

## Die Verteilung polychlorierter Dibenzodioxine und -furane auf die gasförmige- und feststoffgebundene Phase im Rauchgas von Abfallverbrennungsanlagen

Andreas Smolka <sup>A)</sup>, Klaus Gerhard Schmidt <sup>B)</sup>

<sup>A)</sup> RZR Herten, Im Emscherbruch 11, D-45699 Herten

<sup>B)</sup> Institut für Umwelttechnologie und Umweltanalytik IUTA e.V. Bliersheimer Str. 60, D-47229 Duisburg

### 1. Einleitung

Polychlorierte Dibenzodioxine (PCDD) und polychlorierte Dibenzofurane (PCDF) können im Rauchgas von Abfallverbrennungsanlagen sowohl gasförmig als auch an Feststoffen gebunden vorliegen. Die Verteilung der PCDD/F auf die einzelnen Phasen ist dabei ein wichtiger Aspekt für die Auswahl und Effizienz von Gasreinigungsverfahren.

In einer Reihe von Studien<sup>1)-4)</sup> wurde die Verteilung organischer Verbindungen auf die gasförmige und feststoffgebundene Phase in der Umgebungsluft und ihre Abhängigkeit von verschiedenen Parametern, z.B. dem Sättigungsdampfdruck und der Temperatur untersucht. Zur Beschreibung der Gas-/Feststoffverteilung kann auf der Grundlage der physikalischen Adsorptionstheorie ein entsprechendes Modell abgeleitet werden. Im Rahmen der vorliegenden Untersuchung zur Gas-/Feststoffverteilung der PCDD/F im Rauchgas wurden an zwei Abfallverbrennungsanlagen Messungen durchgeführt.

### 2. Theorie

Auf der Grundlage der physikalischen Einkomponentenadsorption nach Langmuir ergibt sich folgende Gleichung zur Beschreibung der Gas-/Feststoffverteilung:

$$\frac{C_G}{C_P} = \frac{1}{c \cdot \Theta} \cdot p^0 \quad (1)$$

mit  $c = \frac{m_{\infty}^*}{M} \cdot b \cdot R \cdot T$

$C_G$ : Konzentration der Komponente in der Gasphase [ng/m<sup>3</sup>]

$C_P$ : Konzentration der Komponente in der feststoffgebundenen Phase [ng/m<sup>3</sup>]

$p^0$ : Sättigungsdampfdruck [Pa]

$\Theta$ : Feststoffoberflächenanteil [m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>]

$m_{\infty}^*$ : Menge bei monomolekularer Oberflächenbelegung [g/m<sup>2</sup>]

$b$ : Langmuir-Konstante

$R$ : Allgemeine Gaskonstante [J/mol K]

$T$ : Temperatur [K]

$M$ : Molekulargewicht [g/mol]

Der Parameter  $c$  ist allgemein abhängig von der Temperatur und verschiedenen Stoffparametern, dabei ist in der Konstanten  $b$  die Bindungsenthalpie zwischen der Komponente und dem Feststoff enthalten. Der Feststoffoberflächenanteil  $\Theta$  ist abhängig vom Staubgehalt, von der Partikelgrößenverteilung, der geometrischen Form der Partikeln und der Porosität bzw. inneren Oberfläche. Hierbei wird bereits ersichtlich, daß aufgrund der schwer zu bestimmenden Einflußparameter eine genaue Berechnung der Gas-/Feststoffverteilung kaum möglich ist. Mit vereinfachenden Annahmen läßt sich dennoch eine Abschätzung zur Gas-/Feststoffverteilung der PCDD/F für die Bedingungen im Rauchgas durchführen und insbesondere die Abhängigkeit vom Sättigungsdampfdruck darstellen. Unter der Annahme, daß  $c$  bei gegebener Temperatur für die Gruppe der PCDD/F konstant ist, ist die Gas-/Feststoffverteilung nach Gleichung (1) eine lineare Funktion vom Sättigungsdampfdruck.

In erster Näherung kann  $\Theta$ , unter der Voraussetzung, daß die Anlagerung auf einer Kugeloberfläche stattfindet, aus der Staubkonzentration im Rauchgas, einem mittleren Teilchendurchmesser und einer mittleren Feststoffdichte abgeschätzt werden. Zur Bestimmung der Konstanten  $c$  müssen Abschätzungen anhand von Literaturdaten vorgenommen werden.

