De-Novo-Synthesis of Polychlorinated Dibenzodioxins and -Furans in Fly Ash; Chemosphere **1990**, 20, 1953-1985
- 12 Stieglitz L., Zwick G., Beck J., Bautz H., Roth W.: Carbonaceous Particles in Fly Ash - a Source for the De-Novo-Synthesis of Organochloro compounds; Chemosphere **1989**, 19, 283-290
- 13 Bliefert C.: Umweltchemie: VCH Weinheim, **1994**, 1. Aufl., 280
- 14 Schlatter C.: Fakten zur allgemeinen Toxizität und zur Kanzerogenität von 2,3,7,8-TCDD als Grundlage einer Risikoermittlung; Chemie und Fortschritt, **1985**, 1, 13-20
- 15 Berchtold F.: Prediction of vapor pressure, boiling points and enthalpies of fusion for twenty-nine halogenated dibenzo-p-dioxins and fifty-five dibenzofurans by a vapor pressure correlation method; Chemosphere, **1989**, 18, 783-788
- 16 Walker P.L., Shelef M., Anderson R. A.: Catalysis of carbon gasification. In: Chemistry and Physics of Carbon; Walker P. L. (edt.), Edward Arnold, London **1968**, 287-383
- 17 Sambeth, J.: Der Seveso-Unfall Nachrichten für Chemie; Technik und Labor **1982**, 30, 367-371

- 18 Masuda Y., Schecter A., Papke, O.: Concentrations of PCBs, PCDFs and PCDDs in the blood of Yusho patients and their toxic equivalent contribution; *Chemosphere*, **1998**, 37, 1773-1780
- 19 Guo Y., et al.: Chloracne, goiter, and anemia 12 years after PCB/PCDF poisoning. Follow-up of the Taiwan Yucheng cohort; *Organohalogen Compounds*, **1996**, 30, 223-227
- 20 Cikryt P.: Die Gefährdung des Menschen durch Dioxin und verwandte Verbindungen *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1991**, 39(6), 648-656
- 21 Lenoir D., Sandermann H.: Entstehung und Wirkung von Dioxinen; *Biologie in unserer Zeit*, **1993**, 23, 363-369
- 22 Eikmann T., Fischer A. B., Eikmann S.: Toxikologie und Belastungspfade von Dioxinen; *VDI Bericht Nr. 1298*, **1996**, 1-15
- 23 Yang J.-H.: Alterations of Signal Transduction Pathways Involved in 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin Induced Malignant Transformation of Human Cells in Culture; *Chemosphere* **1998**, 36, 3015-3031
- 24 Sandermann W.: Die Entdeckungsgeschichte des 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxins (TCDD, Dioxin, Sevesogift); *Naturwissenschaftliche Rundschau* **1984**, 37(5), 173-178
- 25 Hutzinger O., Fink, M., Thoma, H.: PCDD und PCDF: Gefahr für Mensch und Umwelt?; *Chemie in unserer Zeit*, **1986**, 20(5), 165-170
- 26 Fiedler H.: Dioxine in Produkten und Abfällen; *VDI Berichte Nr. 1298*, **1996**, 231-246
- 27 Ballschmieter K.: Dioxine; *VCH Weinheim*, **1996**, 81
- 28 Ballschmieter K.: Dioxine; *VCH Weinheim*, **1996**, 82-85
- 29 Ballschmieter K.: Dioxine; *VCH Weinheim*, **1996**, 88-90
- 30 Karasek F. W., Dickson L. C.; Mechanism of formation of polychlorinated Dibenzo-p-dioxins produced on municipal incinerator fly ash from reactions of chlorinated Phenols; *Journal of Chromatography*, **389** (1987) 127-137
- 31 Schwarz G.: Bildung und Verhalten von organischen Spurenstoffen auf Flugaschen der Müllverbrennung; *Dissertation 1991*, Universität Heidelberg
- 32 Froese K. L., Hutzinger O.: Chlorinated Aromatic Hydrocarbons in Heterogeneous Combustion Reactions of C₂ Aliphatics. Part II. Ethylene and Ethane; *Organohalogen Compounds*, **1995**, 23, 339-342
- 33 Froese K. L., Hutzinger O.: Chlorinated Aromatic Hydrocarbons in Heterogeneous Combustion Reactions of C₂ Aliphatics. Part I. Acetylene; *Organohalogen Compounds*, **1995**, 23, 335-338
- 34 Mulder P., Jarmohamed W.: Oxychlorination and combustion of propene on fly-ash. Formation of chlorinated benzenes, dibenzodioxins and dibenzofurans; *Organohalogen Compounds*, **1993**, 11, 273-276
- 35 Addink R., Cnubben P. A. J, Olie K.: Formation of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins/Dibenzofurans on Fly ash from Precursors and Carbon Model Compounds; *Carbon*, **1995**, 33(10), 1463-1471

