

Beseitigung von organischen Schadstoffen in Abgasen
durch Oxidation mit Ozon

Dissertation



Zur Erlangung des akademischen Grades

Doktoringenieur (Dr.-Ing.)

genehmigt durch die

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät

(Ingenieurwissenschaftlicher Bereich)

der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von Herrn Ulf Tamm

geboren am 05. Mai 1971 in Schkeuditz

Dekan der Fakultät: Prof. Dr.-Ing. Holm Altenbach

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Martin Sommerfeld

Prof. Dr. rer. nat. Ralph Säuberlich

Prof. Dr. rer. nat. Hubert Vogg

Halle (Saale), 25.11.2002

urn:nbn:de:gbv:3-000004389

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=nbn%3Ade%3Agbv%3A3-000004389>]

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum von 1998 bis 2001 am Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Umweltschutztechnik der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg im Rahmen des Forschungsvorhabens „Reinigung von Dioxin/Furan-belasteten Abgasströmen aus Einäscherungsanlagen mit Hilfe nichtthermischer Plasmen“, daß durch das Ministerium für Umwelt, Naturschutz und Raumordnung des Landes Sachsen-Anhalt gefördert wurde.

Für die wissenschaftliche Betreuung dieser Arbeit und die gewährte Unterstützung bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Martin Sommerfeld und Herrn Prof. Dr. rer. nat. Ralph Säuberlich.

Für hilfreiche Ratschläge und die Durchsicht dieser Arbeit danke ich Herrn Prof. Dr. rer. nat. Hubert Vogt und Herrn Dr.-Ing. habil. Herbert Mohry.

Für Hinweise und hilfreiche Diskussionen bedanke ich mich bei meinen langjährigen Kollegen Dipl.-Ing. Andreas Rückauf.

Die praktische Durchführung der Untersuchungen erfolgte im Krematorium des Gemeinnützigen Feuerbestattungsvereins Halle e.V. in Halle (Saale). Allen Mitarbeitern des Feuerbestattungsvereins gilt Dank für die Unterstützung. Ebenso möchte ich mich für die stete Hilfsbereitschaft der Mitarbeiter der wissenschaftlich-technischen Werkstatt der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg Standort Merseburg bedanken, die erheblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Ulf Tamm

Inhaltsverzeichnis

Symbolverzeichnis	4
1 Einleitung	6
1.1 Stand der Technik	6
1.2 Aufgaben- und Zielstellung	9
2 Grundlagen der chemischen Oxidation	10
2.1 Oxidationsmittel	10
2.2 Entstehung und Erzeugung von Ozon	12
3 Reaktionsmechanismus	15
3.1 Auswahl der Modellsubstanzen	15
3.2 Oxidation von Toluol	15
3.3 Auswahl des Katalysators	17
3.4 Einsatz von Absolyt	18
4 Aufbau der Versuchsanlage	21
4.1 Meßtechnik	25
5 Versuchsdurchführung	27
5.1 Fehlerbetrachtung	28
6 Experimentelle Untersuchung zur Reaktionskinetik	30
6.1 Einfluß der Abgastemperatur	30
6.2 Abhängigkeit der Stoffänderungsgeschwindigkeit von der Konzentration	37
6.3 Einfluß der Korngröße der Katalysatorgranulates	41
7 Einfluß der Abgaszusammensetzung	43
7.1 Kohlenmonoxid	44
7.2 Schwefeldioxid	44
7.3 Stickstoffmonoxid und Distickstoffoxid	45
7.4 Abgasfeuchte	46
8 Auslegung des Festbettreaktors	48
9 Wirtschaftlichkeit und Resüme	51

10	Anwendung des Verfahrens zum Abbau von Dioxinen und Furanen aus Einäscherungsanlagen	55
10.1	Einführung	55
10.2	Stand der Technik in Krematorien	56
10.3	Charakterisierung von Dioxinen und Furanen	61
10.4	Aufbau und Betriebsverhalten der Anlagen	63
10.5	Meßtechnik und Analyseverfahren zur PCDD/F-Bestimmung	67
10.6	Untersuchungen zum Abbau von PCDD/F durch Oxidation mit Ozon	70
10.6.1	Untersuchungen ohne vorgeschaltete Abscheidung von Staubpartikeln	72
10.6.2	Untersuchungen mit vorgeschalteter Abscheidung von Staubpartikeln	76
10.6.3	PCDD/F-Minderung im realen Betrieb	81
10.6.4	Diskontinuierliche Regeneration	85
11	Zusammenfassung/Summary	92

Literatur

Anhang

Symbolverzeichnis

Verwendete Abkürzungen und Indizes:

A	Ausbeute	-
A	Fläche, Querschnitt	m ²
AF	absolute Feuchte	kg/kg
a ₀	volumenspezifische Oberfläche	m ² /m ³
BImSchG	Bundes-Immissionsschutzgesetz	-
BImSchV	Bundes-Immissionsschutzverordnung	-
CO _x	Summe der Kohlenoxide (Kohlenmonoxid, Kohlendioxid)	-
c _i	Konzentration der Komponente i	kmol/m ³
c _i ⁰	Eintrittskonzentration der Komponente i	kmol/m ³
c _p	spezifische Wärmekapazität	kJ/(kg K)
d, d _p	Durchmesser, Adsorbenskorndurchmesser	m
E	Energie, Aktivierungsenergie	kJ/kmol
FID	Flammenionisationsdetektor	-
GC	Gaschromatograph	-
HRGC	hochauflösenden Gaschromatographie	-
HRMS	hochauflösende Massenspektroskopie	-
I-TEQ	Internationales Toxizitätsäquivalent	ng/kg
k	Geschwindigkeitskonstante	Kinetik-abh.
k	Boltzmannkonstante	J/K
k _∞	Frequenzfaktor, Stoßfaktor	Kinetik-abh.
K _{gp}	Gleichgewichts-Verteilungskonstante nach <i>Yamasaki</i>	-
l, l _R	Länge, Reaktorlänge	m
M	Molare Masse	kg/ kmol
M	Molekül	-
MFC	Massflowcontroller	-
m	Masse	kg
ṁ	Massestrom	kg/h
NDIR	Nicht-dispersives Infrarotphotometer	-
n	Reaktionsordnung	-
PCDD	Polychlorierte Dibenzodioxine	-
PCDF	Polychlorierte Dibenzofurane	-
P	Leistung, Leistungseintrag	J/l

p	Druck	Pa
p_D	Dampfdruck	Pa
R	allgemeine Gaskonstante	kJ/(kmol K)
R^*	organisches Radikal	-
r_i	Reaktionsgeschwindigkeit	kmol kg/s
T	Temperatur	K
\bar{t}	Verweilzeit	s
TEF	Toxizitätsäquivalentfaktor	-
u	Umsatz	-
u, u_0	Geschwindigkeit, Leerrohrgeschwindigkeit	m/s
V_R	Reaktorvolumen	m ³
V_{Kat}	Katalysatorvolumen	m ³
V_d	Volumen der dispersen Phase	m ³
\dot{V}	Volumenstrom	m ³ /h
z	Reaktorhöhe	m
β	Stoffübergangskoeffizient	m/h
ε	Porosität (freies Lückenvolumen)	-
ϕ	adsorbierter Anteil: Partikelkonzentration/Gesamtkonzentration	-
Φ_i	Volumenanteil	ppmv
φ	Gasdichte	kg/m ³
φ_s	Schüttdichte	kg/m ³
Θ	spezifische Partikeloberfläche	m ² /g
λ	Wärmeleitfähigkeit	W/(mK)
η	dynamische Viskosität	Pa s
η	elektrischer Wirkungsgrad	-
ν	kinematische Viskosität	m ² /s

Indizes:

A/B	Komponenten A, B
i	Komponente i
K, Kat	Katalysator
R	Reaktor

1 Einleitung

Die Minderung organischer Schadstoffe aus Abgasen stellt eine relevante Aufgabe der Luftreinhaltung und somit übergreifend für den globalen Umweltschutz dar. Im Zuge steigender Anforderungen zeichnet sich insbesondere für kleinere Anlagen eine Verschärfung der gesetzlich vorgegebenen Emissionsgrenzwerte ab. Häufig eingesetzte Abgasreinigungsverfahren, die maßstäblich aus Großanlagen übernommen werden, sind oft im praktischen Betrieb problembehaftet. Die Ursachen liegen vorwiegend in spezifischen Randbedingungen der Prozesse. So können aus häufigen An- und Abfahrphasen der Anlagen erhebliche Auswirkungen auf die Leistungsfähigkeit der Abgasreinigungsanlage resultieren. Weitere Schwierigkeiten bereiten auch vorgegebene bauliche Strukturen, die bei der Anlagenplanung erschwerend hinzukommen. Hierzu bedarf es der Entwicklung effizienter Abgasreinigungsanlagen mit geringem Platzbedarf, sowie einer spezifischen Anpassung an die Reinigungsaufgabe.

Zur Abscheidung und Minderung von organischen Schadstoffen aus Abgasen sowie Abluftströmen sind allgemein eine große Anzahl von Verfahren bekannt. Im folgenden Abschnitt soll ein kurzer Überblick über verfügbare Technologien der Abgasreinigungstechniken gegeben werden.

1.1 Stand der Technik

Die im praktischen Betrieb eingesetzten und bewährten Verfahren zur Abscheidung und Beseitigung von gasförmigen Verunreinigungen werden prinzipiell in Verfahren ohne Rückgewinnung (nicht regenerative) und mit Rückgewinnung der abgeschiedenen Stoffe (regenerative) Verfahren unterteilt [1]. Bei der Wahl der einzusetzenden Verfahren sind neben der Einhaltung der gesetzlich vorgegebenen Emissionswerte die vorliegenden Schadstoffkonzentrationen sowie die zur Schadstoffbeseitigung aufzubringenden Investitions- und Betriebskosten wichtige Kriterien. Weiterhin ist entscheidend, ob die nach der Rückgewinnung vorliegenden Substanzen prozeßintern oder anderweitig betriebswirtschaftlich verwendet werden können. Bild 1.1 zeigt eine allgemeine Übersicht von Verfahren zur Emissionsminderung und betriebsinternen Abluftbehandlung.

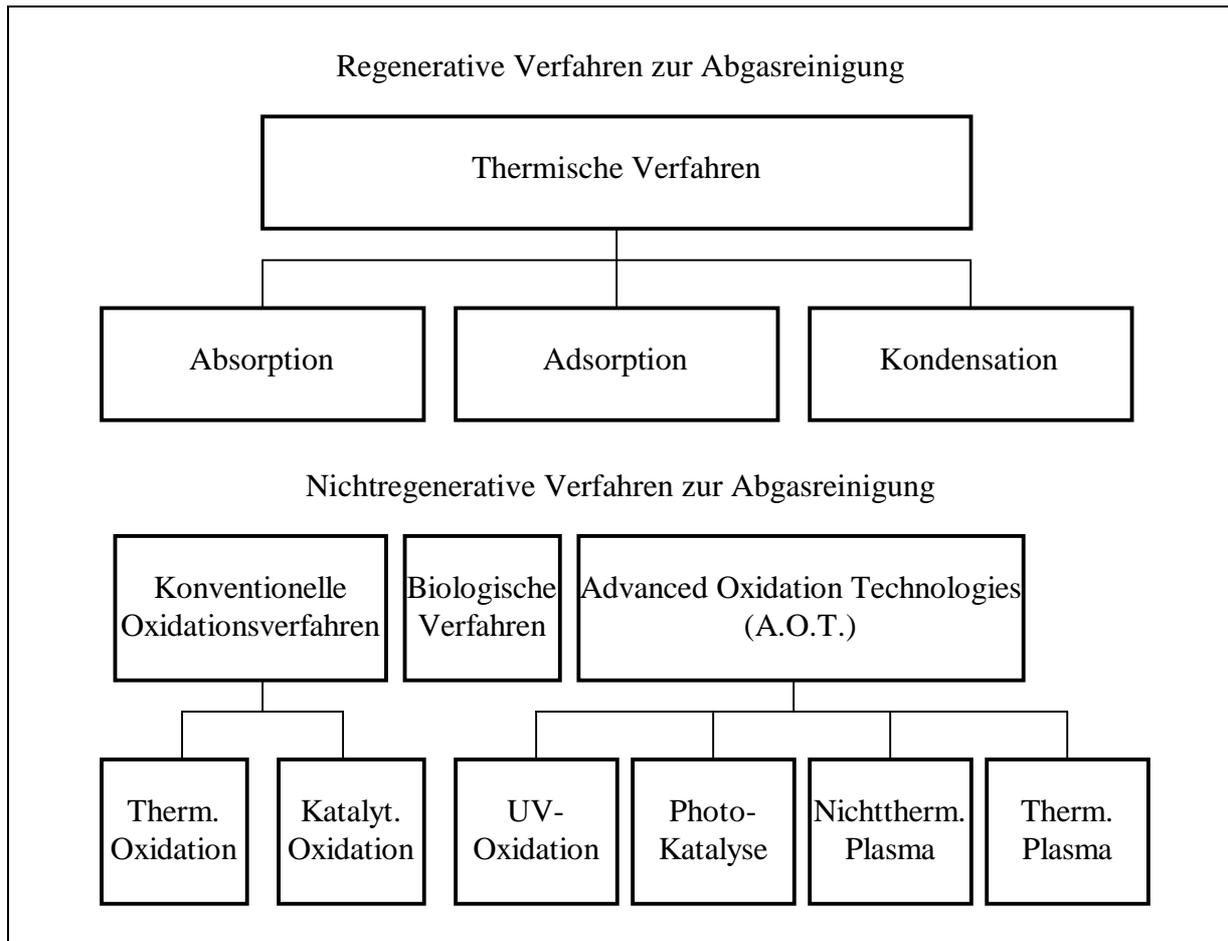


Bild 1.1 Verfahren zur Abscheidung und Beseitigung von gasförmigen Verunreinigungen

Neben dem Einsatz von einstufigen Rauchgasreinigungstechniken erlangen Kombinationslösungen aus mehreren Verfahren immer mehr an Bedeutung. Hierzu wird beispielsweise ein regeneratives Verfahren zur Abscheidung und Rückgewinnung des überwiegenden Teils der Abgasinhaltsstoffe genutzt. Um die Emissionswerte einzuhalten, wird in einer zweiten Stufe ein Verfahren zur Beseitigung des Restschadstoffgehaltes nachgeschaltet [2, 3]. Abhängig vom zu behandelnden Schadstoff ist eine Vielzahl von Ausführungen der einzelnen Verfahren sowie deren Kombinationen möglich. In Tabelle 1.1 ist eine Auswahl erprobter bzw. praktisch umgesetzter Anwendungen zur Abscheidung bzw. Minderung von gasförmigen Verunreinigungen aus Abgasströmen aufgeführt.

Tabelle 1.1 Auswahl von Verfahren zur Abscheidung bzw. Minderung gasförmiger Emissionen

Verfahren	Schadstoffe	Beispiel
Thermische Oxidation	Kohlenwasserstoffe	Regenerative thermische Oxidation KEUCITEX-Verfahren
Katalytische Oxidation	Stickstoffoxide	SCR-Verfahren [4]
	Dioxine/Furane	Oxidation mit V ₂ O ₅ -Katalysatoren - HÜLS GmbH [5]

Tabelle 1.1 (Fortsetzung)

Verfahren	Schadstoffe	Beispiel
Katalytische Oxidation	Dioxine/Furane	DIOx-Katalyse - Fa. Siemens [6]
	Org. Verbindungen	CSA-Prozeß [7]
Adsorption	Org. Verbindungen/ Schwermetalle	Bestandteil des TCR-Verfahrens Fa. ABB [8]
	Dioxine/Furane, Quecksilber	Kombisorbon- Verfahren - Fa. Lurgi [9]
	Org. Verbindungen	VOC-Adsorption [10]
Katalytische Oxidation/ Adsorption	Dioxine/Furane	Versuchsanlage zur Emissionsminderung von Sinteranlagen - Thyssen Krupp Stahl [11]
Biologische Verfahren	Org. Verbindungen	Bio-Trickling-Reaktor [12]
Kondensation	Org. Verbindungen	Krykondensationsverfahren [13]
Absorption	Schwefeldioxid, HCL	Trockenabsorption [14]
H ₂ O ₂ -Oxidation	Org. Verbindungen	VOC-Oxidation [15]
UV-Oxidation	CKW, Aromaten	UV-Oxidationsanlage [16]
Nichtthermisches Plasma (NTP)	Org. Verbindungen	NTP-Verfahren IUT Berlin [17]
Kombination NTP/ Biologische Verfahren	Toluol	Kombinierte Biologie/NTP-Technologie [18]

Grenzen des betriebswirtschaftlichen Einsatzes verschiedener Verfahren zeichnen sich unter anderem mit zunehmender Toxizität ab. Handelt es sich bei den zu behandelten Abgasinhaltsstoffen um toxische Substanzen, deren Wiederverwendung nicht in Betracht kommt, stellt die Verwendung von regenerativen Verfahren lediglich eine Problemverlagerung dar.

Für die Behandlung derartiger Schadstoffe kann durch die Anwendung von katalytisch arbeitenden Verfahren ein effizienter Abbau erfolgen. Hierbei muß aber beachtet werden, daß zum katalytischen Abbau vorwiegend höhere Prozeßtemperaturen erforderlich sind, da diese einen wesentlichen Einfluß auf die notwendige Aktivierungsenergie der chemischen Abbaureaktion haben. Dieser Umstand bedingt, daß der zu behandelnde Abgasstrom in einigen Anwendungsfällen aufgeheizt werden muß und somit zusätzliche Kosten anfallen. Aus diesem Grund wurden alternativ zur Katalyse in der Vergangenheit eine Vielzahl von weiteren Technologien untersucht. Hierzu gehören beispielsweise der Einsatz von UV-Verfahren oder die Anwendung des nichtthermischen Plasmas in der Abgasbehandlung. Ein Vorteil dieser Verfahren liegt in dem teilweise geringeren spezifischen Energieeintrag bezüglich der zu beseitigenden Schadstoffmenge. Häufig ist dies bei sehr niedrigen Schadstoffkonzentrationen der Fall.

1.2 Aufgaben- und Zielstellung

Mit der vorliegenden Arbeit wird ein weitere Verfahrenskombination zur Emissionminderung von organischen Schadstoffen aus kleinen Anlagen vorgestellt. Als vorrangiges Einsatzgebiet sollen Emissionen mit geringen Konzentrationen ($c_{\text{org}} < 200\text{ppmv}$) betrachtet werden. Der gewählte Lösungsansatz liegt in der Anwendung von Ozon zur Entfernung von organischen Schadstoffen. Bekanntlich beruht die oxidative Wirkung in vielen Fällen auf der hohen Reaktionsfähigkeit des freigesetzten atomaren Sauerstoffs beim Ozonzerfall [19, 20]. In der Gasphase vorliegendes Ozon hat für reaktionskinetische Prozesse relativ hohe Beständigkeit [21] und erfordert somit sehr lange Verweilzeiten. Eine Effizienzsteigerung besteht darin, den Ozonzerfall an einem Feststoffkontakt katalytisch zu beschleunigen. Diese Variante bedingt die Einbindung eines Festbettadsorbers, in welchem simultan die Schadstoffe adsorbiert und durch den freigesetzten atomaren Sauerstoff abgebaut werden.

Im Gegensatz zu den bekannten Techniken, bei denen kostenintensive Katalysatoren (MnO_2 , Co_3O_4) zum Einsatz kommen [22], sollen für dieses Anwendungsgebiet ein neues preisgünstiges katalytisch wirkendes Festbettmaterial sowie dessen technische Eignung untersucht werden. Aufbauend auf die Erkenntnisse aus diesen Untersuchungen wird die Minderung von Dioxinen und Furanen (PCDD/F) aus Einäscherungsanlagen mit Ozon dargestellt. Die prinzipielle Wirksamkeit des Verfahrenskonzepts einer oxidativen Dioxinminderung mit Hilfe von Ozon wird durch die in [23] beschriebenen Pilotversuche gestützt. In anderen Veröffentlichungen [24] wurde bereits über die Möglichkeit einer oxidativen Dioxinminderung durch Eindüsen von Wasserstoffperoxid-Lösung berichtet.

Ausgangspunkt war die Zielvorgabe am Beispiel des Krematoriums Halle/S. eine effiziente PCDD/F-Minderungstechnik für die notwendige technische Erneuerung der Feuerbestattungsanlagen nach der 27. BImSchV bereitzustellen. Das Untersuchungsprogramm umfaßte die Erprobung verschiedener Konzeptionen zur oxidativen PCDD/F-Entfernung mittels heterogen-katalysierter Oxidation von Ozon unter realen Betriebsbedingungen. Für den vorliegenden Anwendungsfall wurde eine verfahrensintegrierte Lösungskonzeption angestrebt, die den Gesichtspunkten einer weitgehenden Nutzung der vorhandenen Anlagentechnik folgt.

2 Grundlagen der chemischen Oxidation

2.1 Oxidationsmittel

Bei der Oxidation erfolgt eine Abgabe von Elektronen aus Atomen, Ionen oder Molekülen in Anwesenheit eines Oxidationsmittels. Allgemein versteht man unter Oxidationsmittel solche Elemente und Verbindungen, die bestrebt sind, durch Aufnahme von Elektronen unter Übergang zu einem energieärmeren Zustand stabile Elektronenschalen auszubilden [25]. In der Abluftreinigung finden hauptsächlich Sauerstoff, Ozon oder Wasserstoffperoxid als unmittelbare Oxidationsmittel Anwendung. Weiterhin können durch diese freie Radikale entstehen, die ebenfalls eine oxidierende Wirkung besitzen (z.B. Hydroxylradikale). Ein Maß für die Stärke eines Oxidationsmittels ist das Redoxpotential, welches eine Beziehung des Potentials eines Redoxsystems gegen die Normal-Wasserstoffelektrode bzw. einer anderen Bezugselektrode angibt. In Tabelle 2.1 sind die Standardelektrodenpotentiale ausgewählter Oxidationsmittel gegenüber der Normal-Wasserstoffelektrode im wässrigen Medium aufgeführt. Je größer das Potential eines Stoffes, desto größer ist seine oxidierende Wirkung.

Tabelle 2.1 Standardelektrodenpotentiale ausgewählter Oxidationsmittel [26, 27]

Oxidationsmittel	Standardelektrodenpotential E^0 [V] (pH-Wert=0)
Sauerstoff	+1,23
Wasserstoffperoxid	+1,77
Ozon	+2,07
atomarer Sauerstoff	+2,42
Hydroxylradikale (OH-Radikal)	+2,8

Sauerstoff

Aufgrund des relativ geringen Standardelektrodenpotentials kommt Sauerstoff erst bei hohen Temperaturen ($>500^\circ\text{C}$) als Oxidationsmittel bei der Abluftreinigung in Betracht. Eine Möglichkeit der Anwendung bei niedrigeren Temperaturen wäre der Einsatz von Katalysatoren. Jedoch arbeiten katalytische Verfahren in Bereichen geringer Schadstoffkonzentrationen häufig unwirtschaftlich, da erst bei höheren Konzentrationen ($2\text{-}3\text{ g/m}^3$) ein autothermer Betrieb möglich ist [4].

Wasserstoffperoxid

Wasserstoffperoxid ist eine in Wasser mischbare und in vielen organischen Lösungsmitteln lösliche Flüssigkeit. Wasserstoffperoxid stellt mit einem Standardelektrodenpotential von +1,77 ein gutes Oxidationsmittel dar. Den Zerfall von Wasserstoffperoxid unterscheidet man in den Einelektronen- und Zweielektronenmechanismus [22]. Dabei entstehen beim Einelektronenmechanismus Hydroxylradikale (OH^* -Radikale) und beim Zweielektronenmechanismus Peroxyradikale (OOH^* -Radikale). Nachteilige Eigenschaften des Einsatzes von Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel sind aus der Abwasserbehandlung bekannt. Dabei kommt es bei höheren Temperaturen zu einem exponentiellen Anstieg der Zerfallsgeschwindigkeit. Dies erfordert eine Zugabe von Stabilisatoren, die diese Zersetzungsreaktion inhibieren. Dadurch bedingt wird bei den meisten technischen Anwendungen Wasserstoffperoxid nur unterhalb 80°C eingesetzt [28].