Die Transformation der Gleichung (1) führt zu folgender linearen Funktion mit einem theoretischen Wert für die Geradensteigung von  $m=1$ .

$$\log \frac{C_G}{C_P} = m \cdot \log p^0 - \log(c \cdot \Theta) \quad (2)$$

Beispielhaft für das Rauchgas nach der Naßwäsche einer Abfallverbrennungsanlage ist in der Abbildung 1 der mögliche Bereich für die Verteilung der PCDD/F in Abhängigkeit vom Sättigungsdampfdruck der Kongeneren schraffiert dargestellt. Die entsprechenden Dampfdrücke stammen aus Extrapolationen der Daten von Rordorf<sup>5)</sup>. Die Pfeilrichtung gibt die Verschiebung der Geraden mit zunehmenden  $c$  und  $\Theta$  an. Einen erheblichen Einfluß hat dabei der Staubgehalt, der mit Werten zwischen 0,1 und 10 mg/m<sup>3</sup> entsprechend große Variationen von  $\Theta$  verursacht. Dadurch bedingt ergeben sich Verteilungen zwischen fast vollständig gasförmig bzw. feststoffgebundenen PCDD/F.

### 3. Messungen

Es wurden isokinetische Probenahmen im Rauchgas nach der Naßwäsche ( $T=65^\circ\text{C}$ ) an zwei Abfallverbrennungsanlagen durchgeführt. Dazu wurde ein Teilgasstrom an verschiedenen Positionen im Rauchgaskanal entnommen und über einen mit Quarzwatte gestopften Filter geführt. Außerhalb des Kanals wurden die wässrigen Rauchgasbestandteile kondensiert und die gasförmigen Komponenten in einer XAD-2 Kartusche adsorbiert. Während einer Probenahmezeit von ca. 6 Stunden wurde ein Probegasvolumen von ca. 15 m<sup>3</sup> entnommen. Die Aufbereitung und Analyse der beiden Probenfraktionen Filter und Kondensat/Adsorbens erfolgte im Labor. Die Quantifizierung der PCDD/F erfolgte mit einem HRGC/HRMS-System (Carlo-Erba/VG Autospec). Es wurden 16 Kongenere der PCDD/F mit Chloratomen in 2,3,7,8-Stellung und die Homologensummen Tetra bis Octa bestimmt.

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

In der Abbildung 2 ist das Verhältnis der Konzentrationen in der Filterfraktion (Index F) und der Kondensat/Adsorbens-Fraktion (Index K) über den Sättigungsdampfdruck der einzelnen Kongenere beispielhaft für eine Messung dargestellt.

Generell werden nur geringe feststoffgebundene Anteile der PCDD/F gefunden. Mit zunehmendem Dampfdruck steigen die Anteile in der Kondensat/Adsorbens-Fraktion. Die lineare Regression der Meßwerte aus der Abbildung 2 zeigt zwar eine gute Korrelation ( $r^2=0,93$ ), allerdings liegt die Steigung der Regressionsgeraden mit  $m=0,71$  unter dem theoretischen Wert von 1. Für das Produkt  $c \cdot \Theta$  wurde ein Wert von  $2,1 \cdot 10^{-4}$  Pa ermittelt.

Andere Meßreihen zeigen ähnliche Ergebnisse. In der Abbildung 3 sind die entsprechenden Regressionsgeraden dargestellt. Die Steigungen liegen mit Werten zwischen 0,32 und 0,76 immer unter dem theoretischen Wert von 1. Die Korrelationen sind mit Werten für  $r^2$  zwischen 0,88 und 0,95 bis auf die mit \* gekennzeichnete Messung ( $r^2 = 0,54$ ) akzeptabel.

Die absoluten Abweichungen der einzelnen Messungen untereinander können aufgrund der Vielzahl von Einflußfaktoren innerhalb des Verbrennungs- und Rauchgasreinigungsprozesses keinen einzelnen Parametern zugeordnet werden. Eine Korrelation mit dem Staubgehalt im Rauchgas führte zu keinem Ergebnis, da die Gehalte mit Werten unter  $1 \text{ mg/m}^3$  sehr niedrig lagen und nur geringfügig variierten. Ein wesentlicher Faktor für die Größe des Feststoffoberflächenanteils dürfte jedoch die Struktur der Partikeln und die Partikelgrößenverteilung sein.

Im Vergleich zum theoretischen Wert für die Geradensteigung  $m=1$  nach Gleichung (2) zeigen die aus den Messungen ermittelten Werte von  $m < 1$  eine Überschätzung der feststoffgebundenen Anteile für die Kongeneren mit hohem Dampfdruck und eine Unterschätzung für die Kongeneren mit niedrigem Dampfdruck. Bei den modelltheoretischen Betrachtungen wird die Unabhängigkeit der Konstanten  $c$  von den einzelnen Kongeneren vorausgesetzt. Eine Steigung kleiner 1 deutet darauf hin, daß  $c$  mit zunehmendem Dampfdruck ansteigt und somit die Kongeneren mit höherem Dampfdruck stärker an die Feststoffe gebunden werden.