- 36 Nito S., Takeshita R.: Identification of Phenolic Compounds in Fly Ash from Municipal Waste Incineration by Gas Chromatography and Mass Spectrometry; *Chemosphere*, **1996**, 33(11), 2239-2253
- 37 Oehme M., Manø A., Mikalsen A.: Formation and Presence of Polyhalogenated and Polycyclic Compounds in the Emissions of Small and Large Scale Municipal Incinerators; *Chemosphere*, **1987**, 16(1), 143-153
- 38 Aittola J.-P., Vänni P.: Effect of Combustion Optimization on Emissions of chloroaromatics from a Semimodern Municipal Solid Waste Combustion (MSW) Plant; Organohalogen Compounds, **1992**, 8, 213-216
- 39 Ballschmiter K., Kirschmer P., Zoller W.: Experiments in High-Temperature Chemistry of Organohalogenes *Chemosphere*, **1986**, 15(9-12), 1369-1372
- 40 Jay K., Stieglitz L.: Identification and Quantification of Volatile Organic Components in Emissions of Waste Incineration Plants; *Chemosphere*, **1995**, 30(7), 1249-1260
- 41 Norström A., Andersson K., Rappe C.: Formation of Chlorodibenzofurans by Irradiation of Chlorinated Diphenyl Ethers; *Chemosphere*, **1976**, 1, 21-24
- 42 Buser H. R.: Formations of Polychlorinated Dibenzofurans (PCDF) and Dibenzo-p-dioxins (PCDD) from the Pyrolysis of Chlorobenzenes; *Chemosphere*, **1979**, 6, 415-424
- 43 Lindahl R., Rappe C.: Formation of Polychlorinated Dibenzofurans (PCDFs) and Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins (PCDDs) from the Pyrolysis of Polychlorinated Diphenyl Ethers; *Chemosphere*, **1980**, 9, 351-361
- 44 Kende A. S., Decamp M. R.: Smiles Rearrangement in the Synthesis of Hexachlorodibenzo-p-dioxins; *Tetrahedron Letters*, **1975**, 33, 2877-2280
- 45 Tuppurainen K., Halonen I., Ruuskanen J.: Di-xospiro-type Structures as Intermediates in the Formation of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins. A Semi-empirical AM1 Molecular Orbital Study; *Chemosphere*, **1996**, 32(7), 1349-1356
- 46 Gray A. P., Cepa S. P., Cantrell J. S.: Intervention of the Smiles Rearrangement in Synthesis of Dibenzo-p-dioxins; *Tetrahedron Letters* **1975**, 33, 2873-2876
- 47 Dickson L. C., Karasek F. W.: Mechanisms of Formation of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins Produced on Municipal Incinerator Flyash from Reactions of Chlorinated Phenols; *Journal of Chromatography*, **1987**, 389(127), 137
- 48 Altwicker E. R., Milligan M. S.: Formation of Dioxins: Competing Rates Between Chemically Similar Precursors and De Novo Reactions; *Chemosphere*, **1993**, 27(1-3), 301-307
- 49 Milligan M. S., Altwicker E. R.: Chlorophenol Reactions on Fly Ash. 2. Equilibrium Surface Coverage and Global Kinetics; *Environ. Sci. Technol.*, **1996**, 30(1), 230-236
- 50 Wilhelm J., et al.: Mechanistic Studies on the Role of PH's and related Compounds in PCDD/F formation on Model Fly Ashes; 6th Int. Congress on Toxic Combustion Byproducts, Karlsruhe **1999**, 91-92
- 51 Scholz M., Stieglitz L., Will R., Zwick G.: The Formation of PCB on Fly Ash and Conversion to PCDD/PCDF; *Organohalogen Compounds*, **1997**, 31, 538-541

- 52 Scholz M.: Reaktionen von Polychlorierten Biphenylen an Flugaschen von Müllverbrennungsanlagen; Dissertation, Universität Heidelberg **1997**
- 53 Wilhelm, J.; unveröffentlichte Ergebnisse, Forschungszentrum Karlsruhe **1999**
- 54 Sidhu S., Dellinger B.: The Effect of Hydrocarbons on PCDD/F Formation in the Gas-Phase Oxidation of 2,4,6-Trichlorophenol; *Organohalogen Compounds* **1997**, 31, 469-474
- 55 Stieglitz L.: Selected Topics on the de Novo Synthesis of PCDD/PCDF on Fly Ash; *Environ. Eng. Science*, **1998**, 15(1), 5-18
- 56 Stieglitz L., Bautz H., Roth W., Zwick G.: Investigation of Precursor Reactions in the De-Novo-Synthesis of PCDD/PCDF on Fly Ash; *Organohalogen Compounds*, **1995**, 23, 319-322
- 57 Stieglitz L., Bautz H., Roth W., Zwick G.: Investigation of Precursor Reactions in the De-Novo-Synthesis on Fly Ash; *Chemosphere*, **1997**, 34(5-7), 1083-1090
- 58 Stieglitz L., Bautz H., Zwick G., Roth W.: On the Dual Role of Metal Catalysis in the De-Novo-Synthesis of Organochlorine Compounds on Fly Ash from Municipal Waste Incinerators; *Organohalogen Compounds*, **1996**, 27, 5-9
- 59 Stieglitz L., Eichberger M., Bautz H., Römer J., Schild D.: Investigation of Chloride Transfer and Oxydation as Processes in the De-Novo-Synthesis of PCDD/PCDF on Fly Ash; *Organohalogen Compounds*, **1994**, 20, 391-396
- 60 Stieglitz L., Eichberger M., Schleihauf J., Beck J., Zwick G., Will R.: The Oxydative Degradation of Carbon and its Role in the De-Novo-Synthesis of Organohalogen Compounds in Fly Ash; *Organohalogen Compounds*, **1992**, 8, 285-288
- 61 Stieglitz L., Eichberger M., Schleihauf J., Beck J., Zwick G., Will R.: The Oxidative Degradation of Carbon and its Role in the De-Novo-Synthesis of Organohalogen Compounds in Fly Ash; *Chemosphere*, **1993**, 27(1-3), 343-350
- 62 Schwarz G., Stieglitz L.: Formation of Organohalogen Compounds in Fly Ash by Metal-Catalyzed Oxidation of Residual Carbon; *Chemosphere*, **1992**, 25(3), 277-282
- 63 Stieglitz L., Vogg H., Zwick G., Beck J., Bautz H.: On the Formation Conditions of Organohalogen Compounds from Particulate Carbon of Fly Ash; *Chemosphere*, **1991**, 23(8-10), 1255-1264
- 64 Stieglitz L.; *Chemische Reaktionen in Flugaschen*; KFK Berichte, **1992**, 5000
- 65 Lasagni M., Collina E., Pitea D.: Degradation of Octachlorodibenzofuran and Octachlorodibenzo-p-dioxin Spiked on Fly Ash: Kinetics and Mechanism; *Environ. Sci. Technol.*, **1995**, 29(3), 577-585
- 66 Ryan S. P.: unveröffentlichte Ergebnisse; Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, NY, **1999**
- 67 Hagenmaier H., Brunner H., Haag R., Kraft M.: Copper-Catalyzed Dechlorination/Hydrogenation of Polychlorinated-p-dioxins, Polychlorinated Dibenzofurans, and Other Chlorinated Aromatic Compounds; *Environ. Sci. Technol.*, **1987**, 21(11), 1085-1088