Ozon

Ozon ist ein farbloses und stechend riechendes Gas. Als eine aktive Form des Sauerstoffes äußert das Ozon sehr starke oxidierende Eigenschaften. Eine wesentliche Charakteristik ist der dreiatomige Molekülaufbau und die Isomeriebeziehung zum Sauerstoff. Außer Ozon ist kein weiteres elementares Gas bekannt, daß einen physikalisch und chemisch so genau gekennzeichneten Isomeriefall hat, wie ihn das Ozon beim Sauerstoff aufzeigt. Ozon gehört mit einem Standardelektrodenpotential von +2,07 zu einem der stärksten Oxidationsmittel. Es oxidiert fast alle Metalle zu ihrer höchsten Oxidationsstufe.

Sauerstoff- und Hydroxylradikale

Die Oxidation durch O^* - bzw. OH^* -Radikalen spielt bei photochemischen Prozessen (Photolysereaktionen) eine wichtige Rolle. Eine Vielzahl von photochemischen Reaktionen sind aus der Atmosphärenchemie bekannt. Weiterhin treten diese Mechanismen bei der Oxidation mit UV-Licht auf. Bei Photolysereaktionen kommt es zum Zerfall eines Moleküls durch Licht, wobei das photolytisch gespaltene Molekül in einen instabilen Zustand tritt und durch Energieabgabe an andere Moleküle stabilisiert wird. Eine Quelle von OH^* -Radikalen stellen die Folgeprodukte der Photolyse des Ozons dar. Durch Strahlung im Wellenlängenbereich $310\text{nm} < \lambda < 1200\text{nm}$ entsteht aus Ozon atomarer Sauerstoff im Grundzustand ($\text{O}^{3\text{P}}$) [29, 30],



der sehr schnell mit molekularem Sauerstoff zu Ozon rekombiniert:



Ein weiteres Molekül M (z.B. N_2 , O_2) nimmt dabei die Überschussenergie des angeregten atomaren Sauerstoffs auf. Bei kürzeren Wellenlängen ($\lambda < 310 \text{ nm}$) entstehen bei der Photolyse von Ozon energetisch angeregte Sauerstoffatome ($\text{O}^{1\text{D}}$) [29, 31],



von denen die meisten durch Stoßreaktionen mit N_2 oder O_2 wieder in den Grundzustand $\text{O}^{3\text{P}}$ überführt werden (Gl. 2.4) und anschließend mit O_2 zu Ozon rekombinieren (siehe (Gl. 2.1)).



Ein geringer Teil des energetisch angeregten Sauerstoffatoms ($\text{O}^{1\text{D}}$) reagiert mit Wasser bzw. Wasserdampf unter Bildung des OH^* -Radikals [29, 32]



Der Oxidationsprozeß der OH^* -Radikale verläuft über eine Radikalkette mit organischen Radikalen (R^*), solange die radikalischen Kettenträger nicht abgefangen werden. Die Ursachen hierfür könnten in der Verringerung der Emission der Photolysequelle oder im verstärktem Auftreten von Kettenabbruchreaktionen liegen.

Weiterhin ist ein Bildungsmechanismus bekannt, der die Erzeugung eines organischen Radikals R^* und eines OH^* -Radikals aus der Reaktion eines Sauerstoffatoms mit einem Kohlenwasserstoff direkt oder in kurzer Reaktionsreihenfolge beschreibt [33].



Die Entstehung von O^* bzw. OH^* -Radikalen kann neben den genannten Bildungsmechanismen ebenso über katalytisch aktivierte Reaktionen erfolgen.

2.2 Entstehung und Erzeugung von Ozon

Der Entstehung von Ozon liegt eine Sauerstoffdissoziationsreaktion zu Grunde. Durch einen dissoziativen Stoß zwischen einem Sauerstoffmolekül im Grundzustand und einem energiereichen Partikel werden in einer endothermen Reaktion zwei Sauerstoffatome gebildet, die sich im Grundzustand $\text{O}({}^3\text{P})$ oder im elektronischen Anregungszustand $\text{O}({}^1\text{D})$ befinden. Diese Dissoziationsreaktion erfolgt über mehrere angeregte Zustände des Sauerstoffmoleküls. Die

dabei auftretenden Übergänge sind in Bild 2.1 mit Hilfe der Potentialkurven des Sauerstoffs durch Pfeile dargestellt [34].

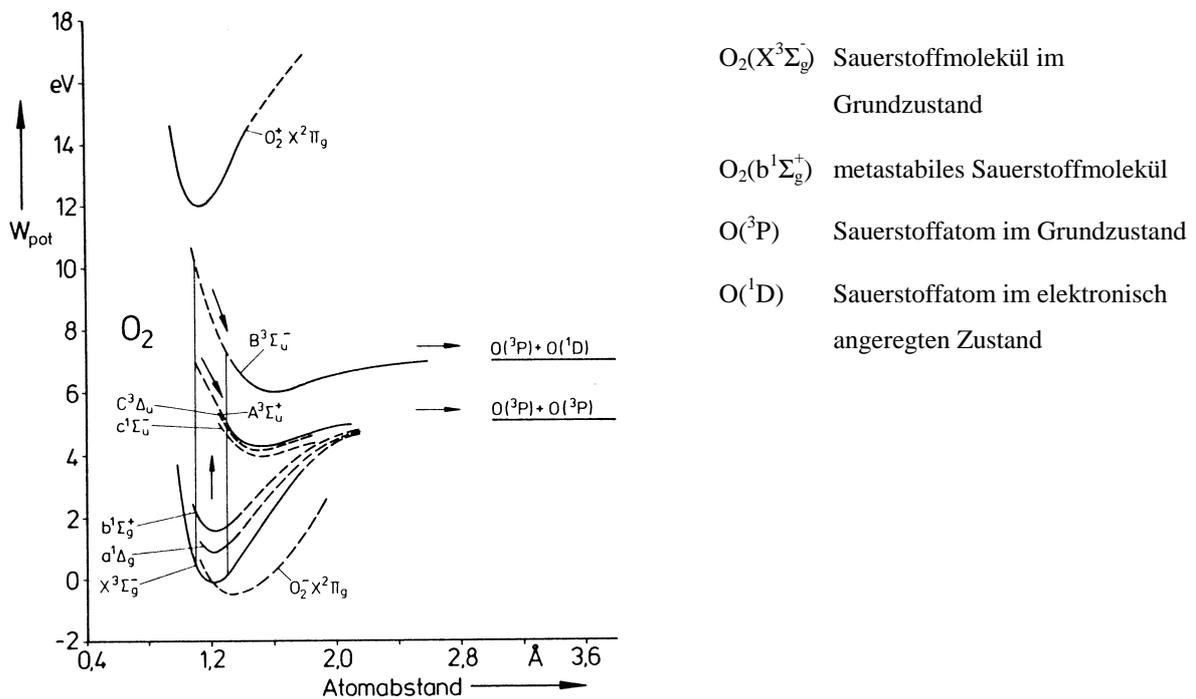
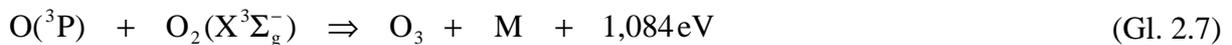


Bild 2.1 Potentialkurve von Sauerstoff [35]

Das elektronisch angeregte Atom $O(^1D)$ kann anschließend mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit seine Anregungsenergie durch einen superelastischen Stoß an ein Sauerstoffmolekül im Grundzustand abgeben, wodurch ein metastabiles Sauerstoffmolekül $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ gebildet werden kann [36]. Dieses sowie andere metastabile Sauerstoffmoleküle können ebenso dissoziiert werden. Gleichermaßen ist eine Dissoziation von Sauerstoff durch eine Schwingungsanregung über $O_2(X^3\Sigma_g^-)$ möglich. Anschließend an die Dissoziation findet eine Anlagerung der gebildeten Sauerstoffatome durch eine exotherme Dreierstoßreaktion an molekularen Sauerstoff statt, und es bildet sich Ozon im Grundzustand $O_3(^1A)$.



Hierbei ist M ein dritter Reaktionspartner (z.B. ein Sauerstoffmolekül), an welchen die überschüssige Energie abgegeben wird. In den folgenden Kapiteln wird der Grundzustand des Ozons nur noch mit O_3 bezeichnet.

Die bei diesen exothermen Reaktionen und bei den Dissoziationsreaktionen freiwerdenden Energien äußern sich hauptsächlich in einer Aufheizung des Gases.

Die technische Erzeugung von Ozon kann durch verschiedene Verfahren realisiert werden. Eine Einteilung nach der Art des energiereichen Partikels, daß zur Dissoziation des Sauerstoffmoleküls notwendig ist, und der Energieform zur Ozonerzeugung ist in Tabelle 2.2 dargestellt.

Tabelle 2.2 Verfahren zur Ozonerzeugung

Verfahren zur Ozonerzeugung	Art des energiereichen Partikels
Photoinduktion mit UV-Licht	Photon
Stille elektrische Entladung	angeregte energiereiche Elektronen und Ionen
Elektronenstrahlbeschuß	beschleunigtes Elektron
Thermische Funken- und Lichtbogenentladung	angeregte energiereiche Elektronen und Ionen
Radiolyse	Zerfallsprodukt eine radioaktiven Zerfallsreaktion

3 Reaktionsmechanismus

3.1 Auswahl der Modells-substanzen

Für die Untersuchungen wurde auf Modells-substanzen mit aromatischer Grundstruktur zurückgegriffen. Zunächst erfolgten die experimentellen Untersuchungen mit Chlorbenzol bei ausgewählten Einflußparametern (z.B. verschiedene Temperaturen, unterschiedliche Ozonmengen u.a.). Parallel dazu wurden unter gleichen Bedingungen Abbauprobungen mit Toluol durchgeführt. Ein Vergleich der Versuchsergebnisse ergab, daß ein annähernd gleicher Schadstoffabbau möglich ist. Aufgrund der ähnlichen chemischen Eigenschaften des Chlorbenzols und des Toluols, jedoch der geringeren Toxizität von Toluol, wurden alle weiteren Laborversuche zum Abbauverhalten organischer Schadstoffe durch Ozon mit Toluol durchgeführt.

3.2 Oxidation von Toluol

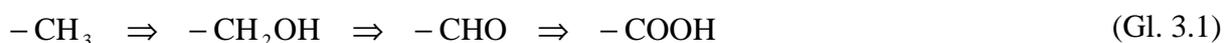
Für den Reaktionsmechanismus von Toluol mit Ozon sind drei Hauptreaktionswege bekannt. Der Oxidationsprozeß kann durch die unmittelbare Reaktion des Ozons, sowie durch die bei dem Zerfall entstehenden angeregten Sauerstoffatome (O^*) erfolgen. Weiterhin ist die Oxidation durch die mit Wasserstoff gebildeten Hydroxylradikale (OH^* -Radikale) möglich.

Der Abbau des Toluolmoleküls mit Ozon verläuft über eine radikalische Reaktion. Für Aromaten sind hinsichtlich der Reaktion mit Ozon, sowie mit den bei dem katalytischen Zerfall von Ozon entstehenden Sauerstoffspezies, folgende Reaktionswege möglich:

- Addition an den aromatischen Ring
- Abstraktion eines benzyli-schen H-Atoms

Gleichermaßen kann die Oxidation durch OH^* -Radikale erfolgen. Im Temperaturbereich unter 100°C ist nach bekannten Modellvorstellungen die Addition eines Sauerstoffatoms bzw. OH^* -Radikals an den aromatischen Ring dominierend. Der Reaktionsweg der H-Abstraktion spielt bei höheren Temperaturen eine Rolle, da die Aktivierungsenergie bei dieser Reaktionsform relativ hoch liegt [22, 37].

Bei der Oxidation des Toluols durch Abstraktion eines aromatischen H-Atoms greifen das Ozon bzw. die Sauerstoffatome die Methylgruppe des Toluols an und spalten ein H-Radikal ab. Die Oxidationsstufen von Methylgruppen verlaufen allgemein nach folgendem Schema:



Der Oxidationsprozeß des Toluols mit Ozon bzw. angeregtem Sauerstoff beginnt über eine Radikalkette, die sich über die sauerstoffhaltigen Zwischenprodukte bis hin zum CO_2 fortsetzen kann. Ein weiterer Reaktionsmechanismus ist die direkte Aufspaltung einer C-C-Bindung oder einer C-H-Bindung der Ringstruktur. Für diesen Mechanismus sind jedoch aufgrund der höheren Bindungsenergien im Ring energiereichere Elektronen zum Aufbrechen notwendig [38]. So erhält man beispielsweise aus Benzol bei der katalytischen Oxidation mit Vanadin (V)-oxid bei Temperaturen um 420°C Maleinsäureanhydrid. Weiterhin ist bekannt, daß das aus Toluol durch Oxidation entstehendes Benzol mit Ozon zu Glyoxal reagiert [39]. Im Bild 3.1 ist eine Übersicht der Hauptprodukte des unvollständigen Toluolabbaus vereinfacht dargestellt.

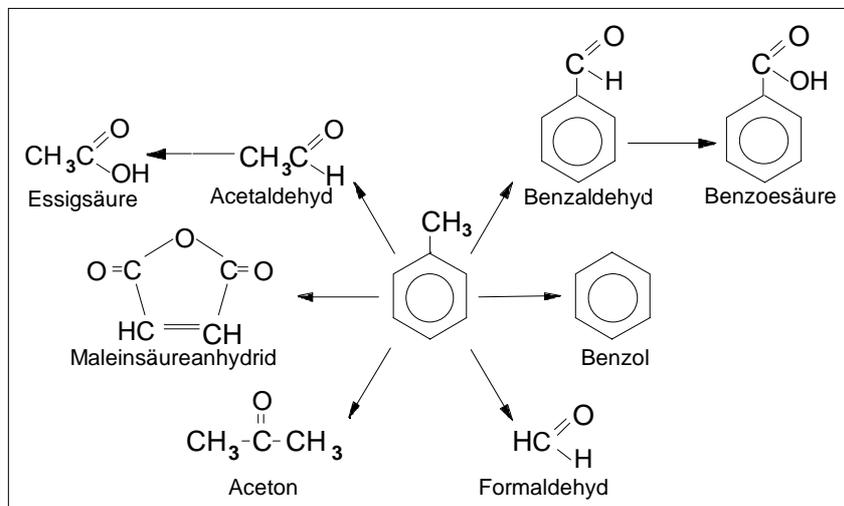


Bild 3.1 Hauptprodukte des unvollständigen Toluolabbaus [18, 39]

Ähnliche Substanzen wurden bei experimentellen Untersuchungen von Reaktionswegen des Toluols bei der atmosphärischen Photooxidation festgestellt. Hierbei findet die Oxidation im wesentlichen mit Ozon sowie O^* - und OH^* -Radikalen statt. Bei den genannten Untersuchungen diente H_2O_2 bei 254 nm als Quelle für die OH^* -Radikale. Analysierte Produkte der Oxidationsreaktion des Toluols waren hauptsächlich:

- Formaldehyd
- Ameisensäure, Essigsäure
- Glyoxal, Methylglyoxal
- Benzaldehyd
- Maleinsäureanhydrid.

Diese Ausführungen zeigen, daß die Reaktionswege des Toluols sehr komplex sind. Bei einer Änderung der jeweiligen Reaktionsbedingungen ist zu erwarten, daß noch weitere Substanzen in geringen Konzentrationen entstehen.

3.3 Auswahl des Katalysators

Für die Charakterisierung des Abbaus von organischen Schadstoffe erfolgten Untersuchungen zur homogenen und heterogenen Reaktion mit Ozon. Hierbei stellte sich heraus, daß bei der Reaktion in der homogenen Gasphase ein geringer Umsatz der Schadstoffe stattfindet. Bei der Ermittlung des Abbauverhaltens unter heterogenen Reaktionsbedingungen wurden unterschiedliche Materialien als katalytischer Feststoffkontakt in Erwägung gezogen. Folgende Kriterien zur Beurteilung der Anwendbarkeit waren von besonderer Bedeutung:

- Unterstützung des katalytischen Ozonzerfalls
- Ozonbeständigkeit
- Adsorption von organischen Schadstoffen
- geringer Anschaffungspreis

Bei der Konkretisierung der Auswahl kamen insbesondere kalzium- und silikathaltige Verbindungen in Betracht. Die katalytische Wirkung auf den Ozonzerfall dieser Verbindungen wurde bereits Anfang des 19. Jahrhunderts bestimmt. So wurde 1906 die vollständige und schnelle Wirkung von Natronkalk auf den Ozonzerfall bei dem Versuch CO_2 und O_3 zu trennen, beobachtet [40]. *Manchot* und *Kampschulte* beschäftigten sich 1907 mit der Einwirkung von Ozon auf Alkalien und Erdalkalien. Diese beschrieben, daß Natronkalk in seinem Verhalten an die katalytischen Eigenschaften von Kalziumoxid erinnert [41]. Weiterhin wurde im Zusammenhang mit diesen Untersuchungen festgestellt, daß diese Verbindungen über sehr lange Zeiträume eine sehr große Stabilität gegenüber Ozon aufweisen. Aus diesen Kenntnissen heraus, und unter verfahrenstechnischen sowie wirtschaftlichen Gesichtspunkten wurden folgende Materialien dieser Stoffklasse in Voruntersuchungen auf ihr Reaktionsverhalten überprüft:

- Kalkstein
- Kraftwerksasche
- mineralisches Kalziumsilikathydrat (Absolyt[®])

Bild 3.2 veranschaulicht hierzu eine Gegenüberstellung der Versuchsergebnisse. Als Modellschadstoff wurde Toluol eingesetzt. Zum Vergleich ist die Reaktion in einem mit Glaskugeln ($d_{\text{Kugel}} = 5\text{mm}$) gefüllten Reaktor dargestellt, welche aufgrund der geringen und

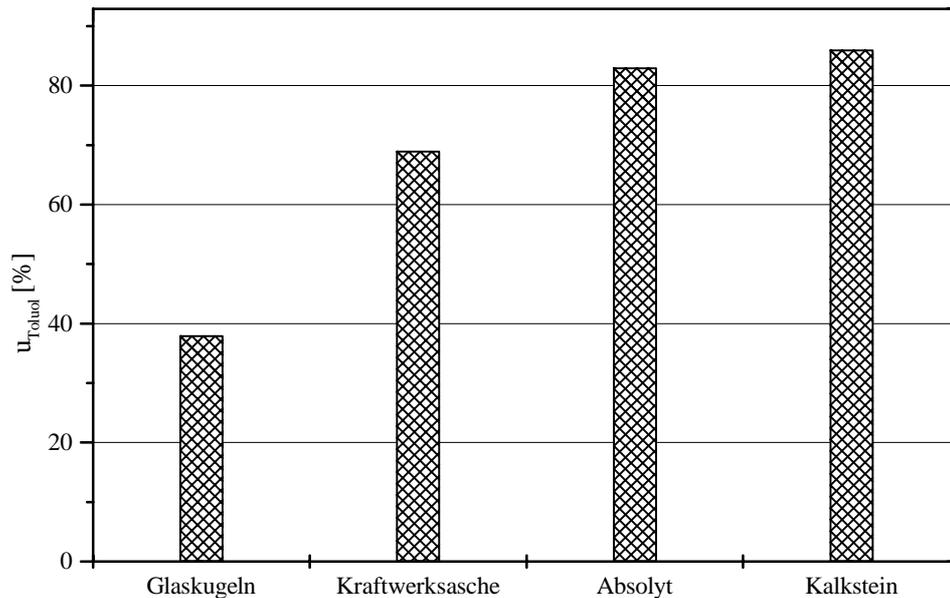


Bild 3.2 Vergleich der Toluolumsätze verschiedener Schüttungsmaterialien ($c_{\text{Toluol}}^0 = 200 \text{ ppmv}$; $\dot{V} = 400 \text{ l/h}$; $T = 30^\circ\text{C}$)

inerten Oberfläche als eine Art Übergangszustand zwischen homogener und heterogener Reaktion aufgefaßt werden kann. Es ist ersichtlich, daß mit Kalkstein und dem mineralischen Kalziumsilikathydrat -Absolyt[®]- Umsätze von über 80 % erreichbar sind. Unter Berücksichtigung der eingestellten Betriebsparameter wie Ozonmenge, Temperatur, u.a. ergaben sich hieraus, in Hinblick auf eine technische Realisierung, wichtige Anhaltspunkte, daß mit Verwendung kalkhaltiger Materialien unter optimierten Betriebsbedingungen eine technisch sinnvolle Lösung erreichbar ist.

Für die weiteren Untersuchungen wurde Absolyt[®] eingesetzt, da es neben der verfahrenstechnischen Eignung eine ausreichende mechanische Härte und Abriebfestigkeit besitzt. Weitere anwendungsorientierende Gesichtspunkte, wie die Verfügbarkeit und der vergleichsweise geringe Strömungswiderstand bzw. Druckverlust, sprechen ebenfalls für die Verwendung dieses Produktes.

3.4 Einsatz von Absolyt[®]

Absolyt[®] ist ein Produkt und eingetragenes Warenzeichen der Firma YTONG. Dabei handelt es sich um ein mineralisches Granulat auf der Basis von Kalziumsilikathydrat. In Tabelle 3.1 sind die wichtigsten Kenndaten des Materials aufgeführt.

Tabelle 3.1 Materialeigenschaften von Absolyt® [43]

Eigenschaft	Wert
Mineralische Bezeichnung	Tobermorit
Herstellungsart	hydrothermal - Reaktionstemperatur 180 - 190 °C
Schmelzpunkt	1200 °C
Struktur	leistenförmig
Körnung	0,5 - 5 mm
Feinanteil (< 0,09 mm)	≈ 0,2 %
Reindichte nach DIN 4226/3	2,5 - 2,7 g/cm ³
Schüttdichte nach DIN 4226/3	≈ 370 kg/m ³
Restfeuchte	≈ 4 Ma-% H ₂ O
pH-Wert (400 g/1 H ₂ O)	10 - 11

Zur Ermittlung der BET-Oberfläche kam das ASAP 2000 der Firma micromeritics® zum Einsatz. Diese wurde mit 35 m²/g bestimmt. Die chemische Zusammensetzung von Absolyt® geht aus Tabelle 3.2 hervor.

Tabelle 3.2 Chemische Analyse von Absolyt® (Richtwerte in Ma-%) [42]

Stoffgruppe	Masse [%]	Stoffgruppe	Masse [%]
SiO ₂	55	Fe ₂ O ₃	1
CaO	27	Alkalien	1
MgO	1	Sonstige	2
Al ₂ O ₃	3	Glühverlust	10

Bild 3.3 stellt die Phasen des Stofftransportes und der Reaktion von Toluol und Ozon am Absolyt® dar. Hierbei handelt es sich um eine Kombination von Adsorption und Katalyse.