Ein weiterer Einflußfaktor auf die Gas-/Feststoffverteilung ist das Auftreten sogenannter "nicht-wechselfähiger" feststoffgebundener Anteile<sup>6)</sup>, welche nicht mit der Gasphase in Wechselwirkung stehen. In diesem Fall weisen die Ergebnisse ebenfalls eine Zunahme dieser Anteile mit zunehmendem Dampfdruck aus.

Das Auftreten von meßtechnischen Einflüssen muß ebenfalls berücksichtigt werden. Hier sei die Artefaktbildung während der Probenahme genannt. Die modelltheoretische Behandlung der Gas-/Feststoffverteilung basiert auf dem physikalischen Gleichgewicht zwischen den beiden Phasen. Die Wechselwirkung der im Probenfilter abgeschiedenen feststoffgebundenen Anteile mit der Gasphase während der Probenahme kann die Verteilung in Abhängigkeit von den kinetischen Faktoren beeinflussen. Die Geradensteigungen  $m < 1$  deuten darauf hin, daß unter der Annahme einer fortschreitenden Anlagerung der

Kongenere aus der Gasphase an die abgeschiedenen Partikeln eine schnellere Adsorption der Kongenere mit höherem Dampfdruck stattfindet.

## **5. Literatur**

- 1) H. Yamasaki, K. Kuwata, H. Miyamoto: "Effects of Ambient Temperature on Aspects of Airborne Polycyclic Aromatic Hydrocarbons"; *Environmental Science Technology*, Vol.16, No.4, 1982, S.189-194
- 2) B. D. Eitzer, R. A. Hites: "Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans in the Ambient Atmosphere of Bloomington, Indiana"; *Environmental Science Technology*, Vol.23, No.11, 1989, S.1389-1395
- 3) J. F. Pankow, T. F. Bidleman: "Interdependence of the slopes and intercepts from log-log correlation of measured Gas-Particle Partitioning and vapor pressure-I. Theory and analysis of available data"; *Atmospheric Environment* Vol.26A, No.6, 1992, S.1071-1080
- 4) G. Umlauf, H. Kaupp: "Immissionsmessung organischer Spurensbstanzen"; *Staub-Reinhaltung der Luft* 53, 1993, S.209-217
- 5) B. F. Rordorf: " Prediction of vapor pressures, boiling points and enthalpies of fusion for twenty-nine halogenated Dibenzo-p-dioxns and fifty-five Dibenzofurans by a vapor pressure correlation method"; *Chemosphere*, Vol.18, No.1-6, 1989, S.783-788
- 6) J. F. Pankow: "The calculated effects of non-exchangeable material on the gas-particulate distributions of organic compounds"; *Atmospheric Environment* Vol.22, No.7, 1988, S.1405-1409