- 68 Nonhebel D. C.: Copper-catalysed Single-electron Oxidations and Reductions; Chem. Soc. (London) Spec. Publ., **1970**, 24, 409-437
- 69 Milligan M. S., Altwicker E. R.: The Catalytic Gasification of Carbon in Incinerator Fly Ash; Carbon, **1993**, 31(6), 977-986
- 70 Milligan M. S., Altwicker E. R.: The Relationship between de Novo Synthesis of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans and Low-Temperature Carbon Gasification in Fly Ash; Environ. Sci. Technol., **1993**, 27(8), 1595-1601
- 71 Eichberger, M.: Thermoanalytische Untersuchungen der Kohlenstoffoxidation in Flugasche sowie in synthetischen Mischungen; Diplomarbeit **1992**, Universität Heidelberg
- 72 Ranish J.M., Walker P.L.: Models for Roughening of Graphite during its Catalyzed Gasification; Carbon, **1990**, 28, 887-896
- 73 Eichberger M.: Zusammenhang zwischen der Kohlenstoffstruktur und der Bildung organischer Spurenstoffe auf Flugaschen; Dissertation **1995**, Universität Heidelberg
- 74 Zheng M., et al.: Mechanism of Formation of Polychlorinated Biphenyls from the Pyrolysis of Chlorbenzenes; Organohalogen Compounds, **1999**, 41,15-17
- 75 Sidhu S.: Role of Aliphatic Precursors in the Formation Mechanism of PCDD/F, PCB and PCN; Organohalogen Compounds, **1999**, 41,59-62
- 76 Olie, K.: Congener Distributions of PCDDs/PCDFs as Evidence for Catalytical vs Non-Catalytic Formation in Combustion Processes; Presentation at „19th International Symposium on Halogenated Environmental Organic Pollutants and POPs, 1999, Venice, Italy
- 77 Jiménez-Leal P.: Umsetzung von Kohlenwasserstoffen an Flugaschen unter besonderer Berücksichtigung der Bildung von aromatischen Chlorverbindungen; Dissertation Universität Heidelberg **1998**
- 78 Verein Deutscher Ingenieure: Messen von Emissionen - Messen von Reststoffen Messen von polychlorierten Dibenzodioxinen und -furanen im Rein- und Rohgas von Feuerungsanlagen mit der Verdünnungsmethode. Bestimmung in Filterstaub, Kesselasche und in Schlacken; VDI-Richtlinien **1990**
- 79 Betriebsanleitung AOX-Bestimmungsapparatur, LHG Karlsruhe
- 80 Wünsch G.: Optische Analysenmethoden zur Bestimmung anorganischer Stoffe; Sammlung „Gäschen“, Walter de Gruyer Verlag, **1975**, 2606, 166-171
- 81 Jander-Jahr, Maßanalyse, Walter de Gruyer Verlag, **1989**, 15. Aufl., 180-181
- 82 Jander-Jahr, Maßanalyse, Walter de Gruyer Verlag, **1989**, 15. Aufl., 201-204
- 83 Schleihauf J.: Der Einfluß von HCl und SO₂ auf die Bildung von Organochlorverbindungen auf Flugasche; Dissertation, Universität Heidelberg **1996**
- 84 Taylor P. H., Dellinger B., Tirey D. A.: Int. J. Chem. Kinet. **1991**, 23, 1051-1047
- 85 Addink R., Olie K.: Role of Oxygen in Formation of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins/Dibenzofurans from Carbon on Fly Ash; Environ. Sci. Technol., **1995**, 29(6), 1586-1590
- 86 Walker jr. P.L., et al., Catalysis of carbon Gasification; Chemistry and Physics of Carbon, **1969**,287-383