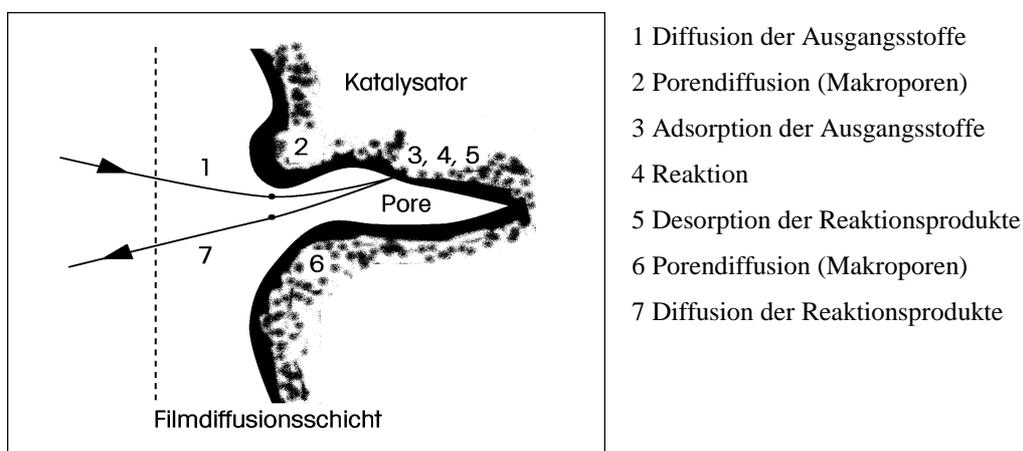
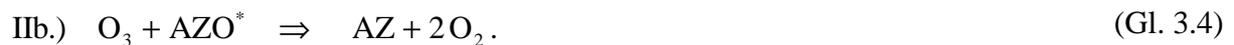


Bild 3.3 Phasen des Stofftransportes und der Reaktion von Toluol und Ozon am Katalysator

Phase 1 bezeichnet den Stofftransport durch Diffusion von Toluol und Ozon durch die Grenzschicht (Filmdiffusionschicht) des Katalysators. In Phase 2 diffundieren beide Stoffe in die Makroporen des Katalysators. Ebenfalls ist ein Transport in der Grenzschicht zum Ausgleich von Potentialunterschieden möglich. Es ist davon auszugehen, daß die Phasen 1 und 2 die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte darstellen. Eine weitere Diffusion in die Mikroporen wird nicht angenommen, da bekannt ist, daß die Reaktion von Ozon an Adsorbentien bzw. Katalysatoren an der Oberfläche ablaufen [43, 44]. Hierfür spricht auch die sehr schnelle Abbaureaktion des Toluols (vgl. Kap. 6). Während der 3. und 4. Phase kommt es zur Reaktionsaktivierung an den aktiven Zentren (AZ) der Katalysatoroberfläche und der Makroporen. Der adsorbierte Schadstoff (S) reagiert mit dem beim Ozonzerfall freiwerdenden aktiven Sauerstoffspezies, die an der Oberfläche (AZ) gebunden vorliegen:



Parallel findet die Rekombinationsreaktion von Ozon zu molekularem Sauerstoff statt:



Es ist davon auszugehen, daß neben den beschriebenen Reaktion noch eine Vielzahl weiterer, sehr komplexe Zwischenreaktionen ablaufen, auf die hier nicht weiter eingegangen werden soll.

Mit der Phase 5 läuft die Desorption der Reaktionsprodukte (RP) ab. Diese setzt voraus, daß es sich um leichtflüchtige Substanzen handelt und die Gleichgewichtsbeladung bezüglich der Reaktionsprodukte erreicht ist. In Phase 6 erfolgt der Stofftransport der Reaktionsprodukte von den Makroporen an die Oberfläche des Katalysators. Abschließend (Phase 7) verläuft, in entgegengesetzter Richtung zur Phase 1, die Diffusion der Reaktionsprodukte in den Hauptgasstrom.

Da die Reaktion des Ozons mit dem Schadstoff wesentlich schneller abläuft als die in den Phasen 1 und 2 beschriebene Diffusion, erfolgt eine kontinuierliche Regeneration des Adsorbens. Hieraus resultiert, daß die Schadstoffbeladung am Adsorbens sehr gering ist und die Maximalbeladung nicht erreicht wird. Somit ist auch gewährleistet, daß es zu keinem Durchbruch des Schadstoffes kommt.

4 Aufbau der Versuchsanlage

Die Versuchsanlage ist modular aufgebaut und besteht aus folgenden drei Hauptbaugruppen:

- Gasaufbereitungseinheit des Luft-/Schadstoffgemisches
- Reaktoreinheit
- Meßtechnik.

Dieser Aufbau ermöglicht den Einsatz verschiedener Reaktortypen bzw. die Installation von weiteren Zusatzkomponenten. Dadurch können Einflußparameter in Abhängigkeit von der Reaktorbauart untersucht werden. Die Einbindung der jeweiligen Reaktoren erfolgt über ein System von Schnellkupplungen.

Gasaufbereitungseinheit

Zur Aufbereitung des Luft-/Schadstoffgemisches besteht die Möglichkeit der Entnahme der Luft über ein externes Druckluftnetz, der Erzeugung in einem Kompressor oder die Einspeisung aus einer Gasflasche mit synthetischer Luft. Der Luftstrom wird einer Gasmischstation zugeführt. Diese arbeitet nach dem Prinzip der Sättigungsmethode, wodurch es möglich ist, die Luft definiert mit den Schadstoffkomponenten zu beladen.

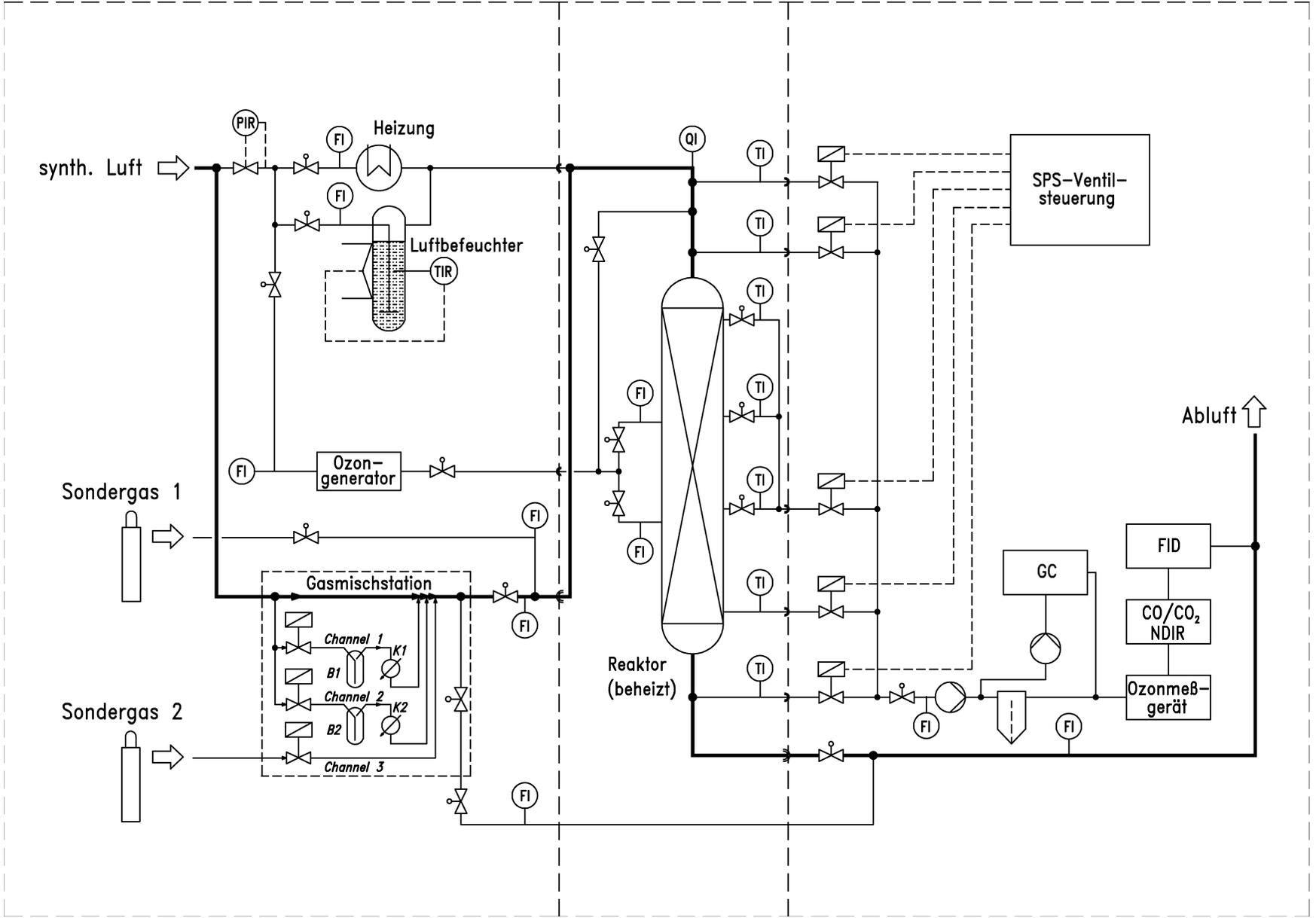
Zusätzlich ist es mit Hilfe eines nachgeschalteten Luftbefeuchters möglich, die Feuchte des Modellgasstromes zu variieren.

Ozonerzeugung

Das für die Reaktion notwendige Ozon wird mit einem Ozongenerator vom Typ Anseros OZOMAT COM bereitgestellt. Die Ozonerzeugung erfolgt in einer Hochspannungs-Gasentladungsröhre durch kurze Hochspannungspulse. Die Ozonerzeugung ist dabei abhängig von der Frequenz der Pulse und der Pulsbreite. Die maximal zur Verfügung stehende Ozonmenge beträgt 2g/h.

Im Bild 4.1 ist der Aufbau der Versuchsanlage schematisch dargestellt. Die Unterteilung charakterisiert hierbei die einzelnen Module.

Bild 4.1 Aufbau der Laborversuchsanlage



Aufbau des Gasmischsystems

Prüf- und Kalibriergasgemische sind in der Regel von verschiedenen Herstellern erhältlich. Werden aber höhersiedende Komponenten im Gasgemisch benötigt, ergeben sich Probleme, da diese Stoffe oft unter dem Flaschendruck auskondensieren. Deshalb wird zur Bereitstellung des schadstoffbelasteten Luftstromes ein Gasmischsystem vom Typ GMS-BTR-97 verwendet. Dieses Gerät arbeitet nach der in VDI-Richtlinie 3490 beschriebenen Sättigungsmethode.

Das Verfahren beruht auf der physikalischen Gesetzmäßigkeit, nach der sich in der Gasphase über einer Flüssigkeitsoberfläche nach einer gewissen Zeit der Dampfdruck der flüssigen Komponente als Gasphasenpartialdruck einstellt. Bei konstanter Temperatur und konstantem Druck ergibt sich somit eine definierte Sättigungskonzentration der Flüssigkeit im Gas.

Praktisch wird die Sättigungsmethode durch die Reihenschaltung eines Verdampfers und eines Kondensators realisiert. Die Verdampfertemperatur liegt in der Regel etwa 20 bis 30 °C über der Kondensationstemperatur. Dadurch wird gewährleistet, daß das Gasgemisch bei der Kondensationstemperatur mit der Prüfkomponente übersättigt ist. Der Überschuß kondensiert aus und der Gasstrom verläßt beim Systemdruck p den Kondensator exakt mit dem Volumenanteil Prüfsubstanz Φ , der sich aus Dampfdruck der Prüfsubstanz $p_{D_{\text{Prüf}}}$ ergibt:

$$\Phi = \frac{p_{D_{\text{Prüf}}}}{p} \quad (\text{Gl. 4.1})$$

Bild 4.2 zeigt das Verfahrensfliessbild des Gasmischsystems. Dem System wird ein Nullgas (z.B. Luft, Stickstoff) zugeführt, das im Filter F1 von Partikeln gereinigt und getrocknet wird. Über den Druckminderer PIR01 erfolgt die Einstellung und Regelung des Eingangsdruckes. Der gereinigte Nullgasstrom wird anschließend in einen Hauptstrom (Main Channel) und zwei Teilströme (Channel 1 und Channel 2) aufgeteilt. Dabei ist es möglich die Ströme über die Mass-Flow-Controller FIR01 bis FIR03 zu variieren.

Die Beladung der Teilluftströme mit Probesubstanz erfolgt in den beheizten Perlgfäßen B1 und B2 bei 35 °C. Erfahrungen aus der Praxis zeigen, daß die Teilluftströme die Gefäße mit ca. 80 % der Sättigungsbeladung verlassen. Um eine 100-prozentige Sättigung zu erreichen, werden beide Gasströme anschließend in den Peltierkühlern K1 und K2 auf 15 °C abgekühlt, wobei die Probesubstanzüberschüsse auskondensieren und über jeweils einen Phasentrenner abgeführt werden.

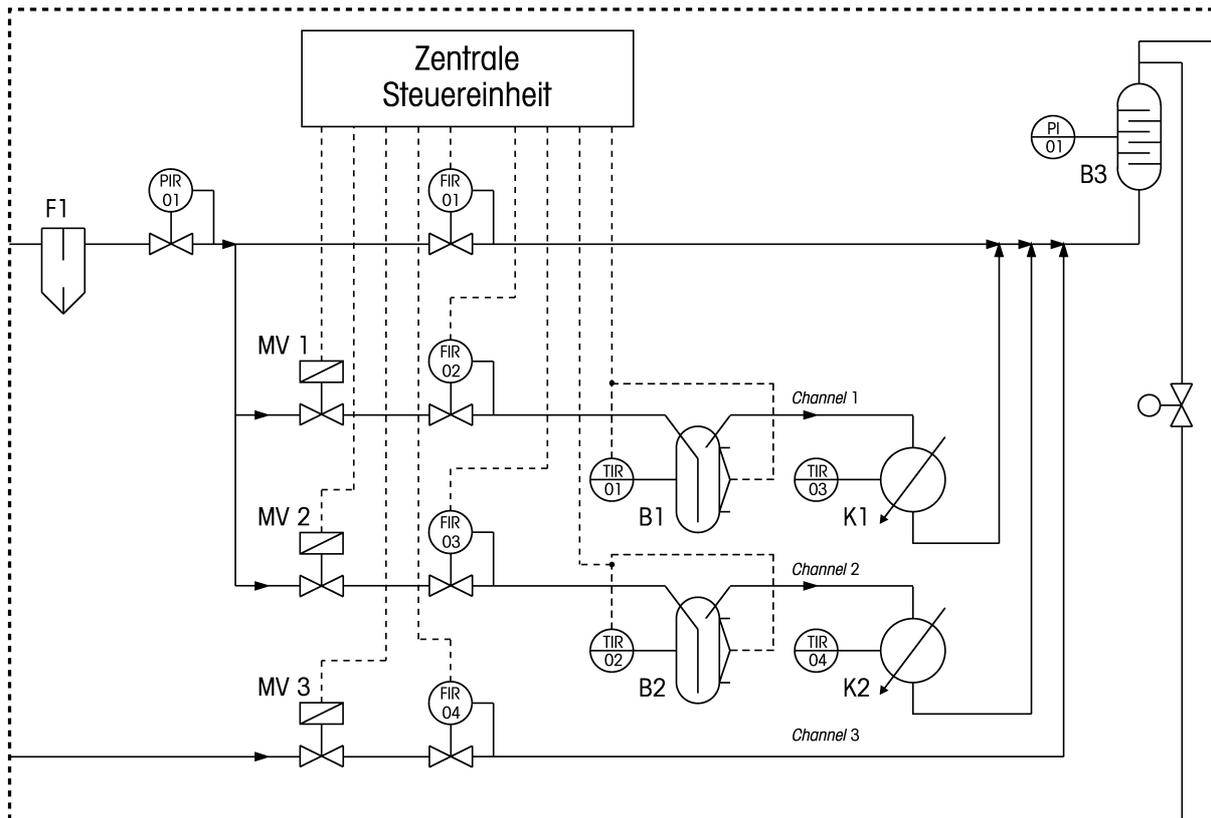


Bild 4.2 Schematischer Aufbau des Gasmischsystems

Am Ausgang von K1 und K2 liegen somit exakt die Probesubstanzkonzentrationen

$$\Phi = \frac{p_{D_{\text{Prüf}}}(15^\circ\text{C})}{p} \quad (\text{Gl. 4.2})$$

vor. Über einen dritten Kanal (Channel 3) ist es möglich, dem Hauptstrom ein weiteres Zusatzgas beizumischen.

Der Reaktor

Ein weiterer Bestandteil der Versuchsanlage stellt das Reaktormodul dar. Wie bereits beschrieben ermöglicht der modulare Aufbau den Einsatz verschiedener Reaktortypen. Bei den Untersuchungen zum oxidativen Abbau von Schadstoffen durch Ozon wurde ein Rohrreaktor eingesetzt. Dieser ist als Schüttchichtreaktor mit einem Innendurchmesser von 50 mm ausgeführt. Die Länge des Reaktors beträgt 500 mm, wobei der aktive Reaktionsraum 470 mm lang ist. Der Reaktor kann elektrisch beheizt werden. Die Ausführung erfolgt über Heizbänder. Die Heizung ermöglicht eine stufenlose Temperaturregelung von 30 °C bis 250 °C im Reaktor.

Am Reaktor befinden sich, gleichmäßig über die Länge verteilt, vier Probenahmestutzen. Zusammen mit zwei Probenahmestellen in der Zuleitung und einer am Reaktorausgang sind

somit sieben Möglichkeiten zur Probenahme vorhanden. Aus der Geometrie des Reaktors ergeben sich für diese Anschlüsse die in Tabelle 4.1 aufgeführten Reaktorvolumina V_{R1} bis V_{R4} im Leerzustand. Die Probenahme am Reaktorausgang erfolgt bei einem Reaktorleervolumen von $V_{R5} = 830$ ml unmittelbar an der austretenden Abgasleitung.

Tabelle 4.1 Kenndaten der Probenahme am Reaktor

	V_{R1}	V_{R2}	V_{R3}	V_{R4}	V_{R5}
V [ml]	75	300	530	750	830
l [mm]	55	175	295	415	470

Die Ansteuerung der einzelnen Probenahmestellen wird über Magnetventile manuell oder automatisch über eine System-Programmierte-Steuerung (SPS) realisiert.

Die Ozoneinspeisung findet kurz vor dem Reaktoreintritt in die Abgasleitung statt. Zusätzlich ist eine Einspeisung bei $l = 120$ mm und $l = 270$ mm am Reaktor integriert. Diese ermöglicht Untersuchungen der Ozonzwischeninspeisung zur Optimierung der Ozonmenge. Die Aufteilung der jeweiligen Volumenströme wird dabei mit Hilfe von Rotametern in den einzelnen Ozonzuleitungen nachvollzogen.

4.1 Meßtechnik

Die verwendete Meßtechnik zur Verfahrenscharakterisierung ist in Tabelle 4.2 aufgeführt.

Tabelle 4.2 Eingesetzte Meßtechnik

Parameter	Meßgeräte-Ausführung
Organische Stoffe	Gaschromatograf (GC) Flammenionisationsdetektor (FID)
Kohlenmonoxid (CO)	Nicht-dispersives Infrarotphotometer (NDIR)
Kohlendioxid (CO ₂)	Nicht-dispersives Infrarotphotometer (NDIR)
Ozon (O ₃)	Photometer (UV-Absorption)
Relative Feuchte	Feuchtesensor
Temperatur	Thermoelement PT100
Volumenstrom	Massflowcontroller (MFC) Rotameter

Am Reaktoreingang ist zur Messung der relativen Feuchte und der Reaktoreintrittstemperatur des Gasgemisches ein kombinierter Feuchte- und Temperatursensor installiert. Vier Pt-100-Thermoelemente dienen zur Bestimmung der Temperatur im Reaktor. Sie sind auf Höhe der vier Probeentnahmestutzen V_{R1} bis V_{R4} angeordnet.

Aus dem Reaktor wird über die Entnahmestutzen ein kontinuierlicher Probegasstrom von 30 l/h mit Hilfe einer Pumpe zu den Meßgeräten gefördert. In der Meßstrecke sind ein Ozonmeßgerät (Anseros OZOMAT GM), ein nichtdispersives Infrarotphotometer (NDIR) vom Typ Rosemount Binos 100 und ein Flammenionisationsdetektor (FID) Bernath Atomic Modell 3005 in Reihe nacheinander geschaltet. Zwischen Pumpe und Ozonmeßgerät befindet sich eine Bypass-Leitung für die Meßgaszufuhr an einen Gaschromatographen (GC) der Firma Perkin-Elmer. Alle Meßdaten können auf einem Rechner online angezeigt und abgespeichert werden.

CO- und CO₂-Messung

Zur Bewertung des Abbauverhaltens der organischen Schadstoffe wurden die Ausbeute an CO_x (A_{CO_x}) sowie der Umsatz des Schadstoffes (z.B. Toluol (u_{Tol})) bestimmt. Bei der Größe A_{CO_x} handelt es sich um einen Summenparameter der einzelnen Ausbeuten von CO und CO₂. Der Parameter A_{CO_x} wurde gewählt, da bei der Beseitigung von organischen Luftschadstoffen eine Oxidation zu Kohlendioxid und Wasser angestrebt wird. Jedoch kann bei der Oxidation durch Ozon nicht ausgeschlossen werden, daß ebenfalls Kohlenmonoxid entsteht.

Zur quantitativen Messung von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid im Probegas fand ein nicht-dispersives Infrarotphotometer (NDIR) Verwendung. Dieses Meßprinzip basiert auf der Ausnutzung der unterschiedlichen Absorptionsfähigkeit von infraroter Strahlung von Gasen.

Ermittlung der Ozonmenge

Bei der Bestimmung der Ozonmenge im Gasgemisch kam ein mikroprozessorgesteuerter Ozonanalysator zum Einsatz. Das Meßprinzip beruht auf der Absorption von UV-Strahlung durch Ozon. Als Lichtquelle wurde hierfür eine Niederdruck-Quecksilberdampfampe mit einer Wellenlänge von 253,7 nm verwendet.

Bestimmung der organischen Komponenten

Zur Identifikation der Einzelkomponenten wurde ein vollautomatischer Gaschromatograph mit Flammenionisationsdetektor eingesetzt. Dieser war mit einem Meßwertrechner verbunden, an welchem die qualitative und quantitative Auswertung der Probe erfolgte. Zum Nachweis der Summe der organischen Schadstoffe im Roh- und Reingas diente ein weiterer externer Flammenionisationsdetektor (FID).

5 Versuchsdurchführung

Die in den Versuchen verwendeten Schüttungsmaterialien wurden vor jedem Einsatz getrocknet. Zur Bereitstellung des Modellgases erfolgte die Einstellung der berechneten Parameter an der Gasmischstation. Nach dem Erreichen der Sättigungbeladung der Schüttung ($c_{\text{Toluol-Eintritt}}=c_{\text{Toluol-Austritt}}$) wurde unmittelbar vor dem Reaktoreingang die Schadstoffkonzentration nochmals überprüft. Die Ozonzufuhr erfolgte erst nach Erreichen der Sättigungbeladung und wurde bis zur Einstellung des stationären Betriebszustandes aufrechterhalten. Während des Versuches erfolgte die Beprobung über die einzelnen Probenahmestutzen des Reaktors und somit über die unterschiedliche Höhe der Katalysatorschüttung. Mit Hilfe des Meßwertrechners wurden alle in Tabelle 5.1 aufgeführten Werte über den gesamten Versuchszeitraum aufgenommen und gespeichert.

Tabelle 5.1 Registrierte Meßwerte

Meßwert	Symbol	Einheit
Volumenanteil Kohlenmonoxid	Φ_{CO}	ppmv
Volumenanteil Kohlendioxid	Φ_{CO_2}	ppmv
Volumenanteil Toluol	Φ_{Tol}	ppmv
Ozonkonzentration	c_{O_3}	g/m ³
Relative Feuchte	φ	% RF
Reaktoreintrittstemperatur	T_0	°C
Reaktortemperatur	T_1 bis T_4	°C
Druck in der Gasmischstation	P_{GMS}	kPa
Volumenstrom Druckluft	\dot{V}_{ChMain}	l/h
Volumenstrom Toluol	\dot{V}_{ChTol}	l/h
Volumenstrom Ozon	\dot{V}_{O_3}	l/h

Mit den ermittelten Meßwerten wurde die Ausbeute an CO_x

$$A_{\text{CO}_x} = \frac{\Phi_{\text{CO}} + \Phi_{\text{CO}_2}}{7 \cdot \Phi_{\text{Tol},0}} \quad (\text{Gl. 5.1})$$

$\Phi_{\text{Tol},0}$ Volumenanteil an Toluol am Reaktoreingang [ppmv]

Φ_{CO} Volumenanteil an Kohlenmonoxid am Reaktorausgang [ppmv]

Φ_{CO_2} Volumenanteil an Kohlendioxid am Reaktorausgang [ppmv]

sowie der Toluol-Umsatz

$$u_{\text{Tol}} = 1 - \frac{\Phi_{\text{Tol},i}}{\Phi_{\text{Tol},0}} \quad (\text{Gl. 5.2})$$

$\Phi_{\text{Tol},i}$ Volumenanteil an Toluol am Reaktorausgang i [ppmv]

zur Bewertung der Schadstoffkonversion und des Abbauverhaltens berechnet. Für die Ausbeute an CO_x ist das stöchiometrische Verhältnis, der an der Reaktion beteiligten Ausgangsstoffe und Reaktionsprodukte entscheidend. Unter der Annahme, daß sich Toluol und die Kohlenoxide wie ideale Gase verhalten und somit das gleiche molare Volumen besitzen, können maximal 7 ppmv CO_x bezogen auf ein 1 ppmv Toluol durch eine vollständige Oxidation produziert werden.