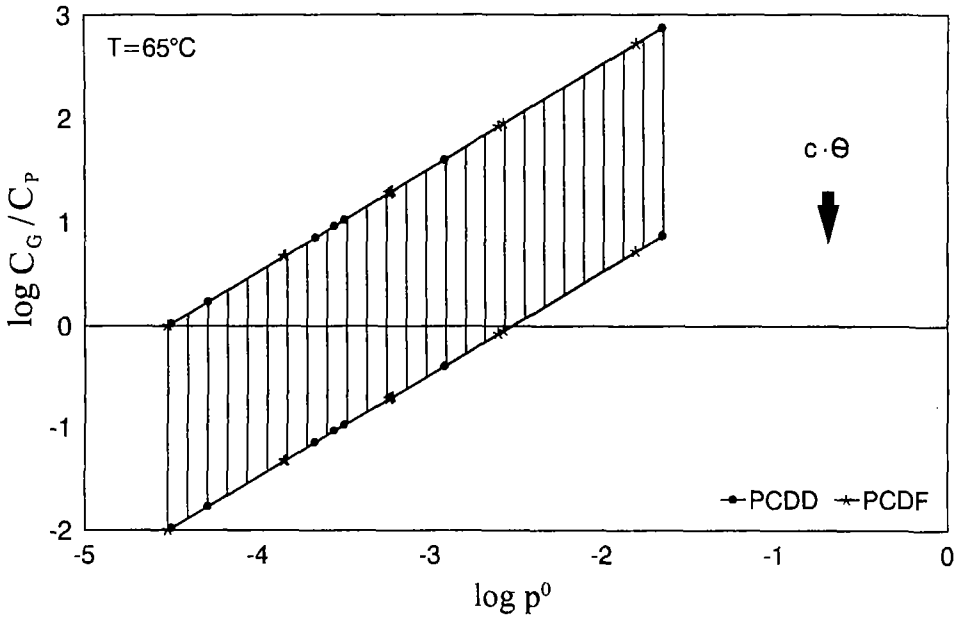


Abb. 1: Theoretische Gas-/Feststoffverteilung der PCDD/F Kongeneren

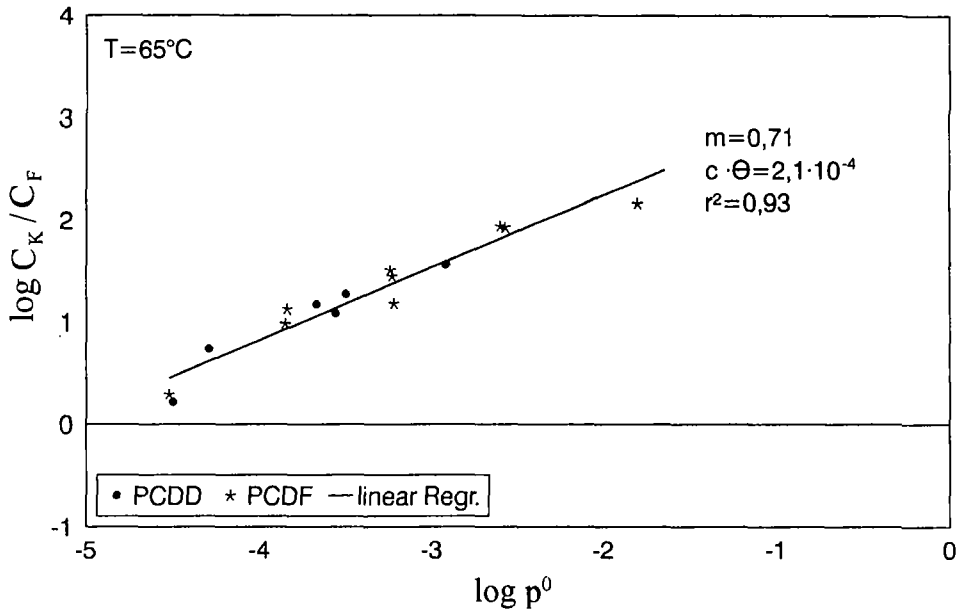


Abb. 2: Gas-/Feststoffverteilung (Messung)

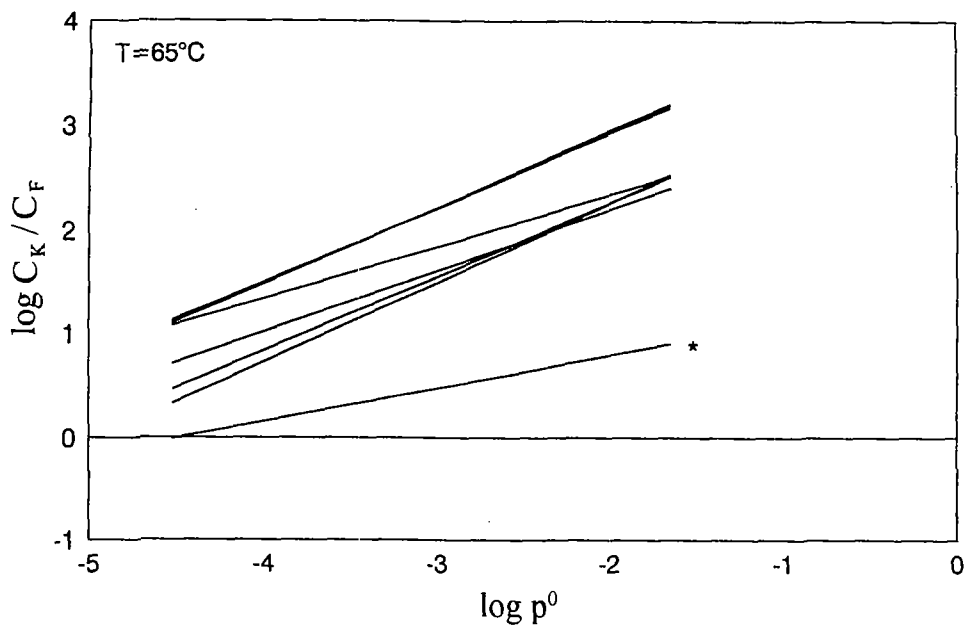


Abb. 3: Lineare Regressionen der Gas-/Feststoffverteilung (Messung)