- 87 Schoonenboom M. H., Smit P. N., Olie K.: Alumina as a Model Support in the Formation and Dechlorination of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans; *Chemosphere*, **1992**, 25(12), 1897-1906
- 88 Bansal S.R., et al.: Reactions of copper[II]halides with aromatic compounds –IX; *Tetrahedron* **1973**, 29, 993-999
- 89 Addink R., Bakker W. C. M., Olie K.: Influence of HCl and Cl₂ on the Formation of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins/Dibenzofurans in a Carbon/Fly Ash Mixture; *Environ. Sci. Technol.* **1995**, 29(8), 2055-2058
- 90 Addink R., et al.: Surface catalysed formation of PCDD/F during municipal waste incineration; *Chemosphere* **1990**, 20, 1929-1934
- 91 Addink R., Bakker W. C. M., Olie, K.: Influence of H₂O and HCl in the formation of PCDD/F in a carbon/fly ash mixture; *Organohalogen Compounds*, **1993**, 8, 205-108
- 92 Luijk R., Akkerman D. M., Slot P., Olie K., Kapteijn F.: Mechanisms of Formation and Destruction of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans in Heterogeneous Systems; *Environ. Sci. Technol.*, **1994**, 28(2), 312-321
- 93 Luijk R., Dorland C., Kapteijn F., Govers H. A.J.: The formation of PCDDs and PCDFs in the catalyzed combustion of carbon: implications for coal combustions; *Fuel*, **1993**, 72, 343-347
- 94 Karasek F. W., Dickson L. C.: Model Studies of Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxin Formation during Municipal Refuse Incineration; *Science*, **1987**, 237, 754-756
- 95 Hell K.: Untersuchung von Vorläuferreaktionen bei der De-Novo-Synthese von Polychlorierten Dibenzodioxinen und Dibenzofuranen auf Modellflugasche und Flugasche von Müllverbrennungsanlagen; *Dissertation 1999*, Universität Heidelberg
- 96 Born J. G. P.: On the Formation of Dibenzo-p-dioxin and Dibenzofurans in Combustion Processes; *Ph.D. Thesis*, Leiden University, The Netherlands **1992**
- 97 De Leer W. B., Lexmond R. J., De Zeeuw M. A.: De-novo-synthesis of Chlorinated Biphenyls, Dibenzofurans and Dibenzo-p-dioxins in the Fly Ash Catalyzed Reaction of Toluene with Hydrochloric Acid; *Chemosphere*, **1989**, 19, 1141-1152
- 98 Schneider M.: Entwicklung einer Isomerenspezifischen Analyse für polychlorierte Naphthaline in Halowaxen und auf Flugaschen; *Diplomarbeit 1996*, Universität Heidelberg
- 99 Lear A. E., Brown T.C., Haynes B. S.: Formation of metastable oxide complexes during the oxidation of carbons at low temperature. Presented at the Symposium on combustion, Orleans, **1990**, 1192-1197
- 100 Laine N. R., et al.: The importance of active surface area in the carbon-oxygen-reaction; *J. Phys. Chem.* **1963**, 67, 2030-2034
- 101 Addink R.: Mechanisms of Formation and Destruction of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and -Dibenzofurans in Heterogeneous Systems; *Dissertation*, Universität Amsterdam **1995**
- 102 Addink R., Altwicker E. R.: Formation of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins/ Dibenzofurans in Waste Combustion: Role of Chlorine – Review; *Organohalogen Compounds*, **1996**, 27, 1-4

- 103 Addink R., Altwicker E. R.: Role of Copper Compounds in the De Novo Synthesis of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins/Dibenzofurans; *Environ. Eng. Science* **1998**, 15(1), 19-27
- 104 Addink R., Espourteille F., Altwicker E. R.: The Role of NaCl and CaCl₂ in the Formation of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins/Dibenzofurans from Carbon; *Organohalogen Compounds*, **1996**, 27, 20-23
- 105 Akki U., Mulholland J. A.: Gas-Phase Formation of Dioxin and Other Aromatic Products from 2,6-Dichlorophenol Pyrolysis; *Organohalogen Compounds*, **1997**, 31, 475-479
- 106 Albrecht I. D., Naikwadi K. P., Karasek F. W.: Investigation of the De Novo Process Using ¹³C Amorphous Carbon; *Organohalogen Compounds* **1992**, 8, 217-220
- 107 Altwicker E., Milligan M. S.: Formation of Dioxins: Competing Rates Between Chemically Similar Precursors and De Novo Reactions; *Organohalogen Compounds* **1992**, 8, 221-224
- 108 Ballschmiter K., Bacher R.: *Dioxine*; VCH Verlag, Weinheim **1996**
- 109 Beard A., Naikwadi K. P., Karasek F. W.: Formation of Polychlorinated Dibenzofurans by Chlorination and de Novo Reactions with FeCl₃ in Petroleum Refining Processes; *Environ. Sci. Technol.*, **1993**, 27(8), 1505-1511
- 110 Becker M., Phillips E., Safe E.: Polychlorinated Diphenyl Ethers - A Review; *Toxicological and Environmental Chemistry*, **1991**, 33, 189-200
- 111 Blaha J., Hagenmaier H.: Time Dependence of the De Novo Synthesis of PCDD/PCDF and Potential Precursors on a Model Fly Ash; *Organohalogen Compounds*, **1995**, 23, 403-406
- 112 Buekens A., Comelis E., Huang H., Dewettinck T.: Fingerprints of Dioxin from Thermal Industrial Processes, *Organohalogen Compounds*, **1998**, 36, 123-126
- 113 Cikryt P.: Dioxine: Wirkungsmechanismen und Risiken; *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, **1991**, 39(12), 1405-1406
- 114 Clement R.E.: Sources, Emissions, Transport and Fate; *Chemosphere*, **1989**, 18, 1329-1330
- 115 DOW, Chemical Co. Midland, MI, USA: The Trace Chemistries of Fire - a Source of and Routes for the Entry of Chlorinated Dioxins into the Environment, **1978**
- 116 Gullett B.: The Effect of Metal Catalysts on the Formation of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxin and Polychlorinated Dibenzofuran Precursors; *Chemosphere*, **1990**, 20(10-12), 1945-1952
- 117 Gullett B., Bruce K.R., Beach L.O., Drago A.M.: Mechanistic Steps in the Production of PCDD and PCDF during Waste Combustion; *Chemosphere*, **1992**, 25(7-10), 1387-1392
- 118 Hagenmaier H., Brunner H., Haag R., Kraft M.: Copper-Catalyzed Dechlorination/Hydrogenation of Polychlorinated-p-dioxins, Polychlorinated Dibenzofurans, and Other Chlorinated Aromatic Compounds; *Environ. Sci. Technol.*, **1987**, 21(11), 1085-1088
- 119 Hutzinger O., Fiedler H.: Entstehung und Vorkommen polychlorierter Dibenzo-p-dioxine (PCDDs) und Dibenzofurane (PCDFs); *VDI Berichte Nr. 634*, **1987**, 17-35