Die bei der Versuchsdurchführung eingestellten Parameter (z.B. Toluolkonzentration; Ozonmenge) wurden so gewählt, daß die untersuchten Einflüsse und zu erwartenden Trends deutlich charakterisiert werden konnten. Dies war zum Teil damit verbunden, daß kein maximaler Umsatz des Schadstoffes erreicht wurde.

5.1 Fehlerbetrachtung

Bei der nachfolgenden Fehlerbetrachtung wurden Ungenauigkeiten der Meßgeräte berücksichtigt, die sich aus den Meßfehlern der eingesetzten Meßtechnik ergeben. In Tabelle 5.2 ist eine Übersicht der Meßbereiche sowie der Gerätemeßfehler dargestellt.

Tabelle 5.2 Meßbereiche und Meßfehler der eingesetzten Meßtechnik

Meßgerät	Meßbereich	Gerätemeßfehler
Gaschromatograph (Organische Komponenten)	-	relativer Meßfehler < 5,0 %
CO/CO ₂ -Messung	0-2000 ppmv	Linearitätsabweichung 1 % vom Endwert
Ozon-Messung	0-50 mg/Ncm ³	relativer Meßfehler < 5,0 %
Temperatur-Messung PT 100	-50 bis +400°C	relativer Meßfehler < 0,3 %

Für die Charakterisierung des maximalen absoluten Fehlers von Berechnungsgrößen wie dem Umsatz erweist sich die Berechnung der Fehlerfortpflanzung als erforderlich. Diese läßt sich bezüglich des Umsatzes wie folgt bestimmen:

$$\Delta u = \left| \frac{\partial u}{\partial c} \Delta c \right| + \left| \frac{\partial u}{\partial c_0} \Delta c_0 \right| \quad \text{mit } u = 1 - \frac{c}{c_0} \quad (\text{Gl. 5.3})$$

Nach partieller Ableitung erhält man:

$$\Delta u = \left| -\frac{1}{c_0} \Delta c \right| + \left| \frac{c}{c_0^2} \Delta c_0 \right| \quad \text{mit } \Delta c = 0,05 c \text{ und } \Delta c_0 = 0,05 c_0 \quad (\text{Gl. 5.4})$$

Bei der Ermittlung der kinetischen Parameter ist weiterhin der Einfluß von Meßfehlern der Temperatur und der Konzentration auf die Abweichung der Reaktionsgeschwindigkeit relevant. Für eine Reaktion erster Ordnung

$$r = k_\infty e^{-\frac{E}{RT}} c_0 \quad (\text{Gl. 5.5})$$

läßt sich dieser Zusammenhang durch folgende Beziehung bestimmen:

$$\Delta r = \left| \frac{\partial r}{\partial T} \Delta T \right| + \left| \frac{\partial r}{\partial c} \Delta c_0 \right| \quad (\text{Gl. 5.6})$$

Nach partieller Ableitung und Division durch r folgt:

$$\frac{\Delta r}{r} = \left| \frac{E}{RT} \frac{\Delta T}{T} \right| + \left| \frac{\Delta c_0}{c_0} \right| \quad (\text{Gl. 5.7})$$

Die Auswirkung des relativen Temperaturfehlers auf die Geschwindigkeitsabweichung ist somit über den Term $\frac{E}{RT}$ gegeben und hat bei normalen Aktivierungsenergien E einen wesentlich höheren Einfluß als der relative Konzentrationsfehler.

Weitere Auswirkungen auf die Meßergebnisse hat die Verteilung des Katalysatorgranulats im Reaktor. Es kann davon ausgegangen werden, daß diese Verteilung nach jeder Neubefüllung mit Frischgranulat unterschiedlich ist. Somit liegen ebenfalls voneinander abweichende Strömungsverhältnisse (z.B. unterschiedliche Randgängigkeiten) im Reaktor vor, welche Auswirkungen hinsichtlich der erzielten Umsätze haben können. Im Rahmen dieser Arbeit erwies sich eine Abschätzung dieser Einflüsse auf den Meßfehler als praktisch nicht realisierbar.

6 Experimentelle Untersuchungen zur Reaktionskinetik

6.1 Einfluß der Abgastemperatur

Ozonzerfall

Die Entstehung der zum Abbau der Schadstoffe notwendigen reaktiven Sauerstoffspezies O^* bedingen den Zerfall von Ozon. Da die Untersuchungen des Abbaus sehr geringer Schadstoffkonzentrationen ($c_{org} < 200\text{ppmv}$) erfolgten, ist es möglich, die Zerfallsgeschwindigkeit des Ozons unabhängig von eventuell weiteren, an der Reaktion beteiligten Komponenten, zu betrachten. Diese Tatsache hat sich auch bei den experimentellen Untersuchungen des Ozonzerfalls mit bzw. ohne vorhandenen Schadstoff bestätigt. Zur weiteren Bestimmung der kinetischen Parameter wird diesbezüglich der Ozonzerfall in synthetischer Luft herangezogen.

Es ist hinreichend bekannt, daß der Abbau organischer Verbindungen aus reaktionskinetischer Sicht bei höheren Temperaturen begünstigt wird. Der mit steigender Temperatur beschleunigte Ozonzerfall (Bild 6.1) steht diesem Bestreben jedoch konträr entgegen.

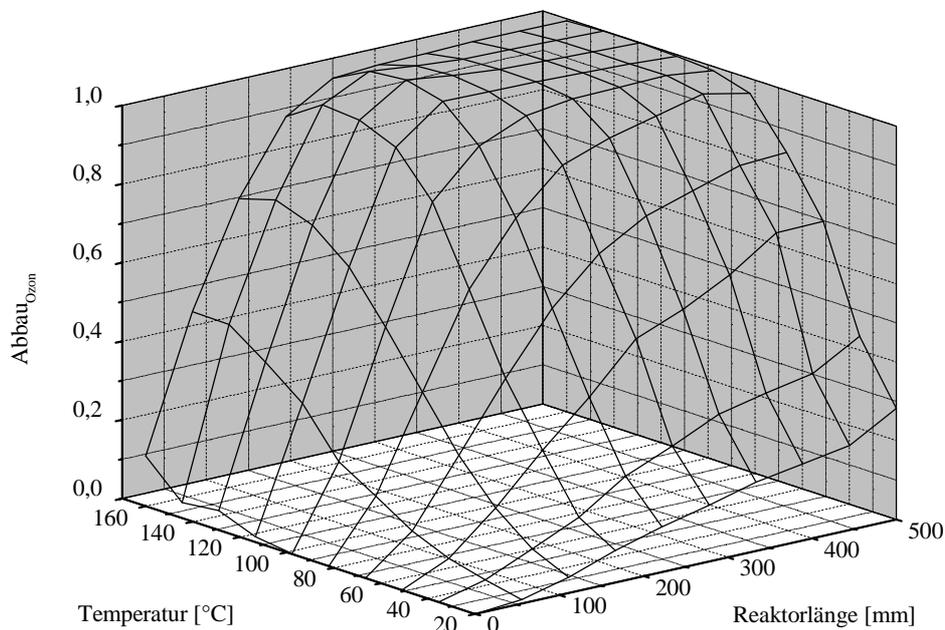


Bild 6.1 Ozonzerfall in Abhängigkeit von der Temperatur ($\dot{V} = 400\text{ l/h}$)

Die Ursache sind die bei steigender Temperatur zunehmenden Rekombinationsreaktionen der aus Ozon gebildeten aktiven Sauerstoffspezies, welche dadurch nicht mehr für die Oxidation des Schadstoffes zur Verfügung stehen. Diese Rückreaktionen laufen bei Vorliegen hoher Konzentrationen atomaren Sauerstoffs und Ozons, sowie hohen Temperaturen, ab. Für die Gasphase sind im wesentlichen zwei Gruppen von Rekombinationsreaktionen bekannt [34]:



Die bei diesen Rekombinationsreaktionen frei werdenden Bindungsenergien sowie die kinetischen Energien der Stoßpartner M heizen den Abgasstrom auf. Die Reaktion



hat nur bei sehr hoher Ozonkonzentration einen Einfluß auf die Rekombinationsrate.

Bei der Rekombination in der heterogenen Phase spielt hauptsächlich die Reaktion des an der Oberfläche gebundenen aktiven Sauerstoffatoms O^* mit Ozon zu molekularem Sauerstoff O_2 eine Rolle. Die Rückwirkung der Temperatur auf die reaktionskinetischen Vorgänge des Ozonzerfalls sowie des Schadstoffabbaus am Feststoffkontakt wird in Bild 6.2 qualitativ veranschaulicht. Unter Beachtung dieser Zusammenhänge erfolgte die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des Ozonzerfalls im Temperaturbereich von 20-150 °C. Bei höheren Temperaturen erwies sich der Einsatz von Ozon als Oxidationsmittel aufgrund der sehr hohen Rekombinationsraten von vornherein als unwirtschaftlich.

Auf den Temperatureinfluß bezüglich des Schadstoffumsatzes, und der damit zusammenhängenden Entstehung von Kohlendioxid, wird in den folgenden Abschnitten näher eingegangen.

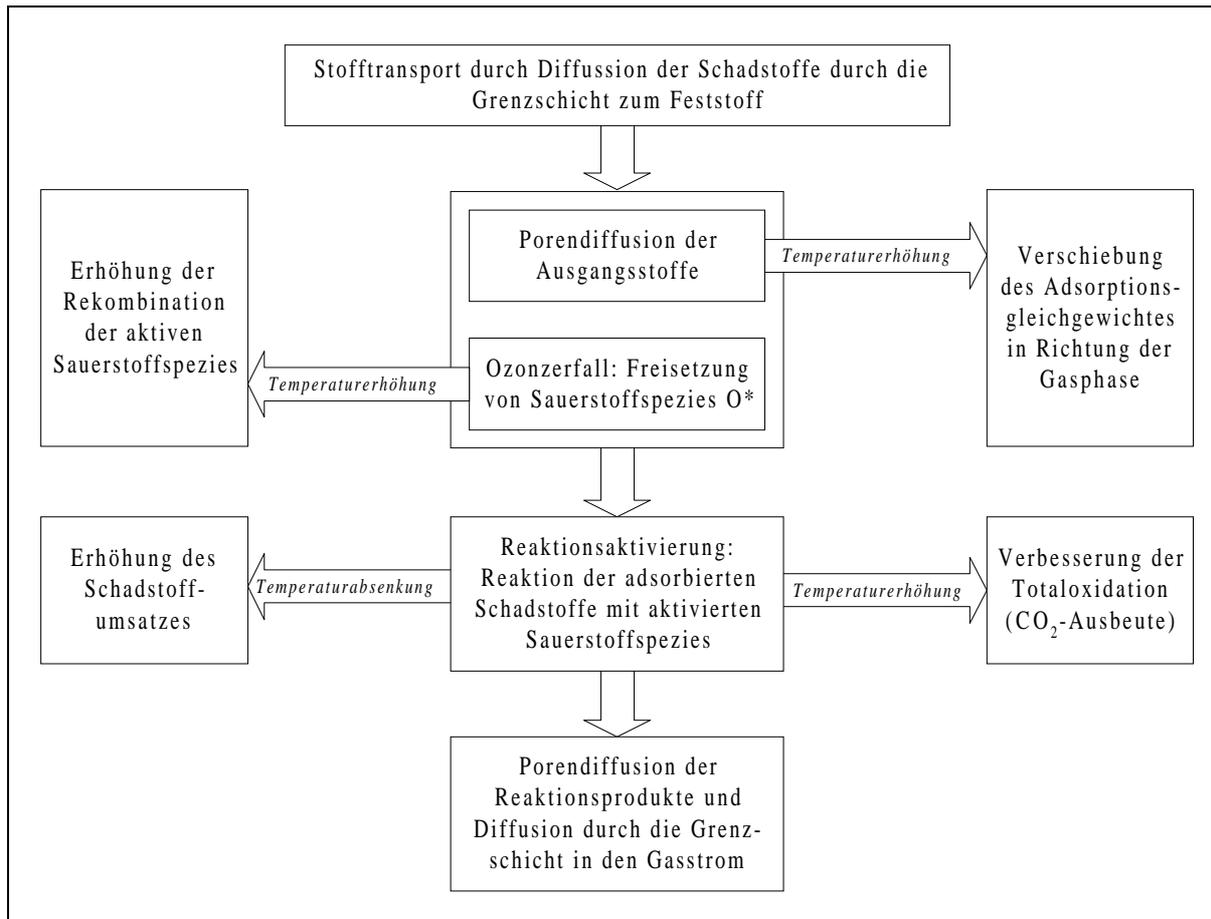


Bild 6.2 Rückwirkung der Abgastemperatur auf den reaktionskinetischen Verlauf des Schadstoffabbaus

Mit den aus den Versuchen erhaltenen Meßwerten (Bild 6.3) können für die jeweilige Eingangskonzentrationen c_{Ozon}^0 durch Anwendung der Integralmethode die kinetischen Parameter bestimmt werden. Zur Auswertung der integralen Meßwerte (c_{Ozon} - \bar{t} -Verlauf) im Reaktor kann folgende Annahme getroffen werden [45, 46]:

$$r_i = -kc_{Ozon}^m \quad (\text{Gl. 6.7})$$

Nach Aufstellung der dazugehörigen Stoffbilanz

$$\frac{dc_{Ozon}}{d\bar{t}} = -kc_{Ozon}^m \quad (\text{Gl. 6.8})$$

erfolgt die Integration für mehrere Exponenten m:

$$\int_{c_{Ozon}^0}^{c_{Ozon}} \frac{dc_{Ozon}}{c_{Ozon}^m} \quad (\text{Gl. 6.9})$$

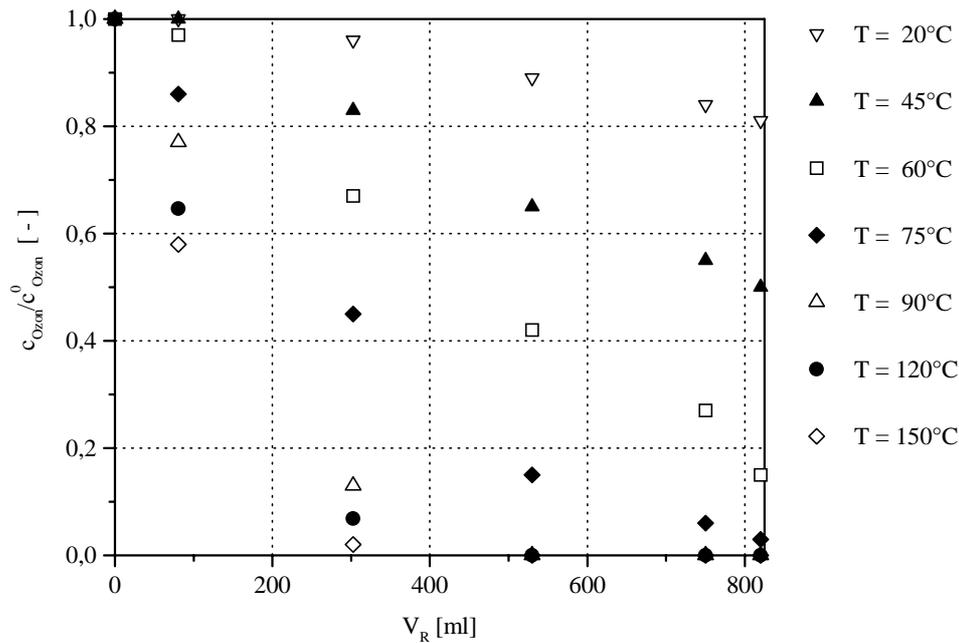


Bild 6.3 Experimentelle Bestimmung des Temperatureinflusses auf den Ozonzerfall ($\dot{V} = 400$ l/h)

Mit der Bedingung, daß aus der grafischen Ermittlung dieser integrierten Gleichung (Gl. 6.9) als Funktion der Reaktionszeit eine Ausgleichsgerade resultiert, erhält man die Reaktionsordnung ($n = m$) und über den Anstieg der Ausgleichsgeraden die Geschwindigkeitskonstante k . Mit diesen kinetischen Parametern wird die Stoffbilanz des Reaktors

$$\frac{dc_{\text{Ozon}}}{dt} = -kc_{\text{Ozon}}^n \quad (\text{Gl. 6.10})$$

bestimmt [47]. Hierzu erfolgt die Integration der voranstehenden Gleichung (Gl. 6.10). Unter Beachtung, daß die Reaktionsordnung nicht ausschließlich 1. Ordnung ist ($n \neq 1$), erhält man

$$\frac{1}{1-n} \left((c_{\text{Ozon}}^o)^{1-n} - c_{\text{Ozon}}^{1-n} \right) = k\bar{t} \quad (\text{Gl. 6.11})$$

Für heterogene Reaktionen wird die Stoffänderungsgeschwindigkeit $r_{K,i}$ in Abhängigkeit von der Katalysatormasse m_K betrachtet, welche als Maß für die Anzahl der aktiven Zentren AZ angesehen werden kann. Mit der auf das Reaktorvolumen V_R bezogenen Geschwindigkeit ist der Zusammenhang durch die Schüttdichte ρ_s gegeben. Aus der Anwendung der entsprechenden Bilanzgleichungen für den idealen Rohrreaktor

$$dn_j = \sum_i v_{ij} r_i dV_R = \sum_i v_{ij} r_{K,i} dm_K \quad \text{bzw.} \quad (\text{Gl. 6.12})$$

$$dc_j = \sum_i v_{ij} r_i \frac{dV_R}{\dot{V}} = \sum_i v_{ij} r_{K,i} \frac{dm_K}{\dot{V}} \quad \text{mit} \quad m_K = \rho_s V_R \quad (\text{Gl. 6.13})$$

resultiert die Stoffbilanz

$$dc_j = \sum_i v_{ij} r_{K,i} \frac{\rho_s dV_R}{\dot{V}} \quad \text{mit} \quad d\bar{t} = \frac{dV_R}{\dot{V}} \quad (\text{Gl. 6.14})$$

durch welche unter Verwendung von (Gl. 6.7) und (Gl. 6.8) folgender Zusammenhang zur Ermittlung der Stoffänderungsgeschwindigkeit $r_{K,i}$ beschrieben werden kann:

$$r_{K,i} = -\frac{1}{\rho_s} k_K c_{\text{Ozon}}^n \quad (\text{Gl. 6.15})$$

Für die in Bild 6.3 dargestellten Versuchsergebnisse ergeben sich die Reaktionsordnung $n=0,9$ sowie folgende Geschwindigkeitskonstanten k_K und Stoffänderungsgeschwindigkeiten $r_{K,i}$:

Tabelle 6.1 Geschwindigkeitskonstanten des thermischen Ozonzerfalls ($c_{\text{Ozon}}^0 = 1 \text{ g/m}^3$; $\dot{V} = 400 \text{ l/h}$)

Temperatur [°C]	$k_K [(\text{mol kg}_K^{-1})^{0,1} \text{s}^{-1}]$	$r_{K,i} [\text{mol kg}_K^{-1} \text{s}^{-1}]$
45	$k_{K,\text{Ozon}, (45^\circ\text{C})} = 1,57 * 10^{-4}$	$r_{K,\text{Ozon}, (45^\circ\text{C})} = -8,45 * 10^{-10}$
75	$k_{K,\text{Ozon}, (75^\circ\text{C})} = 3,54 * 10^{-4}$	$r_{K,\text{Ozon}, (75^\circ\text{C})} = -1,91 * 10^{-9}$
150	$k_{K,\text{Ozon}, (150^\circ\text{C})} = 1,78 * 10^{-3}$	$r_{K,\text{Ozon}, (150^\circ\text{C})} = -9,61 * 10^{-9}$

Aus diesen Geschwindigkeitskonstanten folgt nach dem Aufstellen des Gleichungssystems

$$E = R \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{k_{T1}}{k_{T2}} \quad \text{und} \quad k = k_\infty e^{-E/RT} \quad (\text{Gl. 6.16})$$

eine Aktivierungsenergie von $E = 25,7 \pm 0,6 \text{ kJ/mol}$ und ein Frequenzfaktor von $k_\infty = 3,1 \pm 0,7 (\text{mol kg}_K)^{0,1} \text{s}^{-1}$ für den Ozonzerfall. Der Vergleich zum Ozonabbau an MnO_2 -Katalysatoren mit $E = 32 \text{ kJ/mol}$ zeigt [43], daß die Aktivierungsenergie in einem für technische Prozesse akzeptablen Bereich liegt.

Der Einfluß des relativen Temperaturfehlers ist nach (Gl 5.7) mit dem Faktor 7 gegeben. Mit diesem Wert erhält man bei einem Temperaturfehler von 1,3 Grad eine Geschwindigkeitsabweichung von 2,1%.

Toluolabbau

Bei den Untersuchungen zum Toluolabbau wurde festgestellt, daß bei konstanter Ozonmenge und steigender Temperatur der Schadstoffumsatz zurückgeht und die Abbaureaktion, bezogen auf das Reaktorvolumen, deutlich eher abgebrochen wird (vgl. Bild 6.4). Ursache hierfür ist, wie bereits beschrieben, der mit zunehmender Temperatur beschleunigte Ozonzerfall und die damit verbundene hohe Dichte der freigesetzten reaktiven Sauerstoffspezies O^* , die unter diesen Bedingungen vermehrt rekombinieren. Dies hat zur Folge, daß sich die Eindringtiefe des Ozons in die Schüttung verringert und somit kein Oxidationsmittel zum Toluolabbau zur Verfügung steht. Im Gegensatz zum Verlauf des Schadstoffabbaus tritt eine Verbesserung der vollständigen Oxidation zu CO_2/CO bei zunehmender Temperatur im Reaktor ein, was gleichermaßen auf eine verminderte Bildung von organischen Zwischenprodukten des Toluolabbaus hinweist.

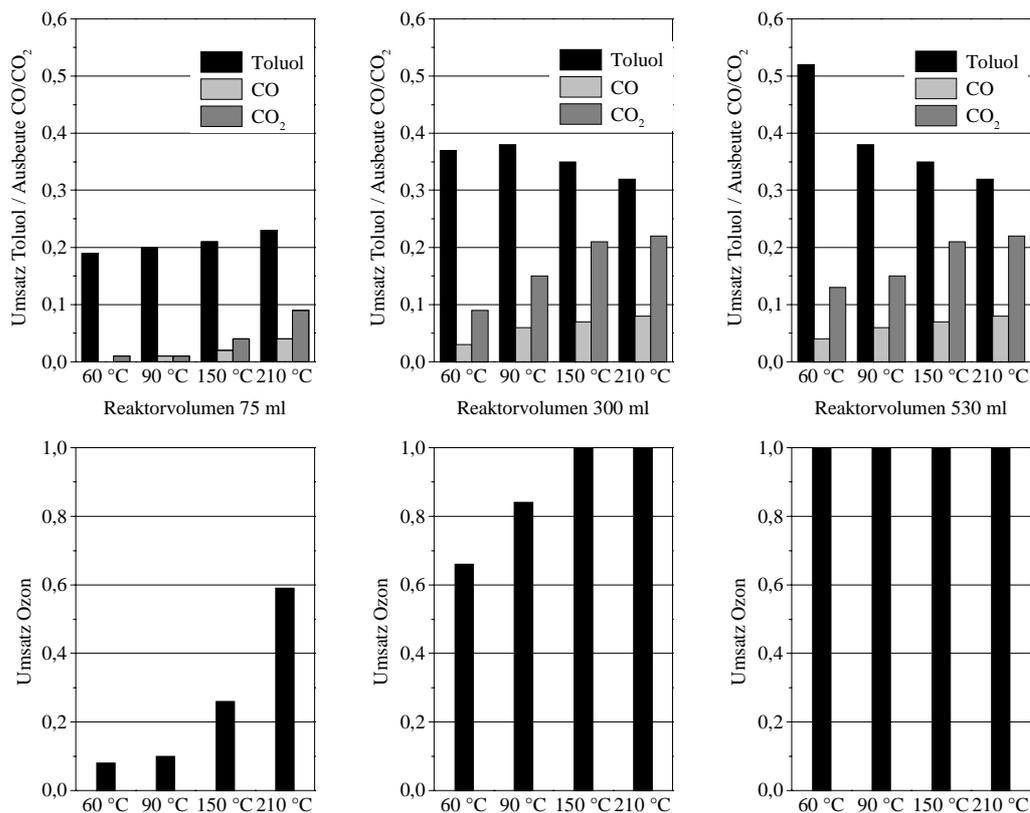


Bild 6.4 Zusammenhang zwischen dem Schadstoffabbau, der CO_2/CO -Ausbeute und des Oxidationsmittelumsatzes in Abhängigkeit von der Temperatur und der Verweilzeit ($c^0_{Toluol}=150\text{ppmv}$; $c^0_{Ozon}=1\text{g/m}^3$, $\dot{V} = 400\text{ l/h}$)

Dieser Sachverhalt wird besonders deutlich, wenn die CO_2/CO -Ausbeuten auf die umgesetzte Menge an Toluol bezogen werden (vgl. Bild 6.5).