- 120 Laue G., Herzs Schuh R.: Influence of Carbon Morphology and Various Metal Catalysts on the De-Novo-Synthesis of PCDD/F; *Organohalogen Compounds*, **1997**, 31, 542-545
- 121 Louw R., Grotheer H.-H., Kanters M. J., Wiater I.: Gas-Phase Pathways to "Dioxins" from Halogenated Phenols; *Organohalogen Compounds*, **1996**, 27, 26-29
- 122 Mandl B.: Die Bildung organischer Verbindungen bei der Reaktion von Toluol mit Flugasche in flüssiger Phase und Gasphase; Dissertation, Universität Heidelberg **1994**
- 123 Mandl B., Stieglitz L.: Fly Ash as a Catalyst for Dimerisation of Toluene; *Organohalogen Compounds*, **1992**, 8, 139-142
- 124 Mandl B., Stieglitz L.: Formation of Organic Compounds from Toluene with Fly Ash as Catalyst; *Chemosphere*, **1993**, 27(1-3), 179-186
- 125 Milligan M. S., Altwicker E. R.: Mechanistic Aspects of the De Novo Synthesis of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Furans in Fly Ash from Experiments Using Isotopically Labeled Reagents; *Environ. Sci. Technol.*, **1995**, 29(5), 1353-1358
- 126 Morimoto K., Kenji T.: Effect of Humic Substances on the Enzymatic Formation of OCDD from PCP; *Organohalogen Compounds*, **1995**, 23, 387-392
- 127 Neidhard H., Herrmann M.: Abbau, Persistenz, Transport polychlorierter Dibenzodioxine und Dibenzofurane in der Umwelt; *VDI Berichte Nr. 634*, **1987**, 303-316
- 128 Olie K., Addink R., Schoonenboom M.: Metals as Catalysts During the Formation and Decomposition of Chlorinated Dioxins and Furans in Incineration Process; *Journal of the Air & Waste Management Association*, **1998**, 48(1), 101-105
- 129 Schneider M., Stieglitz L., Will R., Zwick G.: Formation of Polychlorinated Naphthalenes on Fly Ash; *Organohalogen Compounds*, **1996**, 27
- 130 Shaub W.M., Tsang W.: Overview of Dioxin Formation in Gas and Solid Phases under Municipal Incinerator Conditions, in Keith L.H., Rappe C., Choundhary G.: "Chlorinated Dibenzodioxins and Dibenzofurans in the Total Environment II" Butterworth Publishers, Stoneham, MA **1985**, 469-487
- 131 Sommeling P.M., Mulder P., Louw R.: Formation of PCDFs during Chlorination and Oxidation of Chlorobenzene in Chlorine/Oxygen mixtures around 340°C; *Chemosphere*, **1994**, 29, 2015-21018
- 132 Weber P.: Die Bildung chlorierter organischer Spurenstoffe in Abhängigkeit von der Korngröße der Flugasche; Diplomarbeit **1996**, Universität Heidelberg
- 133 Jay K., Stieglitz L.: On the mechanism of formation of polychlorinated aromatic compounds with copper (II) chloride; *Chemosphere* **1991**, 22, 987-995
- 134 von Kinele H., Bäder E.: *Aktivkohle und ihre industrielle Anwendung*, Enke Verlag, Stuttgart, **1990**
- 135 Addink R., et al.: Formation Experiments of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins/ Dinezofurans with Na³⁷Cl; *Organohalogen Compounds*, **1999**, 41, 69-72