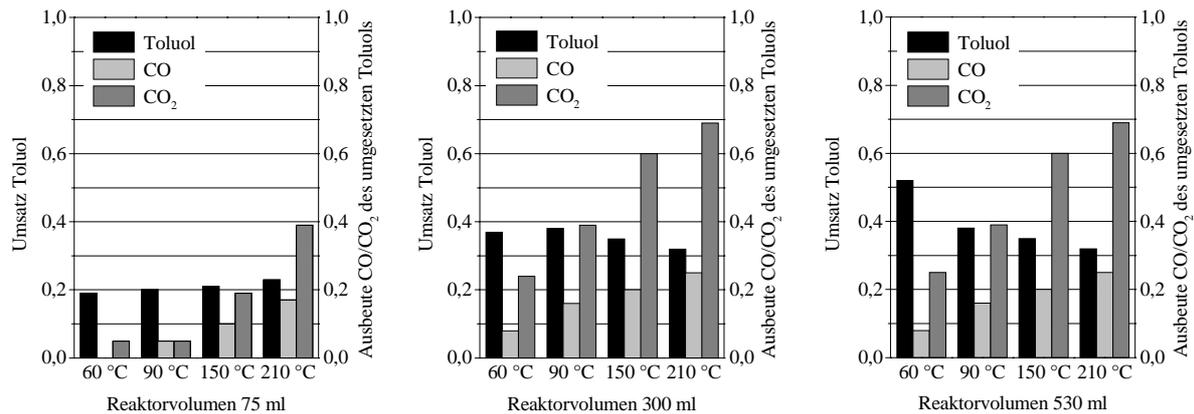


Bild 6.5 Darstellung der CO₂/CO-Ausbeute bezüglich des umgesetzten Toluols in Abhängigkeit von der Temperatur und der Verweilzeit ($c^0_{\text{Toluol}}=150\text{ppmv}$; $c^0_{\text{Ozon}}=1\text{g/m}^3$, $\dot{V} = 400\text{ l/h}$)

Es ist ersichtlich, daß bei einer Reaktortemperatur von 60°C und einem Reaktorvolumen von 530 ml ca. ein Drittel des umgesetzten Toluols zu CO₂ (25%) und CO (8%) bei vollständigem Ozonverbrauch oxidiert wird. Diese Tatsache zeigt, daß die Oxidationsreaktion des Toluols vorzeitig abgebrochen wird, und daraus folgend organische Zwischenprodukte des Toluolabbaus entstehen. Hingegen wird bei 210°C das Toluol nahezu vollständig zu CO_x abgebaut (CO₂-Ausbeute=69% bzw. CO-Ausbeute=25%). Daraus kann geschlußfolgert werden, daß die Temperatur einen wesentlichen Einfluß auf die Totaloxidation des Schadstoffes und somit auf die praktische Anwendung hat.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß bei hohen Temperaturen ($T > 150^\circ\text{C}$) eine gute Konversion zu CO_x stattfindet. Jedoch erfolgt bei einer Temperaturerhöhung ebenso die Beschleunigung der Zerfallsreaktion des Ozons und somit eine Verringerung der Eindringtiefe des Oxidationsmittels im Reaktor. Unter Berücksichtigung dieser komplexen Zusammenhänge sowie der umweltrelevanten Aufgabe der Schadstoffbeseitigung bzw. -minderung und des wirtschaftlichen Einsatzes des Oxidationsmittels Ozon wurden für die weiteren Untersuchungen folgende Verfahrensparameter festgelegt:

Schadstoffkonzentration: < 100 ppmv

Ozonkonzentration: 0 – 2 g/m³

Temperatur: 150 °C.

Nach (Gl. 6.7) bis (Gl. 6.11) erhält man die Reaktionsordnung für die toluolbezogene Stoffbilanz mit $n = 1,1$ und analog (Gl. 6.12) bis (Gl. 6.15) die auf die Katalysatormasse berechnete Geschwindigkeitskonstanten von

- $8,83 \cdot 10^{-3} (\text{mol kg}_K^{-1})^{-0,1} \text{s}^{-1}$ (für $T=120^\circ\text{C}$; $c_{\text{Toluol}}^0=50\text{ppmv}$; $c_{\text{Ozon}}^0=1,5\text{g/m}^3$).
- $1,23 \cdot 10^{-2} (\text{mol kg}_K^{-1})^{-0,1} \text{s}^{-1}$ (für $T=150^\circ\text{C}$; $c_{\text{Toluol}}^0=50\text{ppmv}$; $c_{\text{Ozon}}^0=1,5\text{g/m}^3$).

Der Frequenzfaktor und die Aktivierungsenergie wurden (Gl. 6.16) mit $k_\infty=1,25 \pm 0,15 (\text{mol kg}_K)^{-0,1} \text{s}^{-1}$ und $E=15,5 \text{ kJ/mol}$ berechnet. Der Einfluß des relativen Temperaturfehlers ist nach (Gl 5.7) mit dem Faktor 4 gegeben. Mit diesem Wert erhält man bei einem Temperaturfehler von 1,3 Grad eine Geschwindigkeitsabweichung von 1,2%.

6.2 Abhängigkeit der Stoffänderungsgeschwindigkeit von der Konzentration

Ozonkonzentration

Für die Kinetik der Reaktion ist neben der Reaktionstemperatur die Konzentration des zugeführten Oxidationsmittel von entscheidender Bedeutung.

$$r = k(T) f(c_{\text{Ozon}}) \quad \text{mit} \quad \frac{dc_{\text{Ozon}}}{dt} = -kc_{\text{Ozon}}^n \quad (\text{Gl. 6.17})$$

Im Bild 6.6 sind die Konzentrationsverläufe des Ozonabbaus mit verschiedenen Anfangskonzentrationen c_{Ozon}^0 bei einer Reaktortemperatur von 150°C dargestellt.

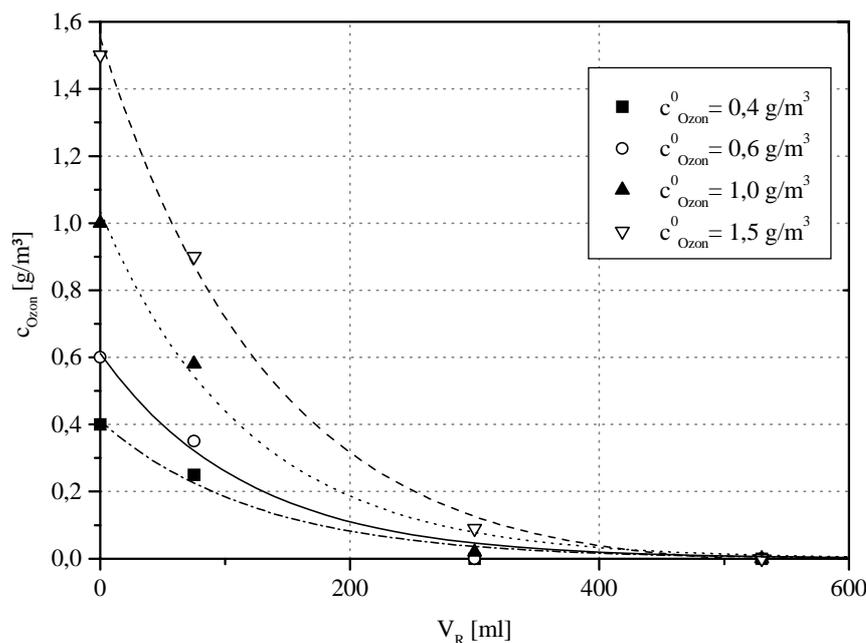


Bild 6.6 Ozonzerfall bei verschiedenen Anfangskonzentration c_{Ozon}^0 ($\dot{V} = 400 \text{ l/h}$; $T=150^\circ\text{C}$)

Für die erhaltenen Versuchsergebnisse folgen nach den bekannten Ansätzen ((Gl. 6.7) bis (Gl. 6.11) bzw. (Gl. 6.12) bis (Gl. 6.15)) die Reaktionsordnung $n = 0,9$ und die konzentrationsabhängigen Geschwindigkeitskonstanten für den Ozonzerfall (Tabelle 6.2).

Tabelle 6.2 Geschwindigkeitskonstanten für unterschiedliche Eingangskonzentrationen ($\dot{V} = 400 \text{ l/h}$, $T = 150^\circ\text{C}$)

Ozonkonzentration $c^0 \text{ [g/m}^3\text{]}$	Geschwindigkeitskonstanten $[(\text{mol kg}_K^{-1})^{0,1} \text{s}^{-1}]$
$c^0 = 0,4$	$k_{K, \text{Ozon-0,4}} = 1,511 * 10^{-3}$
$c^0 = 0,6$	$k_{K, \text{Ozon-0,6}} = 1,734 * 10^{-3}$
$c^0 = 1,0$	$k_{K, \text{Ozon-1,0}} = 1,781 * 10^{-3}$
$c^0 = 1,5$	$k_{K, \text{Ozon-1,5}} = 1,949 * 10^{-3}$

Die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten besitzen die gleiche Größenordnung, wobei mit steigender Eingangskonzentration c^0_{Ozon} eine Zunahme der Zerfallsgeschwindigkeit zu verzeichnen ist.

Toluolumsatz

Da bei der Oxidation von Toluol durch Ozon ein vollständiger Umsatz zu Kohlendioxid (CO_2) angestrebt wird, ist die Bestimmung der Menge an Oxidationsmittel erforderlich, mit welcher eine Totaloxidation erreicht wird. Zur Charakterisierung der Reaktion und der notwendigen Ozonmenge sind somit die Minderung des Schadstoffes und die Bildung von CO_2 zu betrachten.

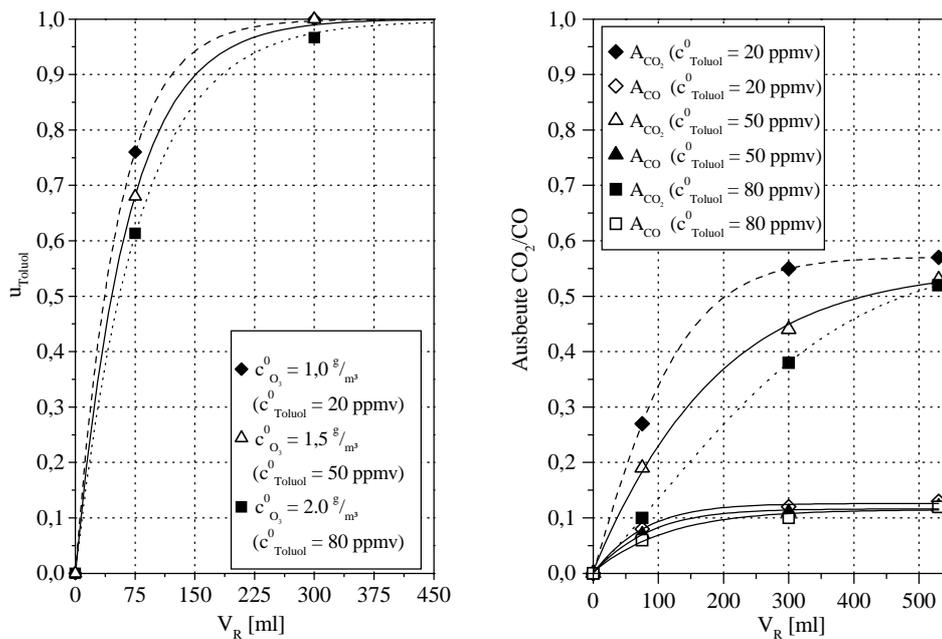


Bild 6.7 Abbau von Toluol bei verschiedenen Eingangskonzentrationen ($\dot{V} = 400 \text{ l/h}$; $T = 150^\circ\text{C}$)

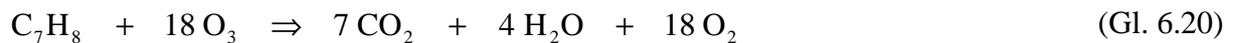
Im Bild 6.7 ist der experimentell bestimmte Umsatz von Toluol bei Eingangskonzentrationen von 20 ppmv, 50 ppmv und 80 ppmv ($T_{\text{Abgas}} = 150 \text{ }^\circ\text{C}$) dargestellt. Die notwendige Menge an Ozon erhöht sich mit steigender Eingangskonzentration von Toluol erwartungsgemäß. Ausgehend davon, daß das beim Zerfall von einem Ozonmolekül freiwerdende aktive Sauerstoffspezies O^* die unmittelbare Oxidationskomponente ist, kann folgende chemische Stoffbilanz angenommen werden:



Unter der Annahme, daß der beim Ozonzerfall neben der aktiven Sauerstoffspezies O^* entstehende molekularer Sauerstoff aufgrund seines geringeren Oxidationspotentials nicht unmittelbar an der Abbaureaktion beteiligt ist, werden ebenso 18 mol Ozon zur Totaloxidation von einem Toluolmolekül benötigt.



Somit ergibt sich bezogen auf Ozon folgende Bruttoreaktionsgleichung:



Wird diese Beziehung (Gl. 6.20) auf die Konzentration des Schadstoffes im Abgas bezogen, ergeben sich theoretische Mindestmengen an Ozon, welche für eine vollständige Konversion von Toluol zu Kohlendioxid und Wasser notwendig sind. Der Vergleich zu den experimentell bestimmten Ozonmengen zeigt, daß weniger Ozon zur Reduzierung des Schadstoffes im betrachteten Prozeß eingesetzt wurden ist. Die Ursache hierfür ist, daß für die eigentliche Toluolreduzierung bei keiner vollständigen Konversion zu CO_2 minimal ein Siebentel der Menge (bzgl. Totaloxidation) an aktiven Sauerstoffspezies O^* und somit ebenfalls an Ozon notwendig ist. Hieraus ergibt sich zwangsläufig, daß bei der Reaktion von Toluol und Ozon organische Zwischenprodukte entstehen, die im weiteren Verlauf der Reaktion nicht vollständig zu CO_2 oxidiert werden, und somit weniger Sauerstoff benötigen. Dieser Effekt verstärkt sich mit zunehmender Eingangskonzentration an Toluol.

Bei den durchgeführten Untersuchungen konnten am Reaktorausgang sehr geringe Konzentrationen anderer Stoffe bzw. Stoffgruppen gaschromatografisch festgestellt, jedoch mit der vorhandenen Meßtechnik nicht im einzelnen quantifiziert werden. Bei diesen Substanzen könnte es sich um Stoffe der unterschiedlichen Oxidationsstufen des Toluols bzw. teiloxidierte Stoffe mit aromatischer Grundstruktur handeln. Unter der Bedingung, daß beim Schadstoffabbau keine toxischen Verbindungen entstehen, kann für die Bewertung

hinsichtlich der Emission der teiloxidierten organischen Substanzen die Summe des gesamten organischen Kohlenstoffs als Grenzwert herangezogen werden. Es muß jedoch beachtet werden, daß die Bildung von schwerflüchtigen organischen Zwischenprodukten des Toluolabbaus zur Verschmutzung und damit zur Deaktivierung der Feststoffoberfläche führt. Dieser Sachverhalt hat eine Verringerung der Standzeit im praktischen Betrieb zur Folge.

Ein weiterer Grund für den geringeren Oxidationsmittelverbrauch ist die Bildung von Kohlenmonoxid (CO). Aus Bild 6.8 wird ersichtlich, daß bei einem Toluolumsatz von 100% ca. 70% Kohlenoxide produziert werden. Diese teilen sich in 13% CO und 57% CO₂ auf. Auch eine Erhöhung der Ozonmenge zieht keine Verbesserung der CO_x-Ausbeute nach sich.

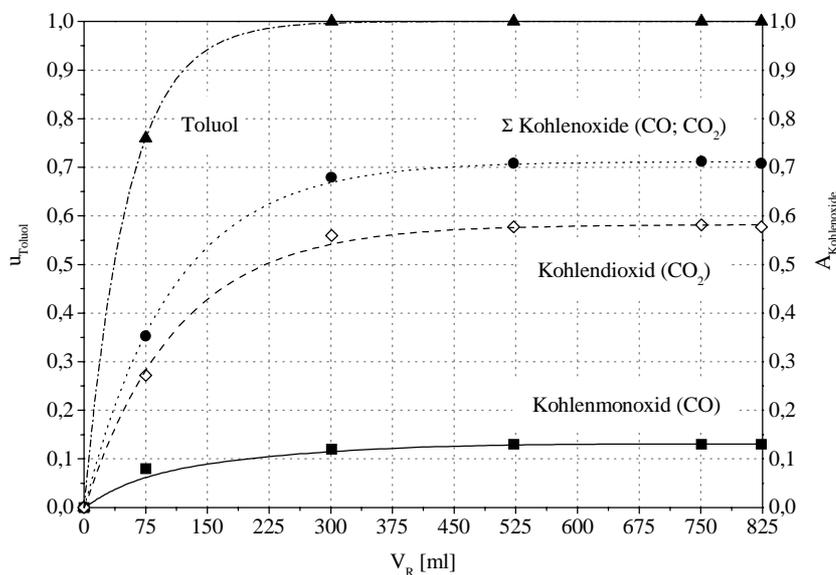


Bild 6.8 CO_x-Ausbeute für den experimentell bestimmten Toluolabbau ($c_{\text{Toluol}}^0 = 20 \text{ ppmv}$; $\dot{V} = 400 \text{ l/h}$; $T = 150^\circ\text{C}$)

Im Einzelfall muß ein Vergleich mit den gesetzlichen Emissionsgrenzwerten durchgeführt werden, ob eine Nachbehandlung (CO-Katalysator) bezüglich der Minderung des entstehenden Kohlenmonoxids erforderlich und wirtschaftlich vertretbar ist. In diesem Zusammenhang ist aber zu berücksichtigen, daß bei der Behandlung von hochtoxischen Schadstoffen (z.B. Dioxinen) bereits durch eine Teiloxidation eine Minderung des Toxizitätspotentials möglich ist. Für derartige Problemstellungen ist somit die Totaloxidation der Schadgase nicht zwingend erforderlich. Ebenso liegen hochtoxische Substanzen in Abgasströmen oftmals in sehr geringen Konzentrationen (Nanogramm-Bereich) vor. Somit ist die Entstehung von CO von untergeordneter Bedeutung, da der einzuhaltende Grenzwert aus mengenmäßiger Sicht nicht erreicht werden kann.

Nicht nachgewiesen werden konnte, ob der beim Ozonzerfall entstehende molekulare Sauerstoff zur weiteren Oxidation entstehender Abbauprodukte verbraucht wird und somit in die Stoffbilanz mit aufgenommen werden kann. Bild 6.9 zeigt zusammenfassend das stöchiometrische Verhältnis des experimentiell bestimmten sowie reaktionskinetisch modellierten Toluolabbaus mit Ozon bei verschiedenen Toluoleingangskonzentrationen bei einer Reaktionstemperatur von 150°C.

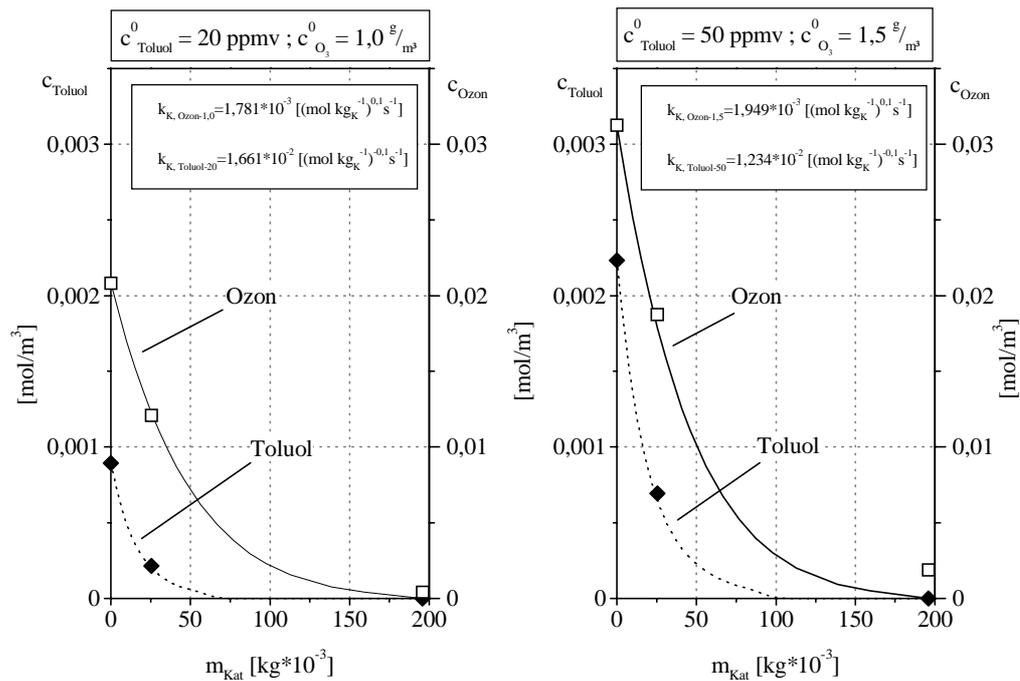


Bild 6.9 Stöchiometrisches Verhältnis des experimentiell bestimmten sowie reaktionskinetisch modellierten Toluolabbaus mit Ozon ($\dot{V} = 400 \text{ l/h}$; $T = 150^\circ\text{C}$)

Deutlich erkennbar ist, daß mit steigender Schadstoffkonzentration das Stoffmengenverhältnis Toluol/Ozon abnimmt. Ein möglicher Grund hierfür ist die Verringerung des Anteils der Rekombinationsreaktionen der aktiven Sauerstoffspezies O^* zu molekularem Sauerstoff. Eine weitere Ursache liegt im vorzeitigen Abbruch der Oxidationsreaktion. Dies spiegelt sich ebenso bei den erhaltenen Ausbeuten an Kohlenoxiden wieder.

6.3 Einfluß der Korngröße der Schüttung

Für das Reaktionsverhalten ist weiterhin relevant, inwieweit dieses durch die Korngröße des Granulats beeinflusst wird. Um diese Abhängigkeit zu bestimmen, wurde das Schüttungsmaterial Absolyt[®] mittels Siebklassierung in vier Fraktionen (vgl. Tabelle 6.3) getrennt.

Tabelle 6.3 Untersuchte Fraktionen

Fraktion	Korngrößebereich [mm]	Fraktion	Korngrößebereich [mm]
1	10 - 8	4	5 - 4
2	8 - 6,3	5	unfraktioniert
3	6,3 - 5		

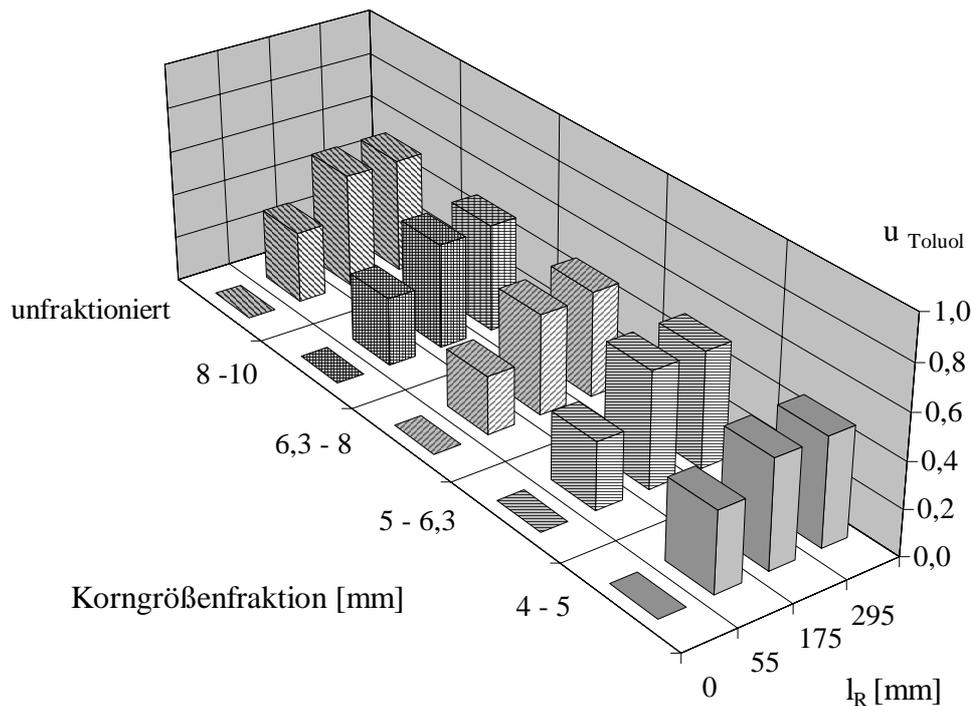


Bild 6.10 Abhängigkeit des Toluolumsatzes von der eingesetzten Korngrößenfraktion ($c_{\text{Toluol}}^0 = 150 \text{ ppmv}$; $\dot{V} = 400 \text{ l/h}$; $T = 150^\circ\text{C}$)

Bild 6.10 veranschaulicht den Schadstoffabbau in Abhängigkeit von den verschiedenen Fraktionen. Es ist ersichtlich, daß sich die Abbauraten nur unwesentlich unterscheiden. Mit zunehmender Korngröße wurde ein minimaler Trend zu geringeren Umsätzen festgestellt. Die unfraktionierte Schüttung erreicht annähernd gleiche Werte wie die Korngrößenfraktion 4 (4 bis 5mm). Die Ursache liegt darin, daß sich die unfraktionierte Schüttung zu 99% aus Partikeln $x < 5,0 \text{ mm}$ zusammensetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht kann somit eine Fraktionierung des Granulats entfallen, da hinsichtlich der Abbaueffizienz keine Notwendigkeit besteht. Ebenso hätte der Einsatz von fraktioniertem Material eine Auswirkung auf den Druckverlust, der mit geringeren Partikelgrößen zunehmen und daraus resultierend den Einsatz von leistungsstärkeren Gebläsen im Gesamtprozeß nach sich ziehen würde.

7 Einfluß der Abgaszusammensetzung

Reale Abgase bestehen in den meisten Fällen aus komplexen Stoffsystemen. Die Menge und die Art der im Prozeß verwendeten Stoffe, sowie die verschiedene Verfahrensgestaltung und Prozeßführung bedingen eine sehr unterschiedliche Abgaszusammensetzung. In Tabelle 7.1 sind die Schwankungsbereiche von Schadstoffen ungereinigter Rauchgase von Verbrennungsanlagen aufgeführt.

Tabelle 7.1 Typische Werte von ausgewählten Inhaltsstoffen ungereinigter Rauchgase [48]

Schadstoff	Konzentration [mg/m ³]
HCL	400-1150
HF	2-20
SO ₂	200-800
NO _x	150-400
CO	20-600

Derartige Abgaskomponenten haben einen wesentlichen Einfluß auf die Schadstoffelimination. Um Hinweise zur Änderung des Abbauverhaltens zu erlangen, wurden Untersuchungen mit charakteristischen Inhaltsstoffen von Abgasen durchgeführt. Von besonderem Interesse waren hierbei die Abgasinhaltsstoffe CO, NO, N₂O und SO₂, welche gegebenenfalls die notwendige Menge an Oxidationsmittel im Abgas und damit die Emissionskonzentration der organischen Schadstoffe beeinflussen können. In den Versuchen wurde das Reaktionsverhalten von Mischungen des Modellschadstoffes Toluol mit jeweils einer der o.g. Komponenten untersucht. Für diese Untersuchungen wurden die in Tabelle 7.2 aufgeführten Prüfgase verwendet. Die Beimischung von Kohlenmonoxid erfolgte über einen Zusatzkanal der Gasmischstation. Die CO-Konzentration konnte hierfür mit dem vorhandenen NDIR-Photometer überprüft werden.

Tabelle 7.2 Eingesetzte Gase zur Bestimmung des Einflusses der Abgaszusammensetzung

Komponente		c _{Komp.} [mg/m ³] in Stickstoff
Stickstoffmonoxid	NO	177
Distickstoffoxid	N ₂ O	194
Schwefeldioxid	SO ₂	66

Die Durchführung der Versuche wurde so gewählt, daß eine Charakterisierung des Einfluß der jeweiligen Zusatzkomponente auf den Abbau des Toluols zu CO_x erfolgte. Auf die Analytik der zu dosierten Komponenten, außer von Kohlenmonoxid, wurde verzichtet. Die Bestimmung der Abgaszusammensetzung am Reaktoreingang war über die Berechnung der

Teilvolumenströme der Gasversorgungseinheit und der einzelnen Prüfgasflaschen möglich. Ein zusammenhängender Vergleich der Wechselwirkungen der verschiedenen Abgaskomponenten auf den Gesamtabbauprozess konnte nicht durchgeführt werden, da aufgrund der einzelnen Prüfgaskonzentrationen unterschiedliche Randbedingungen (z.B. Gesamtvolumenstrom) vorlagen. Vorrangiges Ziel bestand darin, Tendenzen bzgl. der Auswirkungen auf das Reaktionsverhalten hervorzuheben.

7.1 Kohlenmonoxid

Als Ergebnis der Untersuchung zum Einfluß von Kohlenmonoxid konnte festgestellt werden, daß CO im untersuchten Bereich (0-2000 ppmv) keine relevanten Auswirkungen auf den Abbauprozess hat (vgl. Bild 7.1).

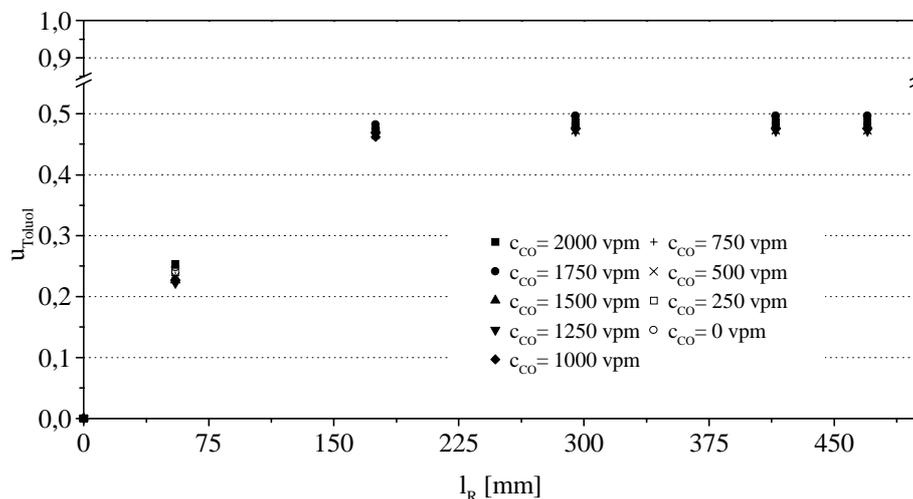


Bild 7.1 Einfluß von Kohlenmonoxid auf das Abbauverhalten ($c_{\text{Toluol}}^0 = 150 \text{ ppmv}$; $T = 150^\circ\text{C}$)

7.2 Schwefeldioxid

Ein negativer Einfluß auf die Abbaureaktion des Toluols wurde bereits durch geringe Mengen von Schwefeldioxid hervorgerufen. Gründe hierfür sind in der in Anwesenheit von Ozon stattfindenden Konversion von SO_2 zu SO_3 zu suchen. Durch diese parallel verlaufende Konkurrenzreaktion stehen somit weniger Ozon- bzw. Sauerstoffspezies für den oxidativen Abbau des Schadstoffes zur Verfügung. Weiterhin sind chemische Wechselwirkungen des SO_2 mit der Schüttung denkbar, da Kalzium als immanente Katalysatorkomponente mit SO_2 Kalziumsulfid bzw. Kalziumsulfat bildet [49, 50]. Diese Reaktion kann zu einer Verminderung der Katalysatoraktivität führen, woraus eine Verschlechterung des Schadstoffabbaus resultiert.

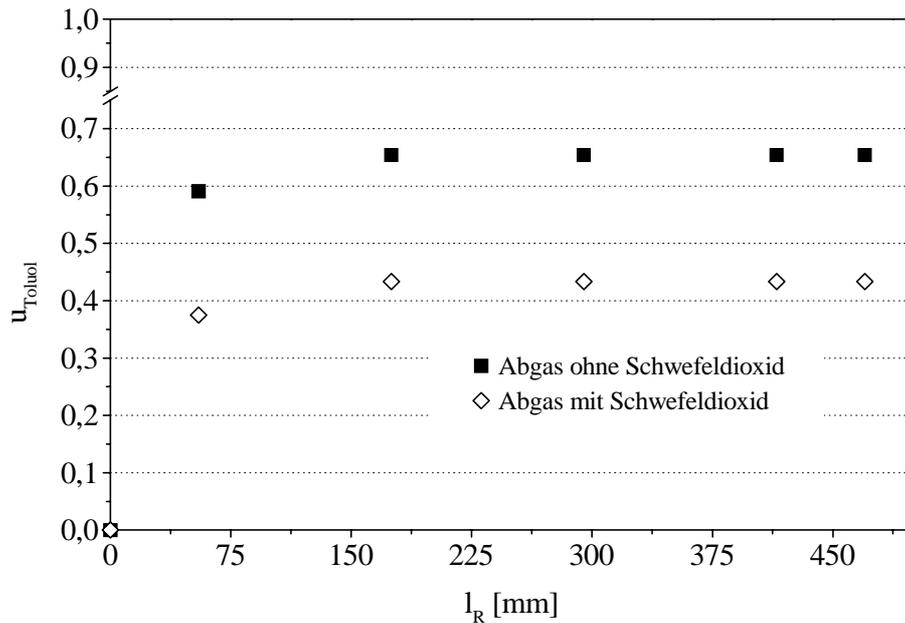


Bild 7.2 Einfluß von Schwefeldioxid auf das Abbauverhalten ($c_{\text{Toluol}}^0 = 150\text{ppmv}$, $T = 150^\circ\text{C}$)

7.3 Stickstoffmonoxid und Distickstoffoxid

In Gegenwart von Stickstoffmonoxid (NO) konnte eine Effizienzsteigerung bzgl. des Schadstoffabbaus nachgewiesen werden (vgl. Bild 7.3). Mögliche Anhaltspunkte für diesen Effekt lassen sich an Hand bekannter Reaktionsabläufe der Photosmogbildung ableiten [31]. Hier erfolgt unter Beteiligung von organischen Stoffen, Ozon und NO keine direkte Oxidation zu NO_2 , sondern ein effizienter Abbau der organischer Substanzen über eine OH-Radikalkette.

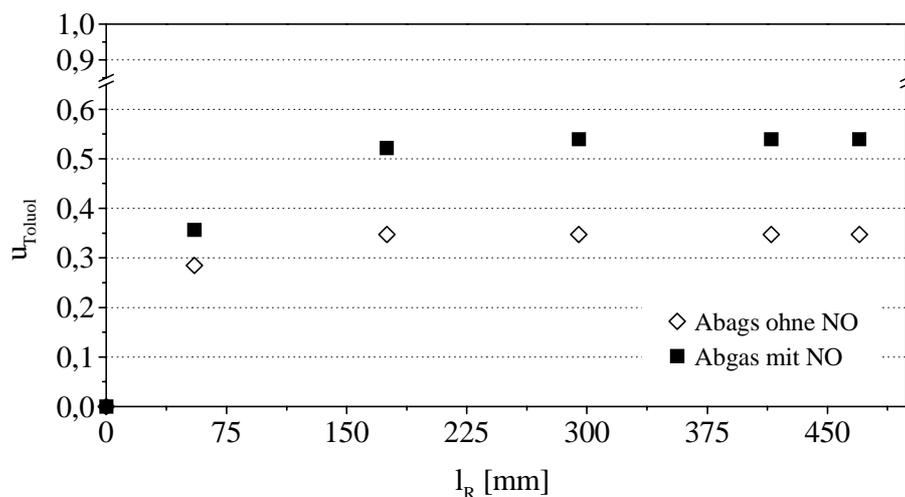


Bild 7.3 Einfluß von Stickstoffmonoxid auf das Abbauverhalten ($c_{\text{Toluol}}^0 = 150\text{ppmv}$; $T = 150^\circ\text{C}$)

Bei Anwesenheit von Distickstoffoxid (N_2O) (vgl. Bild 7.4) wurde ebenfalls eine Erhöhung des Toluolumsatzes festgestellt. Hier sind Analogien zum Stickstoffmonoxid zu vermuten, wobei zunächst eine Konversion des N_2O zu NO durch Ozon möglich ist.

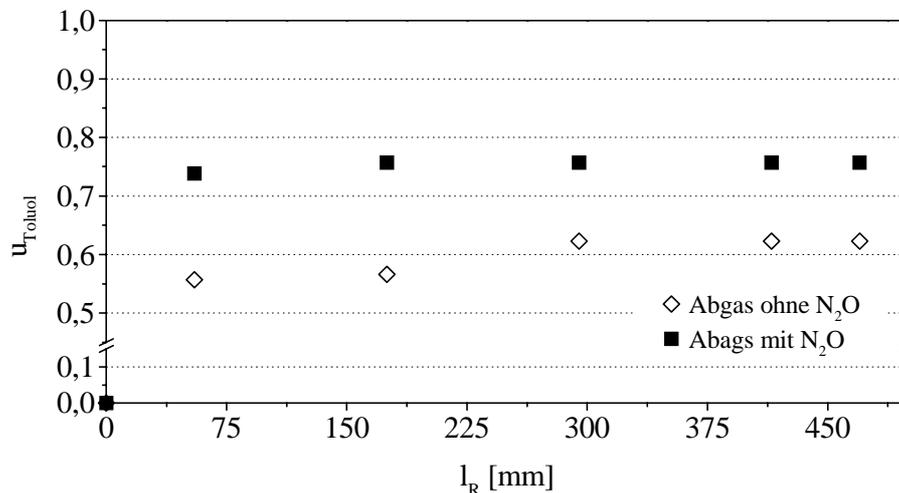


Bild 7.4 Umsatz von Toluol bei der Zudosierung von Distickstoffoxid ($c_{\text{Toluol}}^0 = 150\text{ppmv}$; $T = 150^\circ\text{C}$)

Parallel zu den Toluolumsätzen spiegelt sich der effiziente Abbau bei der Betrachtung der CO_x -Ausbeuten wieder. Hierbei wurden Steigerungen von durchschnittlich 15% bei Anwesenheit von NO und N_2O festgestellt.

7.4 Abgasfeuchte

Hinsichtlich der Einwirkung von Abgaskomponenten auf den Schadstoffabbau ist ebenfalls das im Abgas enthaltene Wasser von tragender Bedeutung. Zur Abschätzung der Auswirkungen des Wassergehalts wurden Versuche mit einer absoluten Feuchte von $AF=0,3\text{g}_{\text{Wasser}}/\text{kg}_{\text{Luft}}$ bis $AF=9,5\text{g}_{\text{Wasser}}/\text{kg}_{\text{Luft}}$ durchgeführt. Um die absolute Feuchte zu ändern, wurde ein Teil der zugeführten Luft in einem Perlgefäß mit Wasser gesättigt und anschließend mit dem Hauptstrom aus der Gasmischstation vermischt. Die Ermittlung des Wassergehaltes bzw. der absoluten Feuchte AF erfolgte über die im Rohgasstrom der gemessene relativen Feuchte φ .

$$AF = \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{Luft}}} \frac{\varphi p_D}{p_{\text{GMS}} - \varphi p_D} 1000 \left[\frac{\text{g}_{\text{H}_2\text{O}}}{\text{kg}_{\text{Luft}}} \right] \quad \text{mit} \quad p_D = 0,1333 \cdot 10^{\left(A - \frac{B}{C+T_0} \right)} \quad (\text{Gl. 7.1})$$

Variiert wurde die absolute Feuchte sowie die Reaktortemperatur. Somit konnten auch Auswirkungen der im Abgas enthaltenen Feuchtigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht werden.

Für Temperaturen oberhalb 100°C konnten keine signifikanten Änderungen bezüglich der Schadstoffkonversion festgestellt werden. Weitergehende Untersuchungen haben jedoch gezeigt, daß sich im Temperaturbereich unterhalb 100 °C der Schadstoffabbau mit zunehmender Abgasfeuchte verschlechtert. Für einen bestimmten Wassergehalt verstärkt sich dieser Effekt bei Verringerung der Temperatur. Eine Ursache könnte in einer modifizierten Adsorptionskinetik liegen. Aufgrund höherer Wassergehalte kommt es zu einer Hemmung des Stofftransportes durch die Grenzschicht des Katalysators sowie einer verminderten Reaktionsaktivierung an der Oberfläche des Katalysators. Bild 7.5 veranschaulicht den Zusammenhang zwischen Schadstoffumsatz und der absoluten Feuchte AF bei einer Temperatur von 30°C.

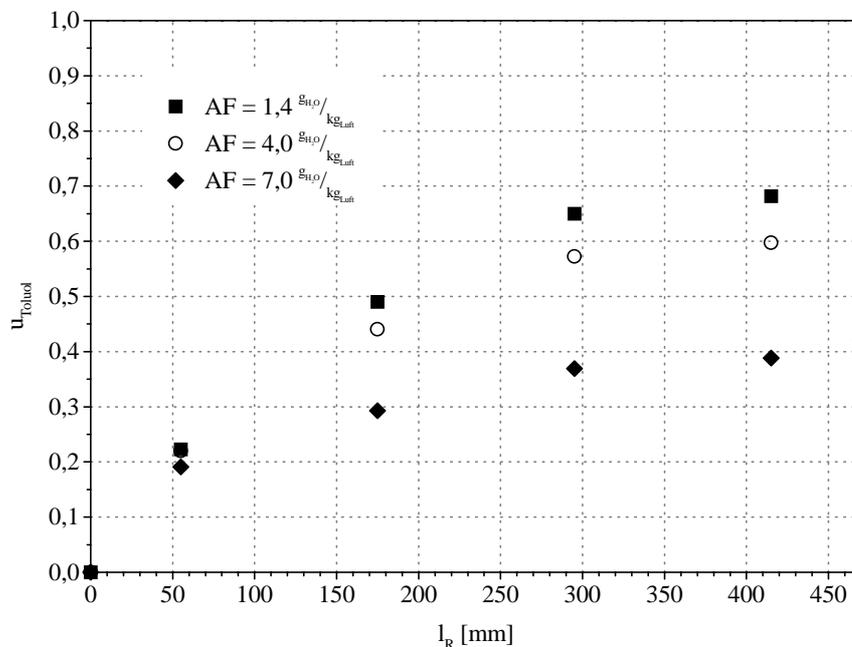


Bild 7.5 Oxidativer Abbau von Toluol in feuchter Luft ($c_{\text{Toluol}}^0 = 160 \text{ ppmv}$; $\dot{V} = 400 \text{ l/h}$; $T = 30^\circ\text{C}$)

Bei Temperaturen unterhalb 100°C ist davon auszugehen, daß das Wasser im Abgas in nennenswertem Umfang Auswirkung auf den Abbauprozess hat. Festgestellt wurde, daß mit Erhöhung des Feuchtegehalts die Zerfallsgeschwindigkeit des Ozons zunimmt. Ebenso führt eine zunehmende Abgasfeuchte zu einer Steigerung der CO_x -Ausbeute bzgl. der umgesetzten Toluolmenge. Ein Grund könnte hierbei ein veränderter Reaktionsmechanismus des Ozons (z.B. Steigerung der OH^* -Radikalbildung) sein. Die geschilderten Vorgänge und Mechanismen beziehen sich auf Temperaturen unterhalb von ca. 100 °C. Überträgt man diesen Sachverhalt auf technische Prozesse, so hat der Feuchteeinfluß bei Taupunktunterschreitungen wesentliche Bedeutung.

8 Auslegung des Festbettreaktors

Für die Größe des Festbettreaktors ist von wesentlicher Bedeutung, wie die notwendige Höhe der Schüttschicht hinsichtlich der Adsorption der Schadgaskomponente ist. Bei der simultanen Adsorption des Schadstoffes und der Abbaureaktion mit Ozon wird davon ausgegangen, daß hauptsächlich Oberflächenreaktionen vorliegen (vgl. Kap. 3.4). Somit wird für die Beschreibung des Stofftransportes im Adsorbensfestbett der äußere Stofftransport herangezogen. Dieser kann durch den Adsorptivstrom angegeben werden:

$$\dot{m}_i = \beta A_0 (c_{\text{Gas}} + c_{\text{Ads}}). \quad (\text{Gl. 8.1})$$

c_{Gas} - Adsorptivkonzentration im Gaskern

c_{Ads} - Adsorptivkonzentration an der Adsorbensoberfläche

Nach dem Ansatz von *Acetis* und *Thodos* [51]:

$$\text{Sh} = \frac{0,725 \text{ Re Pr}^{1/3}}{\text{Re}^{0,41} - 1,5} \quad (\text{Gl. 8.2})$$

ergibt sich mit

$$\text{Sh} = \frac{\beta d_p}{D_G}; \quad \text{Re} = \frac{u_{\text{Gas}} d_p}{(1 - \epsilon) v_{\text{Gas}}}; \quad \text{Pr} = \frac{v_{\text{Gas}} c_p}{\lambda_{\text{Gas}}} \quad (\text{Gl. 8.3})$$

eine Berechnungsgleichung des stationären Stoffübergangskoeffizienten β , die für reale Schüttschichten anwendbar ist:

$$\beta = \frac{D_G}{d_p} \frac{0,725 \text{ Re Pr}^{1/3}}{\text{Re}^{0,41} - 1,5}. \quad (\text{Gl. 8.4})$$

Für die Ermittlung des Diffusionskoeffizienten D_G werden aufgrund des vorliegenden Mehrstoffgemisches folgende Vereinfachungen festgelegt:

- die Gase sind als ideale Gase anzusehen
- infolge der sehr geringen Schadstoffkonzentration ($c_{\text{org}} < 200 \text{ppmv}$) wird die Schadstoffkomponente bei der Berechnung des Diffusionskoeffizienten nicht betrachtet
- die entstehenden Reaktionsprodukte (z.B. CO_2) werden ebenfalls nicht für die Berechnung herangezogen

Demzufolge ist es zulässig, das Mehrstoffgemisch als binär anzusehen. Daraus resultierend wird der Diffusionskoeffizient Luft/Ozon berechnet. Für zwei Komponenten A und B mit

unterschiedlichen Molekülmassen $m_{A/B}$ sowie unterschiedlichen Durchmesser $d_{A/B}$ kann folgenden Näherungsgleichung, mit für technische Zwecke ausreichender Genauigkeit, angegeben werden [52]:

$$D_G = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{k^3}{\pi^3}} \sqrt{\frac{1}{2m_A} + \frac{1}{2m_B}} \frac{\sqrt{T^3}}{p((d_A + d_B)/2)^2}. \quad (\text{Gl. 8.5})$$

k - Boltzmannkonstante

Bei der Durchströmung des Festbettes mit schadgasbeladener Abluft (m^0, c_{Gas}^0 - Schadstoffmasse bzw. -konzentration am Eintritt) erfolgt in Abhängigkeit von der Zeit bzw. der Festbetthöhe z die Diffusion des Schadstoffes (Adsorptivmassenstrom \dot{m}_i), die sich durch folgende Masseänderung des Schadgases im Abluftstrom ausdrücken läßt (vgl. Bild 8.1):

$$\frac{dm}{dt} = -\dot{m}_i; \quad dm = A z dc \quad (\text{Gl. 8.6})$$

Aus dieser Adsorptivmassebilanz resultiert in Verbindung mit (Gl. 8.1) folgende Gleichung:

$$A z dc = -\beta A_0 (c_{\text{Gas}} + c_{\text{Ads}}) dt; \quad A_0 = V a_0 = A z a_0. \quad (\text{Gl. 8.7})$$

Unter der Bedingung, daß der Schadstoffabbau mit Ozons wesentlich schneller als die Diffusion und vollständig ($u_{\text{Schadstoff}} = 1$) erfolgt, kann angenommen werden, daß die Adsorptivkonzentration an der Adsorbensoberfläche vernachlässigbar ist ($c_{\text{Ads}} \rightarrow 0$).