Abkürzungsverzeichnis

AOX	Adorbierbares Organisches Halogen
DD	Dibenzodioxin
DF	Dibenzofuran
EPA	Environmental Protection Agency
HRGC	hochauflösende Gaschromatographie
HRMS	hochauflösende Massenspektroskopie
iStD	Interner Standard
LRGC	niedrigauflösende Gaschromatographie
LRMS	niedrigauflösende Massenspektroskopie
PCB	polychlorierte Biphenyle
PCBz	polychlorierte Benzole
PCDD	polychlorierte Dibenzodioxine
PCDF	polychlorierte Dibenzofurane
PCN	polychlorierte Naphthaline
PCP	Pentachlorphenol
PCPh	polychlorierte Phenole
TC	Gesamter Kohlenstoff Gehalt
TIC	Totalionenchromatogramm
TOC	Gesamter organischer Kohlenstoff Gehalt
VOX	flüchtiges organisches Halogen

250°C	0 Min	1 Min	2 Min	5 Min	10 Min	30 Min	60 Min
TetraCDD	0.00	0.21	0.17	0.11	0.27	0.24	0.17
PentaCDD	0.01	0.09	0.11	0.24	0.10	0.09	0.11
HexaCDD	0.01	0.32	0.46	0.16	0.36	0.19	0.19
HeptaCDD	0.04	0.61	0.82	0.20	0.26	0.35	0.26
OktaCDD	0.07	0.10	0.36	0.51	1.21	0.42	0.67
Summe	0.13	1.33	1.92	1.22	2.20	1.29	1.40

250°C	0 Min	1 Min	2 Min	5 Min	10 Min	30 Min	60 Min
TetraCDF	0.85	0.92	1.72	1.16	0.66	0.85	1.12
PentaCDF	0.92	0.62	0.71	0.60	0.90	0.80	1.78
HexaCDF	1.01	1.94	0.98	1.14	0.86	1.87	1.14
HeptaCDF	0.74	1.60	0.36	0.53	0.42	0.58	1.90
OktaCDF	0.93	1.15	0.64	0.34	1.47	1.00	1.78
Summe	4.45	6.23	4.41	3.77	4.31	5.10	7.72

300°C	0 Min	1 Min	2 Min	5 Min	10 Min	30 Min	60 Min
TetraCDD	0.00	0.03	0.00	0.02	0.06	0.04	0.06
PentaCDD	0.01	0.04	0.01	0.02	0.05	0.03	0.01
HexaCDD	0.01	0.05	0.01	0.03	0.17	0.03	0.15
HeptaCDD	0.04	0.12	0.04	0.05	0.10	0.07	0.47
OktaCDD	0.07	0.66	0.07	0.14	0.66	0.26	0.77
Summe	0.13	0.90	0.13	0.26	1.04	0.43	1.46

Konzentrationen der PCDD und PCDF in den Experimenten mit Modellmischungen unter Helium Atmosphäre bei 250°C, 300°C und 350°C in ng/g Modellmischung (zu Kapitel 5.1.1).

Konzentrationen der PCDD und PCDF in den Experimenten mit Modellmischungen unter Helium Atmosphäre bei 250°C, 300°C und 350°C in ng/g Modellmischung (zu Kapitel 5.1.1).

300°C	0 Min	1 Min	2 Min	5 Min	10 Min	30 Min	60 Min
TetraCDF	0.12	0.06	0.06	0.06	0.15	0.08	0.15
PentaCDF	0.14	0.01	0.01	0.01	0.04	0.07	0.15
HexaCDF	0.72	0.03	0.03	0.03	0.05	0.16	0.21
HeptaCDF	0.64	0.06	0.06	0.06	0.06	0.29	0.20
OktaCDF	0.60	0.20	0.20	0.20	0.23	1.52	0.57
Summe	2.22	0.36	0.36	0.36	0.53	2.12	1.28

350°C	0 Min	1 Min	2 Min	5 Min	10 Min	30 Min	60 Min
TetraCDD	0.62	0.13	0.02	0.04	0.02	0.04	0.06
PentaCDD	0.59	0.06	0.00	0.10	0.00	0.01	0.00
HexaCDD	0.46	0.03	0.03	0.00	0.00	0.02	0.05
HeptaCDD	0.74	0.02	0.02	0.05	0.01	0.09	0.17
OktaCDD	0.89	0.16	0.12	0.00	0.00	0.40	0.23
Summe	3.30	0.40	0.19	0.19	0.03	0.56	0.51

350°C	0 Min	1 Min	2 Min	5 Min	10 Min	30 Min	60 Min
TetraCDF	1.11	0.01	0.19	0.07	0.04	0.85	1.20
PentaCDF	0.57	0.01	0.28	0.09	0.02	0.31	1.04
HexaCDF	1.02	0.02	1.81	0.00	0.02	0.26	1.88
HeptaCDF	0.13	0.02	0.33	0.04	0.02	0.29	1.05
OktaCDF	0.57	0.31	0.21	0.00	0.07	0.99	1.37
Summe	3.40	0.37	2.82	0.20	0.17	2.70	6.54

250°C	0 Min	1 Min	2 Min	5 Min	10 Min	30 Min	60 Min
TetraCDD	0.02	0.04	0.04	0.06	0.19	1.87	0.69
PentaCDD	0.00	0.10	0.01	0.00	0.24	1.95	0.98
HexaCDD	0.03	0.00	0.02	0.05	0.78	4.80	5.16
HeptaCDD	0.02	0.05	0.09	0.17	2.30	29.78	37.55
OktaCDD	0.12	0.00	0.40	0.23	59.38	179.53	298.70
Summe	0.19	0.19	0.56	0.51	62.89	217.93	343.08