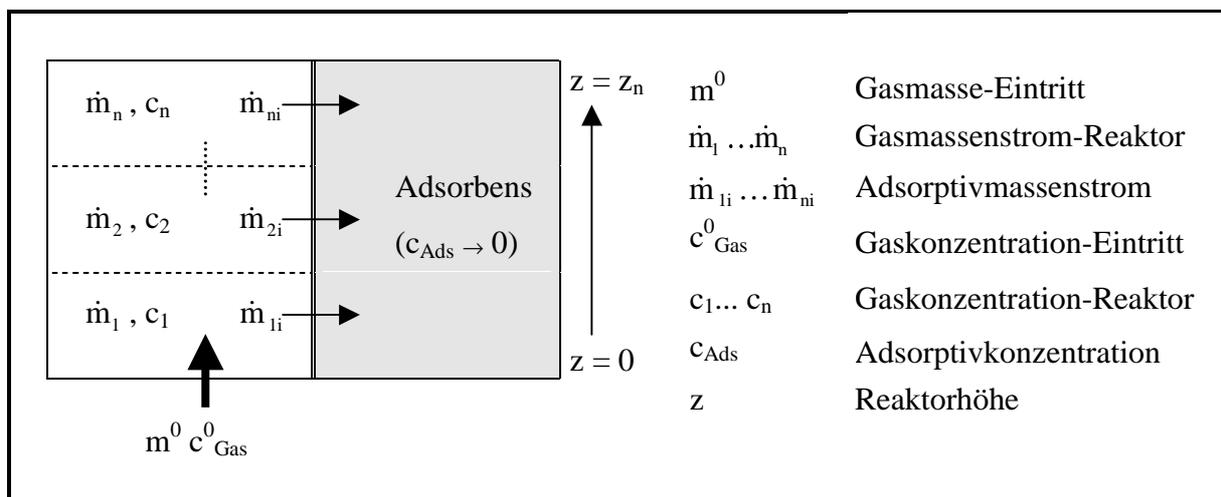


Bild 8.1 Stoffbilanz im Festbett

Mit $dt = \frac{A}{\dot{V}} dz = \frac{1}{u} dz$ ergibt sich die Konzentrationsänderung über die Höhe z des Reaktors:

$$\frac{dc}{c_{\text{Gas}}} = -\frac{\beta a_0}{u} dz. \quad (\text{Gl. 8.8})$$

Durch Integration voranstehender Beziehung (Gl. 8.8)

$$\int_{c_0}^{c_n} \frac{dc}{c_{\text{Gas}}} = - \int_0^{z_n} \frac{\beta a_0}{u} dz. \quad (\text{Gl. 8.9})$$

folgt eine Berechnungsgleichung für die Ermittlung der Reaktorhöhe z , bei der sich in Abhängigkeit von der Eintrittskonzentration c_0 eine Konzentration c_n ergibt:

$$z_n = - \frac{u}{\beta a_k} \ln \frac{c_n}{c_0} \quad \text{mit} \quad a_k = k a_0 \quad \text{und} \quad \bar{t} = \frac{z_n A}{\dot{V}}. \quad (\text{Gl. 8.10})$$

Der Korrekturfaktor k berücksichtigt hierbei die wirksame Feststoffoberfläche, welche geringer ist, als die tatsächlich vorhandene. Der Grund hierfür liegt in der schon mehrfach beschriebenen Tatsache, daß sowohl die Adsorption der beteiligten Stoffe, als auch die Abbaureaktion vorrangig an der äußeren Feststoffoberfläche ablaufen. Die sich aus (Gl. 8.10) ergebenden Verweilzeiten sind mit der aus der Reaktionskinetik von Ozon ermittelten Reaktionszeit zu vergleichen. Da die Abbaureaktion die Adsorption voraussetzt, müssen die aus der Dimensionierung des Adsorbers erhaltenen Werte mindestens eingehalten werden. Das kann jedoch dazu führen, daß die Eindringtiefe des Ozons z.B. aufgrund des Temperatureinflusses nicht ausreicht. Für diesen Fall ist eine Zwischeneinspeisung von Ozon in Abhängigkeit von der noch vorliegenden Schadstoffrestkonzentration einzusetzen.

Ein weiteres Kriterium zur Auslegung ist der Druckverlust über die Schüttung. Dieser hat einen entscheidenden Einfluß bei der Auswahl des Gebläses innerhalb des verfahrenstechnischen Gesamtprozesses. Eine für den gesamten Bereich der *Reynolds*-Zahlen gültige Gleichung wurde von *Ergun* definiert:

$$\Delta p = k_1 \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \frac{\eta \cdot u_0}{d_{\text{ST}}^2} z + k_2 \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^3} \frac{\rho u_0^2}{d_{\text{ST}}} z \quad \text{mit} \quad \varepsilon = 1 - \frac{\rho_s}{\rho_{\text{Kat}}} \quad (\text{Gl. 8.11})$$

In die Gleichung geht als charakteristische Länge die Höhe z der Schüttung ein. Die Konstanten sind allgemein mit $k_1 = 150$ und $k_2 = 1,75$ bekannt. Weitere Messungen von *Dullien* ergaben für sehr raue Partikel, welche auch im vorliegenden Anwendungsfall zum Einsatz kommen, Werte von $k_1 = 180$ und $k_2 = 4,0$. Mit dem berechneten Druckverlust der Schüttung kann in Verbindung mit dem vorliegenden Volumenstrom das erforderliche Gebläse dimensioniert werden.

9 Wirtschaftlichkeit und Resümee

Die Wirtschaftlichkeit des untersuchten Verfahrens ergibt sich aus der Betrachtung der aufzubringenden Energie für die Schadstoffbeseitigung. Hierzu besteht die Möglichkeit, die erforderliche Energie zur Erzeugung des Oxidationsmittels Ozon und die vorherrschende Reaktionstemperatur heranzuziehen und mit dem spezifischen Energieaufwand bekannter Verfahren (z.B. Katalyse) zu vergleichen.

Für die Einschätzung der Reaktionsenergie zur Ozonerzeugung ist es notwendig, den Reaktionsablauf der Ozonentstehung zu charakterisieren. Eine detaillierte Beschreibung der hierfür relevanten Dissoziation von Sauerstoff zur Ozonbildung ist in [34] aufgeführt. Einen wesentlichen Aspekt zur Abschätzung des Energieaufwandes spielt die exotherme Dreistoßreaktion, bei welcher der durch die Sauerstoffdissoziation gebildete atomare Sauerstoff mit molekularem Sauerstoff Ozon bildet. Die hierbei freiwerdende Bindungsenergie beträgt 1,084 eV. Mit der Kenntnis, daß die Energie zur Sauerstoffdissoziation 5,116 eV beträgt, und unter der theoretischen Annahme, daß die Reaktionsenergie der Dreistoßreaktion von 1,084 eV ebenfalls zur Dissoziation von Sauerstoff genutzt wird, kann ein minimaler Energieverbrauch zur Erzeugung eines Ozonmoleküls mit $E=1,474 \text{ eV/Molekül-Ozon}$ angegeben werden. Mit der erhaltenen Energie ist es möglich, eine maximale theoretische Ozonausbeute von $A_{\text{Ozon}}=1200 \text{ g}_{\text{Ozon}}/\text{kWh}$ zu ermitteln [34]. Diesem Wert wird in der Literatur ein Wirkungsgrad von 100% zugeordnet. Unter Berücksichtigung der Rekombinationsvorgänge und der thermischen sowie dielektrischen Verluste bei der Ozonbildung liegen die erreichbaren Ausbeuten in einem Bereich von ca. 430-600 $\text{g}_{\text{Ozon}}/\text{kWh}$. In der Praxis verfügbare Ozonerzeuger liegen jedoch noch unterhalb dieser Werte (vgl. Tabelle 9.1).

Tabelle 9.1 Ausgewählte Verfahren zur Ozonerzeugung und deren Ausbeuten [34]

Verfahren zu Ozonerzeugung	Ausbeute A_{Ozon}
„Siemens“-Ozonerzeuger Pulsbetrieb (Sauerstoff)	240-290 $\text{g}_{\text{Ozon}}/\text{kWh}$
„Siemens“-Ozonerzeuger Pulsbetrieb (Luft)	130-140 $\text{g}_{\text{Ozon}}/\text{kWh}$
„Siemens“-Ozonerzeuger Wechselspannung (Sauerstoff)	150-180 $\text{g}_{\text{Ozon}}/\text{kWh}$
„Siemens“-Ozonerzeuger Wechselspannung (Luft)	80-95 $\text{g}_{\text{Ozon}}/\text{kWh}$
UV-Bestrahlung (Sauerstoff)	3 $\text{g}_{\text{Ozon}}/\text{kWh}$

Wie der Vergleich zeigt, erreichen die jeweiligen Ozonerzeugertypen mit Sauerstoffbetrieb die größten Ausbeuten. Diese Betriebsart erfordert jedoch die zusätzliche Bereitstellung von Sauerstoff, was eine betriebliche Mehraufwendung darstellt. Um realistische Werte für die Bewertung heranzuziehen, soll exemplarisch ein mit Wechsellspannung betriebener Ozonerzeuger (Betriebsgas Luft; mittleren Ausbeute A von $85 \text{ [g}_{\text{Ozon}}/\text{kWh}]$) betrachtet werden. Für eine Ausbeute A von $85 \text{ [g}_{\text{Ozon}}/\text{kWh}]$ ist hierbei eine Energie E von $0,0118 \text{ [kWh/g}_{\text{Ozon}}]$ nötig.

Für die ermittelten Schadstoffumsätze zur Oxidation von Toluol mit den dazugehörigen Mindestmengen an Ozon ergeben sich die in Tabelle 9.2 aufgeführten spezifischen Energien E_{Ozon} zur Ozonerzeugung:

$$E_{\text{Ozon}} = E c_{\text{Ozon}} \quad (\text{Gl. 9.1})$$

Die produzierte Ozonmenge und die dazu notwendigen Energien sind hierbei für die Ozonkonzentration im gesamten Abgasvolumenstrom angegeben.

Tabelle 9.2 Notwendige Energien der Ozonerzeugung zum Toluolabbau ($\dot{V} = 400 \text{ l/h}$; $T=150^\circ\text{C}$)

c_{Eingang} (Toluol) [ppmv]	Ozonmenge [g/m ³]	Ozonusbeute [g _{Ozon} /kWh]	Energieaufwand E [kWh/g _{Ozon}]	Spez. Energie E_{Ozon} [kWh/m ³]
20	1,0	85	0,0118	0,0118
50	1,5	85	0,0118	0,0176
80	2,0	85	0,0118	0,0235

Für den tatsächlich durchgesetzten Volumenstrom folgt nach (Gl. 9.2) der Leistungseintrag hinsichtlich der Ozonerzeugung mit

$$P = E_{\text{Ozon}} \dot{V} \quad (\text{Gl. 9.2})$$

Da in den durchgeführten Untersuchungen der Abgasvolumenstrom konstant gehalten wurde, steigt mit zunehmender Toluoleingangskonzentration der Leistungseintrag bei vollständigem Schadstoffabbau erwartungsgemäß an (vgl. Tabelle 9.3). Dies resultiert aus der Erhöhung der erforderlichen Menge an Ozon.

Tabelle 9.3 Leistungseintrag für den Toluolabbau ($\dot{V} = 400 \text{ l/h}$, $T=150^\circ\text{C}$)

c_{Eingang} (Toluol) [ppmv]	Ozonmenge [g/m ³]	Leistungseintrag [J/l]
20	1,0	42,5
50	1,5	63,0
80	2,0	84,5

Für eine vergleichende Bewertung mit anderen Verfahren kann eine äquivalente Temperaturerhöhung herangezogen werden. Unter der Annahme, daß die zur Ozonerzeugung benötigte Energie zur Erwärmung des Abgasstromes führt, resultiert aus

$$\Delta T = E_{\text{Ozon}} \frac{1}{\phi c_p \eta} \quad \text{mit} \quad E_{\text{Ozon}} = \frac{P}{\dot{V}} \quad (\text{Gl. 9.3})$$

eine charakteristische Temperaturdifferenz, um welche der Abgasstrom aufgeheizt wird. Hierbei berücksichtigt η den elektrischen Wirkungsgrad ($\eta = 50\%$) zur Energieerzeugung. Die ermittelten Temperaturdifferenzen ergeben in Verbindung mit der vorherrschenden Reaktortemperatur ($T_{\text{Reaktor}} = 150^\circ\text{C}$) das Gesamttemperaturniveau der zugeführten Energien. Verglichen mit der wirtschaftlichen Betriebstemperatur von Katalysatorverfahren ($T_{\text{Katalyse}} > 250^\circ\text{C}$) zeigt Bild 9.1, daß die Beseitigung von Toluol durch Oxidation mit Ozon im Konzentrationsbereich bis 50 ppmv effektiver arbeitet. Bei Schadstoffkonzentrationen von ca. 50 bis 100 ppmv stellt das Verfahren eine Alternative zu herkömmlichen Verfahren dar.

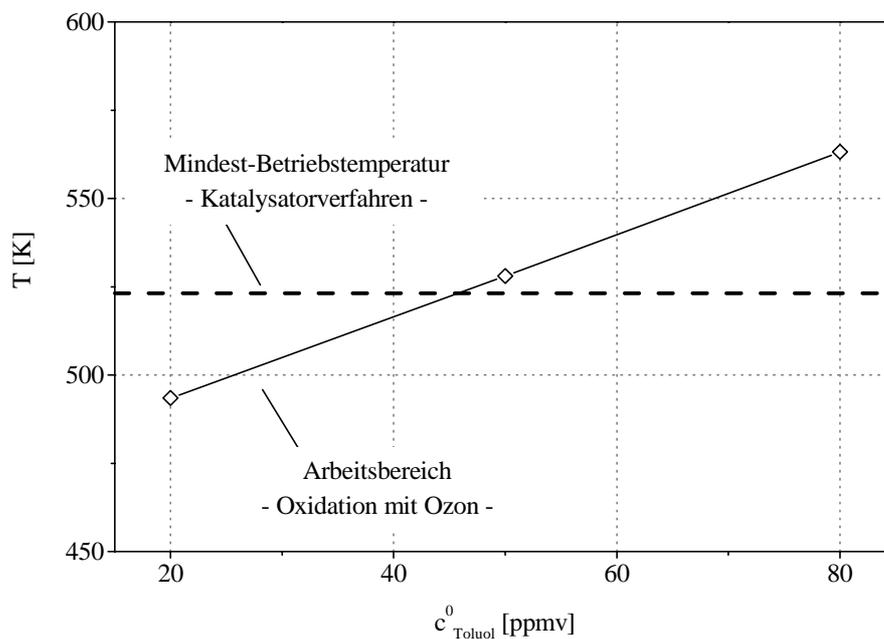


Bild 9.1 Wirtschaftlicher Bereich der Schadstoffbeseitigung durch Oxidation mit Ozon (Schadstoff: Toluol)

Ergänzend muß jedoch beachtet werden, daß eine Übertragung auf andere Temperaturbereiche des untersuchten Verfahrens nur im geringen Maße möglich ist, da, wie bereits mehrfach aufgezeigt, bei Temperaturen unterhalb 100°C bei gleicher Oxidationsmittelmenge der Schadstoffumsatz zurückgeht und oberhalb 200°C die Rekombinationsreaktionen von Ozon verstärkt ansteigen.

Für den Abbau von Toluol durch Oxidation mit Ozon in Verbindung mit dem Einsatz von Absolyt[®] als Feststoffkontakt kann zusammenfassend festgestellt werden:

- ein effektiver Abbau ist für Schadstoffkonzentrationen kleiner 100 ppmv bei einer Reaktionstemperatur von 150°C realisierbar
- die Abgastemperatur hat einen wesentlichen Einfluß auf die Reaktionskinetik und die entstehenden Reaktionsprodukte (Zwischenprodukte des Toluolabbaus, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid)
- der Ozonzerfall wird mit steigender Temperatur stark beschleunigt und es verringert sich somit die Eindringtiefe in Schüttung
- die Korngröße des Feststoffkontaktes Absolyt[®] hat im untersuchten Bereich (2-10 mm) einen vernachlässigbaren Einfluß auf den Schadstoffabbau
- weitere gasförmige Abgasinhaltsstoffe (Schwefeldioxid, Stickoxide) sowie die Abgasfeuchte bewirken eine Veränderung des Abbaumechanismus
- beim Abbau von Toluol entstehen organische Zwischenprodukte
- die Entstehung von Kohlenmonoxid als Reaktionsprodukt kann nicht verhindert werden

Die Tatsache, daß sich schwerflüchtige Zwischenprodukte des Toluolabbaus und Kohlenmonoxid bilden hat, wesentliche Auswirkungen auf den praktischen Einsatz des Verfahrens. Die organischen Abbauprodukte führen zur Deaktivierung der Feststoffoberfläche und daraus resultierend zu einer Verminderung der Abbauleistung, was im praktischen Betrieb eine Verringerung der Standzeit der Schüttung zur Folge hat. Hinsichtlich der Kohlenmonoxidemission muß geprüft werden, ob eine Nachbehandlung mit einem CO-Katalysator notwendig und wirtschaftlich vertretbar ist.

In diesem Zusammenhang ist zu berücksichtigen, daß bei der Behandlung von hochtoxischen Schadstoffen wie Dioxinen und Furanen, auf welche in dem folgendem Kapitel eingegangen wird, vorrangig eine Minderung des Toxizitätspotentials angestrebt wird. Für diese Problematik ist die Totaloxidation nicht zwingend erforderlich und daher von untergeordneter Bedeutung.

10 Abbau von Dioxinen und Furanen in Einäscherungsanlagen

10.1 Einführung

Grundsätzlich sind die Untersuchungen zur Reaktionskinetik von Toluol mit Ozon auf Dioxine und Furane (PCDD/F) nicht übertragbar. Jedoch kann bei der Verwendung des gleichen Feststoffkontaktes davon ausgegangen werden, daß die Zerfallsreaktion von Ozon und somit die Freisetzung des aktiven Sauerstoffatoms O* bei gleichen Reaktionsbedingungen unverändert abläuft. Mit diesem Hintergrund und der Zielvorgabe am Beispiel des Krematoriums Halle/S. eine neue Minderungstechnik für PCDD/F bereitzustellen, wurden verschiedene Verfahrenskonzeptionen der heterogen-katalytischen Oxidation mit Ozon unter realen Betriebsbedingungen untersucht.

Gesetzliche Grundlagen

In der Bundesrepublik Deutschland wurden Vorgaben zur Begrenzung der Emissionen aus Einäscherungsanlagen im Zusammenhang mit der Veröffentlichung der VDI-Richtlinie 3891 im August 1992 aufgezeigt. 1993 hat der Gesetzgeber eine immissionsschutz-rechtliche Genehmigung gemäß § 4 des Bundesimmissionsschutzgesetzes in Verbindung mit der 4. BImSchV [53] für die Errichtung und den Betrieb einer Einäscherungsanlage verordnet. Seitens der Genehmigungsbehörden wurden insbesondere bei der Festlegung von Emissionsgrenzwerten in der Folgezeit unterschiedliche Standards (z.B. Anforderungen nach VDI 3891, 17. BImSchV [54]) zugrunde gelegt. Seit März 1997 liegt eine bundesweit einheitliche Verordnung über Anlagen zur Feuerbestattung (27. BImSchV) [55] vor. Nach §4 dieser Verordnung dürfen Einäscherungsanlagen nur so betrieben werden, daß Emissionen von Kohlenmonoxid 50 mg/m^3 und die Emissionen an Gesamtstaub 10 mg/m^3 nicht überschreiten. Für organische Stoffe, angegeben als Gesamtkohlenstoff, gilt ein Emissionsgrenzwert von 20 mg/m^3 . Speziell die Emissionen von den in Anhang 2 der 27. BImSchV genannten PCDD/F, angegeben als Summenwert, dürfen den Emissionsgrenzwert von $0,1 \text{ ng/m}^3$ nicht überschreiten (vgl. Tabelle 10.1).

Tabelle 10.1 Emissionsgrenzwerte für Krematorien (Stundenmittelwerte)

Abgaskomponente	27. BImSchV [mg/m^3]
Gesamtstaub	10
Kohlenmonoxid (CO)	50
Organische Stoffe (als Gesamt-C)	20
PCDD/F(angegeben als Summenwert)	$0,1 \text{ ng/m}^3 \text{ TE}$

10.2 Stand der Technik in Krematorien

Die folgenden Ausführungen sind im wesentlichen das Ergebnis einer durchgeführten Umfrage [56] (Stand vom 15.12.1998) unter allen Krematoriumsbetreibern in Deutschland.

Ofentechnik

Die in Deutschland geläufigen Ofensysteme zur Einäscherung lassen sich grundsätzlich zwei verschiedenen Bauformen (Etagenofen, Flachbettofen) zuordnen. Beide Ofentypen sind jeweils in drei Brennzonen (Hauptbrenn-, Ausbrenn-, Nachbrennraum) aufgeteilt [51].

Jede Brennkammer ist mit einem Brenner (1) bestückt, der jeweils über eine vorgegebene Temperaturregelung zu- bzw. abgeschaltet wird (vgl. Bild 10.1). Die Beschickung und der eigentliche Einäscherungsvorgang erfolgt im Hauptbrennraum (2). Der Ausbrennraum (3) dient zur Mineralisierung der Asche. Für die Gewährleistung eines möglichst vollständigen Ausbrandes werden die Rauchgase bei Temperaturen oberhalb von 850 °C durch einen Nachbrennraum (4) geleitet. Bei Etagenöfen befinden sich unterhalb der Sargaufgabe zwei oder mehrere hitzebeständige, drehbar gelagerte Platten (6). Der Bereich zwischen den Drehplatten bildet die Ausbrennzona. Während des Einäscherungsbetriebs fällt die entstehende Asche auf die obere Drehplatte. Diese wird nach Prozeßende gedreht, so daß die Asche auf die darunter liegende Drehplatte gelangt. Das Betätigen der Drehplatte und ggf. weiterer Ascheroste erfolgt nach festgelegten Zeitabständen. Auf diese Weise wird die Asche sukzessive zur Ascheentnahme (7) befördert.

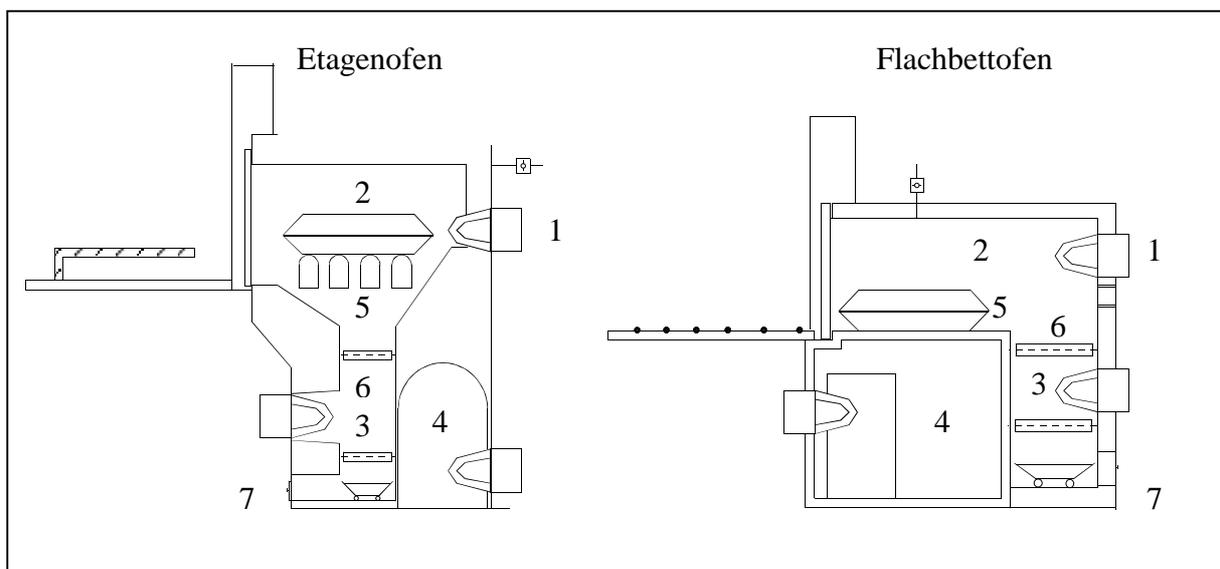


Bild 10.1 Ofenbauformen in Einäscherungsanlagen [56, 57]

Bedingt durch den zonalen Aufbau der Etagenöfen kann eine neue Beschickung des Hauptbrennraums jeweils nach dem Drehen der oberen Drehplatte erfolgen.