250°C	0 Min	1 Min	2 Min	5 Min	10 Min	30 Min	60 Min
TetraCDF	0.07	0.19	0.04	1.20	0.36	0.48	0.35
PentaCDF	0.09	0.28	0.01	1.04	0.75	1.01	1.29
HexaCDF	0.00	1.81	1.02	1.88	1.86	4.20	7.13
HeptaCDF	0.04	0.33	0.90	3.05	12.68	40.87	76.73
OktaCDF	0.00	0.21	1.40	6.37	65.30	284.90	409.40
Summe	0.20	2.82	3.37	13.54	80.95	331.46	494.90

300°C	0 Min	1 Min	2 Min	5 Min	10 Min	30 Min	60 Min
TetraCDD	0.04	0.15	0.60	0.14	0.48	1.80	0.49
PentaCDD	0.02	0.01	0.32	0.07	0.61	2.70	1.26
HexaCDD	0.05	0.93	0.89	1.45	3.76	7.81	9.39
HeptaCDD	0.04	2.07	3.95	12.93	18.20	129.53	128.74
OktaCDD	0.46	2.69	4.17	27.16	40.46	1108.44	1255.55
Summe	0.61	5.85	9.93	41.75	63.51	1250.28	1395.43

Konzentrationen der PCDD und PCDF in den Experimenten mit Modellmischungen in synthetischer Luft bei 250°C, 300°C und 350°C in ng/g Modellmischung (zu Kapitel 5.1.2).

Konzentrationen der PCDD und PCDF in den Experimenten mit Modellmischungen in synthetischer Luft bei 250°C, 300°C und 350°C in ng/g Modellmischung (zu Kapitel 5.1.2).

300°C	0 Min	1 Min	2 Min	5 Min	10 Min	30 Min	60 Min
TetraCDF	0.01	1.09	0.72	1.06	0.64	0.80	6.60
PentaCDF	0.00	1.62	1.09	0.92	0.79	0.70	24.20
HexaCDF	0.01	1.07	1.80	4.10	3.45	6.81	109.50
HeptaCDF	0.11	1.72	1.46	8.71	39.75	109.53	261.84
OktaCDF	0.17	2.56	4.09	43.28	71.30	968.44	2825.60
Summe	0.30	8.06	9.16	58.07	115.93	1086.28	3227.74

350°C	0 Min	1 Min	2 Min	5 Min	10 Min	30 Min	60 Min
TetraCDD	0.25	0.97	1.40	2.40	3.34	2.90	4.98
PentaCDD	0.76	1.16	1.97	1.79	5.70	9.42	5.36
HexaCDD	1.28	3.05	4.62	4.92	12.07	26.97	57.80
HeptaCDD	0.50	8.37	19.30	22.81	40.97	159.01	385.10
OktaCDD	1.04	20.94	41.92	148.20	361.90	1457.83	2390.50
Summe	3.83	34.49	69.21	180.12	423.98	1656.13	2843.74

350°C	0 Min	1 Min	2 Min	5 Min	10 Min	30 Min	60 Min
TetraCDF	0.11	0.63	1.16	4.14	2.02	6.82	6.72
PentaCDF	0.12	0.97	1.94	2.22	4.76	24.39	24.49
HexaCDF	0.36	7.83	10.93	3.30	13.43	121.07	112.02
HeptaCDF	0.17	9.14	12.22	11.44	47.24	362.93	402.15
OktaCDF	0.78	28.38	49.78	188.62	381.40	1906.19	3952.00
Summe	1.54	46.95	76.03	209.72	448.85	2421.40	4497.38

synth. Luft Zeit [min]	AOX		
	250 °C [µg Cl/g]	300°C [µg Cl/g]	350°C [µg Cl/g]
0	0.0	0.0	0.0
1	10.4	13.8	25.1
2	14.3	27.3	45.8
5	29.2	52.5	62.0
10	47.5	57.1	69.9
30	52.7	72.6	78.5
60	59.3	77.7	86.4

Helium Zeit [min]	AOX		
	250 °C [µg Cl/g]	300°C [µg Cl/g]	350°C [µg Cl/g]
0	0.0	0.0	0.0
1	11.3	11.2	17.8
2	13.2	--	45.7
5	20.7	35.7	52.1
10	25.3	56.2	52.4
15	39.0	53.9	49.4
30	52.0	54.7	56.6
60	51.8	56.7	52.5

AOX-Messwerte der Experimenten mit der Modellmischung in synthetischer Luft und in Helium bei 250°C, 300°C und 350°C in µmol Cl/g Modellmischung (zu Kapitel 5.1.1 und 5.1.2).

Konzentrationen der PCDD/PCDF in den Experimenten mit der Modellmischung und Tetrachlormethan als Chlorquelle in synthetischer Luft bei 300°C und verschiedenen Kupfer(II)konzentrationen (0,1 bis 0,45% Cu) ng/g Modellmischung (zu Kapitel 5.2-2 / 5.2-3).

0,45% Cu Zeit [min]	Tetra-CDD [ng/g]	Penta-CDD [ng/g]	Hexa-CDD [ng/g]	Hepta-CDD [ng/g]	Octa-CDD [ng/g]
1	1	1	11	10	55
2	1	1	13	11	191
5	1	2	14	20	258
10	1	1	21	135	268
30	1	1	33	661	1032
60	3	1	9	1307	5107

Tetra-CDD [ng/g]	Penta-CDD [ng/g]	Hexa-CDD [ng/g]	Hepta-CDD [ng/g]	Octa-CDD [ng/g]
1	1	11	10	55
1	1	13	11	191
1	2	14	20	258
1	1	21	135	268
1	1	33	661	1032
3	1	9	1307	5107

Tera-CDF [ng/g]	Penta-CDF [ng/g]	Hexa-CDF [ng/g]	Hepta-CDF [ng/g]	Octa-CDF [ng/g]
1	4	5	63	752
2	15	9	107	1002
1	12	15	142	1439
10	10	33	644	1990
14	14	42	868	5943
33	122	24	942	27938

0,30% Cu Zeit [min]	Tetra-CDD [ng/g]	Penta-CDD [ng/g]	Hexa-CDD [ng/g]	Hepta-CDD [ng/g]	Octa-CDD [ng/g]
1	1	1	4	4	43
2	1	1	4	6	79
5	1	3	11	15	198
10	1	1	16	92	207
30	1	1	16	139	619
60	2	6	24	793	3432

Tetra-CDD [ng/g]	Penta-CDD [ng/g]	Hexa-CDD [ng/g]	Hepta-CDD [ng/g]	Octa-CDD [ng/g]
1	1	4	4	43
1	1	4	6	79
1	3	11	15	198
1	1	16	92	207
1	1	16	139	619
2	6	24	793	3432

Tera-CDF [ng/g]	Penta-CDF [ng/g]	Hexa-CDF [ng/g]	Hepta-CDF [ng/g]	Octa-CDF [ng/g]
1	3	8	59	371
2	13	9	96	581
3	15	13	121	918
4	12	36	617	1620
9	13	35	821	4790
26	35	38	853	21683

0,20% Cu Zeit [min]	Tetra-CDD [ng/g]	Penta-CDD [ng/g]	Hexa-CDD [ng/g]	Hepta-CDD [ng/g]	Octa-CDD [ng/g]
1	1	2	7	9	42
2	1	2	8	9	73
5	1	1	11	16	119
10	1	2	15	100	209
30	1	1	25	126	595
60	1	1	6	735	1774

Tetra-CDD [ng/g]	Penta-CDD [ng/g]	Hexa-CDD [ng/g]	Hepta-CDD [ng/g]	Octa-CDD [ng/g]
1	2	7	9	42
1	2	8	9	73
1	1	11	16	119
1	2	15	100	209
1	1	25	126	595
1	1	6	735	1774

Tera-CDF [ng/g]	Penta-CDF [ng/g]	Hexa-CDF [ng/g]	Hepta-CDF [ng/g]	Octa-CDF [ng/g]
1	4	4	41	219
1	6	7	79	306
2	13	14	88	605
9	11	29	564	1281
11	15	31	790	3297
8	16	27	807	15054

0,10% Cu Zeit [min]	Tetra-CDD [ng/g]	Penta-CDD [ng/g]	Hexa-CDD [ng/g]	Hepta-CDD [ng/g]	Octa-CDD [ng/g]
1	1	1	2	6	24
2	1	1	1	5	45
5	1	2	3	4	63
10	2	3	17	98	376
30	1	1	12	107	409
60	2	3	5	653	682

Tetra-CDD [ng/g]	Penta-CDD [ng/g]	Hexa-CDD [ng/g]	Hepta-CDD [ng/g]	Octa-CDD [ng/g]
1	1	2	6	24
1	1	1	5	45
1	2	3	4	63
2	3	17	98	376
1	1	12	107	409
2	3	5	653	682

Tera-CDF [ng/g]	Penta-CDF [ng/g]	Hexa-CDF [ng/g]	Hepta-CDF [ng/g]	Octa-CDF [ng/g]
1	1	3	7	74
1	2	2	57	120
1	1	1	67	171
9	6	26	258	783
6	9	28	676	1567
21	19	23	742	6813

Gasfluss [ml/min] PCDD/F [ng/g]	25 (10,1% O ₂)		50 (10,1% O ₂)		50 (10,1% O ₂)		100 (10,1% O ₂)	
	PCDD	PCDF	PCDD	PCDF	PCDD	PCDF	PCDD	PCDF
Tetra	2	46	2	4	8	48	2	39
Penta	12	41	32	49	73	81	90	127
Hexa	35	39	97	85	107	96	260	186
Hepta	33	17	127	63	97	39	79	68
Octa	42	45	61	46	49	30	74	44
Σ	123	188	319	247	335	294	505	465

Gasfluss [ml/min] PCDD/F [ng/g]	100 (10,1% O ₂)		200 (10,1% O ₂)		50 (20,1% O ₂)		100 (20,1% O ₂)	
	PCDD	PCDF	PCDD	PCDF	PCDD	PCDF	PCDD	PCDF
Tetra	16	56	22	244	6	66	14	146
Penta	66	127	84	221	29	97	115	208
Hexa	138	135	184	223	134	80	268	231
Hepta	152	97	191	95	138	95	233	91
Octa	106	83	376	491	136	134	227	132
Σ	478	498	857	1276	443	472	857	808

Konzentrationen der PCDD und PCDF in den Experimenten mit der EPA-Flugasche und verschiedenen Flussraten (Sauerstoffmengen) in synthetischer Luft bei 300°C und 30 Minuten Reaktionszeit in ng/g Flugasche (zu Kapitel 5.5).