Flachbettöfen zeichnen sich durch die Verwendung eines geschlossenen Bodens als Sargaauflagefläche aus. Die Aschenreste des Hauptbrennraums werden mittels Schieber der Ausbrennzone zugeführt. In Analogie zum Etagenofen wird der Ausbrennraum durch zwei schließende Drehplatten begrenzt. Ein Vorzug der Flachbettöfen gegenüber den Etagenöfen besteht im geringeren Platzbedarf.

Rauchgasreinigungstechnik

Bei Einäscherungsanlagen, welche nur über eine Minderung staubförmiger Emissionen verfügen, ist ein zweistufiges Entstaubungsverfahren (bestehend aus Zyklon und Gewebefilter) am gebräuchlichsten (Bild 10.2). Die Verwendung eines Zyklons als Vorabscheider beruht im wesentlichen auf sicherheitstechnischen Überlegungen und stellt eine Schutzmaßnahme zur Verhinderung von Bränden der textilen Filtermedien durch Funkenflug dar.

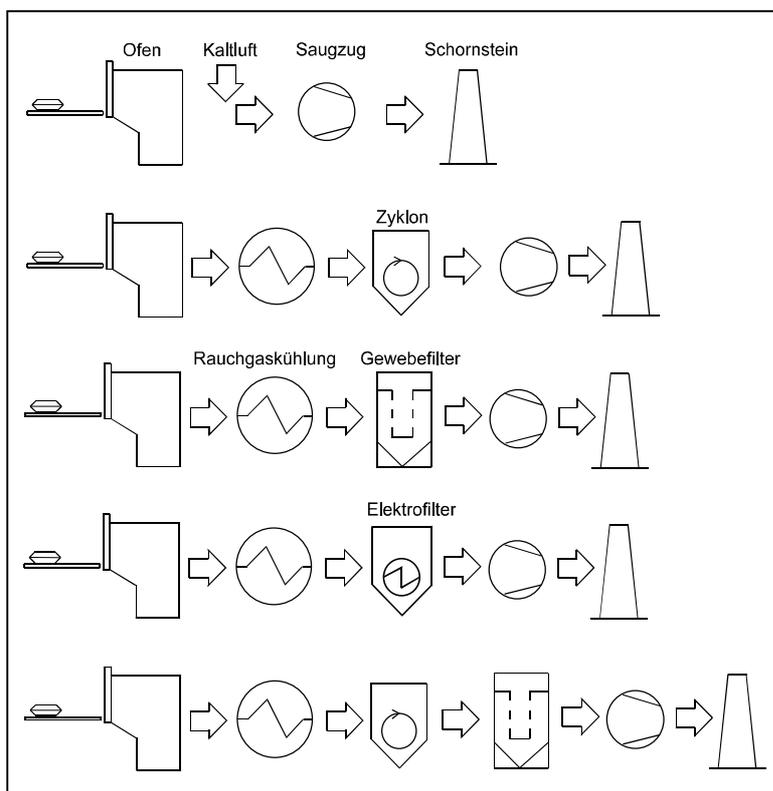


Bild 10.2 Verfahrenskombinationen zur Minderung staubförmiger Emissionen in Krematorien [56, 57]

Effiziente Technologien zur Staubabscheidung sind in Krematorien seit längerem Stand der Technik. Hier ist das eigentliche Problem weniger die Einhaltung des zulässigen Reingasstaubgehaltes von 10 mg/m^3 , sondern vielmehr die Handhabung und Verbringung der abgeschiedenen Flugstäube. Nach dem Stand der Ofentechnik können die Emissionswerte nach der 27. BImSchV für Kohlenmonoxid und organische Stoffe i.d.R. durch feuerungstechnische Maßnahmen unterschritten werden. Eine Erweiterung der Rauchgasreinigungstechnik zielt daher vordergündig auf eine Begrenzung der PCDD/F-Emissionen ab.

PCDD/F können im Rauchgasstrom sowohl gasförmig als auch an Flugstaub gebunden auftreten. Partikelgebundene PCDD/F lassen sich mit filternden Abscheidern vom Rauchgasstrom abtrennen. Weitergehende Rauchgasreinigungstechniken dienen zur Entfernung gasförmiger PCDD/F-Verbindungen. Bei der Wahl und Dimensionierung des Rauchgasreinigungsverfahrens ist somit das Verhältnis von partikelgebundenen zu gasförmigen PCDD/F von entscheidender Bedeutung. Letzteres hängt unmittelbar vom Kohlenstoffgehalt des Flugstaubes und dementsprechend von der Ausbrandqualität des Ofens ab. Tendenziell erhöht sich der Anteil der partikelgebundenen PCDD/F mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt der Flugasche [58]. Bei einem C-Gehalt der Flugstäube oberhalb von 1% lassen sich bereits mit einem Gewebefilter als einzige Rauchgasreinigungsstufe sehr gute PCDD/F-Abscheidegrade erreichen [59]. Beim Durchströmen der anfiltrierten Staubschicht gelingt unter diesen Bedingungen abgesehen von einer wirksamen Partikelabscheidung auch eine gute adsorptive Reinigung gasförmiger PCDD/F [60]. Ausgehend von dieser Erkenntnis werden PCDD/F-Einzelmessungen an Einäscherungsanlagen erklärbar, die darauf hindeuten, daß der vorgeschriebene Emissions-grenzwert nach 27. BImSchV allein in Verbindung mit einem Gewebefilter unterschritten werden kann. Die in der Literatur veröffentlichten Meßergebnisse [61-67] können dagegen für die Notwendigkeit zusätzlicher Minderungsmaßnahmen zur sicheren Einhaltung des Grenzwertes gewertet werden.

Im Krematoriumsbereich werden zur Minderung der PCDD/F-Emissionen überwiegend Adsorptionsverfahren und Katalysatortechniken eingesetzt. Bei den Adsorptionsverfahren kommen sowohl Flugstrom- als auch Festbettadsorber zur Anwendung. Als Adsorptionsmittel wird bei beiden Filtertypen eine breite Palette an Substanzen, wie z.B. Herdofenkoks, Aktivkohle oder Gemische von Kohle/Koks mit kalkhaltigen Produkten, benutzt.

Beim Flugstromverfahren wird ein feinpulveriges Sorptionsmittel in den Rauchgasstrom eingedüst und zusammen mit der Flugasche in einem nachgeschalteten Gewebefilter

abgeschieden. Der vergleichsweise geringe apparative Aufwand begünstigt den Einsatz des Flugstromverfahrens, insbesondere bei Einäscherungsanlagen mit geringen freien Bauflächen. Die große Pufferkapazität gegenüber Schadstoffspitzen und die geringe Empfindlichkeit gegenüber Lastschwankungen sind Argumente für die Verwendung von Festbettadsorbern. Bei den ausgeführten Anlagen erfolgt die Einbindung sowohl vor als auch hinter der Entstaubungsstufe. Der Vorteil beim Betrieb mit staubbeladenem Abgas ist die kombinierte Abscheidung von Partikeln und gasförmigen Schadstoffen. Diese Variante ist mit einem erhöhten Bedarf an Schüttschichtmaterialien verbunden. Aufgrund der Einlagerung von abgeschiedenen Flugaschepartikeln steigt der Druckverlust mit fortschreitender Betriebszeit an, so daß nach Erreichen eines zulässigen, maximalen Druckverlustes die staubeladene Filterschicht abgelassen und durch die entsprechende Menge Frischmaterial ersetzt wird. Durch eine vorgeschaltete Staubabscheidung wird das Festbett deutlich entlastet, so daß bei einer Befüllung Standzeiten von mehr als einem Jahr erreichbar sind [62].

Grundsätzlich erfolgt bei den Adsorptionstechniken keine echte Minderung der PCDD/F-Fracht, sondern lediglich eine Schadstoffakkumulation. Hierbei handelt es sich um entsorgungspflichtige Abfälle, die gemäß einschlägiger Erlasse der Länder in vielen Fällen auf einer Untertagedeponie zu verbringen sind [67]. Bei Neuplanungen von Krematorien, die i.a. keinen bauseitigen Beschränkungen hinsichtlich Raumangebot unterliegen, geht der Trend daher zu Katalysatorstechniken, die einen rückstandsfreien PCDD/F-Abbau erreichen können.

Zur Erzielung möglichst hoher Katalysatorstandzeiten bedarf es einer Vorentstaubung des Rauchgasstromes. Der Arbeitsbereich der Katalysatoren liegt oberhalb von 250 °C und dementsprechend über der zulässigen Betriebstemperatur für Gewebefilter. Der Einsatz von Heißgasfiltern (Entstaubung bei Temperaturen oberhalb von 300 - 450 °C) war in der Vergangenheit häufiger mit Betriebsstörungen verbunden, so daß die Verbreitung derartiger Filtersysteme rückläufig ist. Bekannt sind weiterhin Ausführungen, bei denen der Katalysator mit staubbeladenem Abgas durchströmt wird [68]. Der Katalysatoreinbau erfolgt zwischen zwei Wärmetauschergruppen (vgl. Bild 10.3). In den beiden Kühlstufen werden die Rauchgase zunächst auf Katalysator-Betriebstemperaturen von 280-320 °C und anschließend bis unterhalb der zulässigen Eintrittstemperatur (< 200 °C) des nachgeschalteten Gewebefilters gekühlt. Bei dieser Schaltungsvariante können allerdings Betriebsprobleme durch Verstopfungen/Verklebungen sowie ein erhöhter Aktivitätsverlust und Verschleiß des Katalysators nicht ausgeschlossen werden.

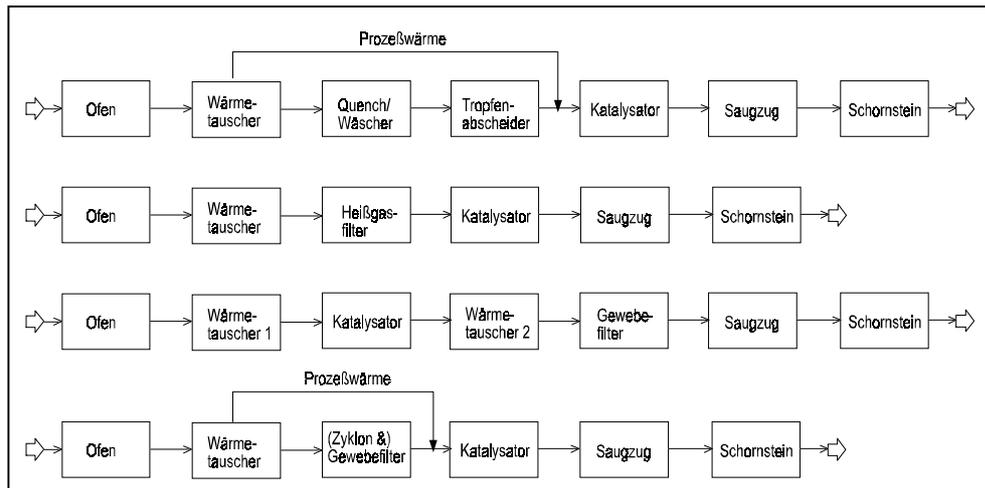


Bild 10.3 Praktizierte Konzepte für den Einsatz von Katalysatoren in Krematorien [56, 57]

In alternativen Konzepten werden Naßwäscher zur Vorabscheidung der Flugasche eingesetzt. Beim praktischen Betrieb erfolgt durch den Wassereintrag eine schockartige Abkühlung des Rauchgases (Quenching) auf Temperaturen unterhalb 200 °C, so daß die Verweilzeit der Rauchgase im kritischen Temperaturbereich (von 200-400 °C für die Bildung von PCDD/F) kurz gestaltet werden kann. Das abgekühlte Rauchgas wird vor Eintritt in den Katalysator über Wärmetausch mittels der freigesetzten Prozeßwärme wieder aufgeheizt. Dieses Prinzip liegt auch den Anlagenkonzepten mit vorgeschaltetem Gewebefilter zugrunde.

Zu weiteren Verfahrensalternativen gehört beispielsweise, daß der Ausbrand durch Brennlufthanreicherung mit Sauerstoff und Rauchgasrezirkulation verbessert wird [69]. Hierdurch reduziert sich die Rauchgasmenge und daraus folgend die erforderliche Größe der Rauchgasreinigungsanlage.

Einen Vergleich der verschiedenen angewendeten PCDD/F-Minderungstechniken in Krematorien gibt Tabelle 10.2. Die erzielten Reinigungsleistungen verdeutlichen, daß für die Problematik der PCDD/F-Abscheidung aus Rauchgasen von Einäscherungsanlagen verschiedene Verfahren mit vielfältigen Schaltungsvarianten zur Verfügung stehen.

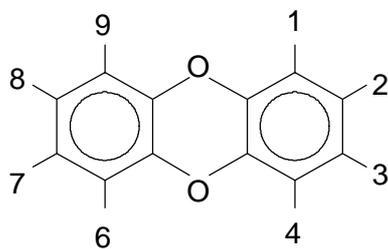
Tabelle 10.2 Reinigungsleistungen von PCDD/F-Minderungstechniken für Abgase aus Einäscherungsanlagen

Verfahren	PCDD/F-Rohgas [ng TE/m ³]	PCDD/F-Reingas [ng TE/m ³]	Minderung [%]
Heißgasfilter/Katalysator [65]	0,28-3,91	0,07-0,32	56-95
Gewebefilter/Katalysator [68]	7,3-8,4	0,025-0,032	> 99,5
Katalysator/Gewebefilter [68]	0,288	0,063	78,1
Gewebefilter/Festbettfilter [62]	-	<< 0,1	-
Zyklon/Flugstromverfahren mit Gewebefilter [67]	ca. 1,0	0,002-0,032	> 96,0

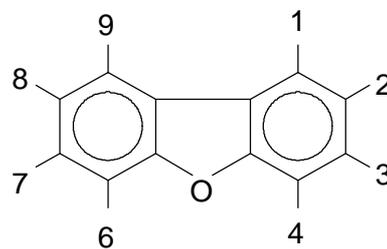
10.3 Charakterisierung der Dioxine und Furane

Stoffeigenschaften

PCDD/F sind aufgrund ihrer hohen Toxizität und der daraus folgenden hohen Umweltrelevanz in der Vergangenheit intensiv untersucht worden. Der Entstehung nach sind sie ausschließlich anthropogener Herkunft zu zuordnen. PCDD/F sind Verbindungsklassen, bei denen es sich um chlorierte, tricyclische, aromatische Ether handelt. Die Grundstruktur sind zwei Benzolringe, die mit einem (PCDF) bzw. zwei (PCDD) Sauerstoffatomen verbunden sind (Bild 10.4). Die jeweils acht Wasserstoffatome können hierbei teilweise oder vollständig durch Chlor ersetzt sein.



Polychlorierte Dibenzodioxine (PCDD)



Polychlorierte Dibenzofurane (PCDF)

Bild 10.4 Chemische Grundstruktur der Dioxine und Furane

Für die Darstellung der PCDD/F-Stoffgruppen wird eine Einteilung nach Homologen, Isomeren und Kongeneren genutzt. Hierbei sind Kongenere die Substanzen aus einer chemischen Verbindungsklasse. Homologe der PCDD/F sind die Kongenere einer Verbindungsklasse, welche die gleiche Anzahl an Chloratomen aufweisen. Die Substanzen, die zu einer Homologengruppe gehören, werden als Isomere bezeichnet. Theoretisch denkbar sind 75 Chlordibenzodioxine-Isomere und 135 Chlordibenzofuran-Isomere.

Chemisch-physikalische Eigenschaften [70, 71]

PCDD/F weisen eine hohe Lipophilie auf, verbunden mit einer schnellen Resorption und Distribution in Organismen. Sie sind gering wasserlöslich, wobei Furane eine bessere Löslichkeit als Dioxine aufweisen. Weiterhin besitzen sie chemisch inertes Verhalten gegenüber Säuren und Laugen. Darüber hinaus sind die PCDD/F-Verbindungen durch eine relativ hohe Persistenz gekennzeichnet. Die Zunahme der chemischen Stabilität und des lipophilen Verhaltens steigen mit dem Haloginierungsgrad der einzelnen Substanzen.

PCDD/F-Bildungsmechanismen

Für die PCDD/F-Bildung aus Verbrennungsprozessen sind derzeit folgende Wege bekannt:

- De-novo-Synthese [72]: Entstehung von PCDD/F aus organischem, nichtchloriertem Kohlenstoff in Gegenwart einer Chlorquelle sowie geeigneten Metallkatalysatoren (z.B. Kupfer) in Flugstäuben von Verbrennungsanlagen bei Anwesenheit von Sauerstoff
- Precursor-Synthese [73, 74]: Bildung von PCDD/F aus chlorierten Vorläuferverbindungen, sogenannte Precursors (z.B. Chlorphenole), über homogene Gasphasenreaktionen
- Bildung von PCDD/F durch elektrische Einflüsse in Elektrofiltern [75]

Bei diesen Bildungsmechanismen besitzen die Synthesen an Staubpartikeln ein wesentlich höheres Bildungspotential gegenüber der Bildung in der homogenen Gasphase. Grund hierfür sind heterogene Oberflächenreaktionen an den Rauchgaspartikeln [76, 77].

PCDD/F-Emissionsminderungsmaßnahmen [78-82]

Neben den Sekundärmaßnahmen der Abgasreinigung sind folgende prinzipielle Möglichkeiten zur Vermeidung bzw. Minderung von PCDD/F-Emissionen realisierbar:

- Einsatzstoffbezogene Primärmaßnahmen: Überwachung des Inputs von Verbrennungsanlagen (Verzicht, Ausschluß oder Reduzierung von chlorhaltigen Einsatzstoffen)
- Prozeßtechnische Maßnahmen: Optimierung der Feuerungstechnik (hohe Temperatur, Verweilzeit, kein zu hoher Luftüberschuß etc.)
- Dioxinminderung im Abgasweg: Zugabe von Inhibitoren (z.B. Amine oder Aminosalze) oder eine Verwendung von Heißgasentstaubern

Einsatzstoffbezogene Primärmaßnahmen bei Einäscherungsprozessen beziehen sich ausschließlich auf Einäscherungsbegleitstoffe (z.B. Sarg). Derartige Festlegungen sind in der VDI 3891 [51] vorgegeben sowie Bestandteil entsprechender Leitlinien des Bundesverbandes Sargindustrie e.V. [83-85]. Über die Wirkung einzelner Bestandteile des Inputs auf das Ausmaß der PCDD/F-Emissionen liegen zur Zeit nur wenige Untersuchungen vor [86]. Speziell für einen Krematoriumsbetrieb sind in [78] Emissionswerte mit und ohne Beschränkung der Einsatzstoffe aufgezeigt.

10.4 Aufbau und Betriebsverhalten der Anlagen

Die Durchführung der Untersuchungen zum Abbauverhalten von PCDD/F wurde durch die Kooperation mit dem Gemeinnützigen Feuerbestattungsverein e.V. Halle/S. ermöglicht. Im Krematorium Halle/S. sind 1992 zwei Einäscherungsanlagen (Ofenlinie 1 und 2) in Betrieb genommen worden. Jede Einäscherungsanlage besteht aus einem Etagenofen mit Umlenkabscheider für Grobstaub und dem Rekuperator zur Luftvorwärmung, einem Abgas-Wärmetauscher, einem Multizyklon, einem Gewebefilter, Gebläse und Schornstein. Bild 10.5 zeigt den Aufbau der Anlagen mit den wesentlichen Betriebsparametern.

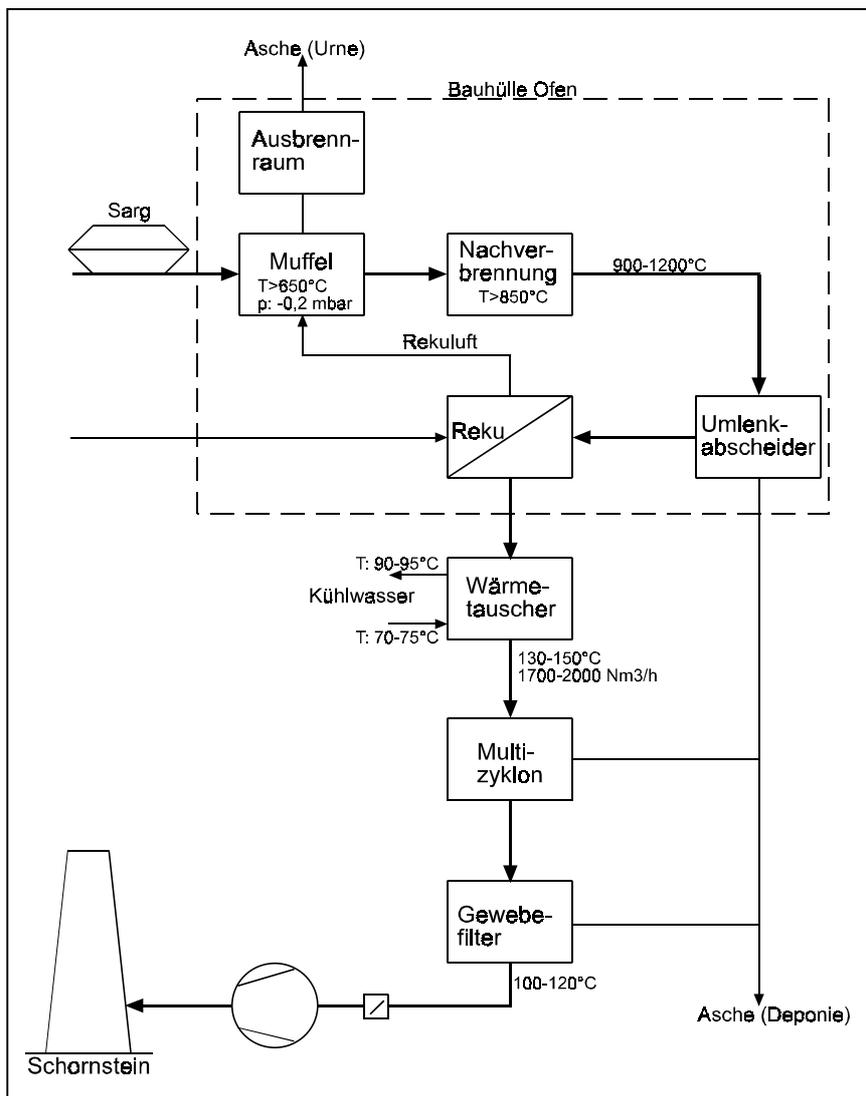


Bild 10.5 Anlagenschema der Ofenlinie 1 bzw. 2 (Fa. Dr. Richter GmbH) im Krematorium Halle [57]

Die Rauchgase durchströmen zunächst die Nachbrennkammer und gelangen über einen Umlenkabscheider in den Rekuperator. Diese Baugruppen sind integraler Bestandteil des Ofens. Anschließend wird das Abgas in einem Wärmetauscher auf ca. 150 °C abgekühlt. Die dem Abgas entzogene Wärme wird in einem Rückkühlwerk an die Umgebungsluft abgeführt.

Der Abgasvolumenstrom wird über eine Klappe geregelt, die sich kurz vor dem Sauggebläse befindet. Die Rauchgasreinigungsanlage besteht aus einem Multizyklon zur Vorabscheidung von Staub und einem nachgeschalteten Gewebefilter. Die abgeschiedenen Stäube werden in Sammelbehälter abgelassen und entsorgt.

1996 erfolgte eine Erweiterung mit einem dritten Etagenofen (Ofenlinie 3). Der Aufbau ist schematisch in Bild 10.6 dargestellt.

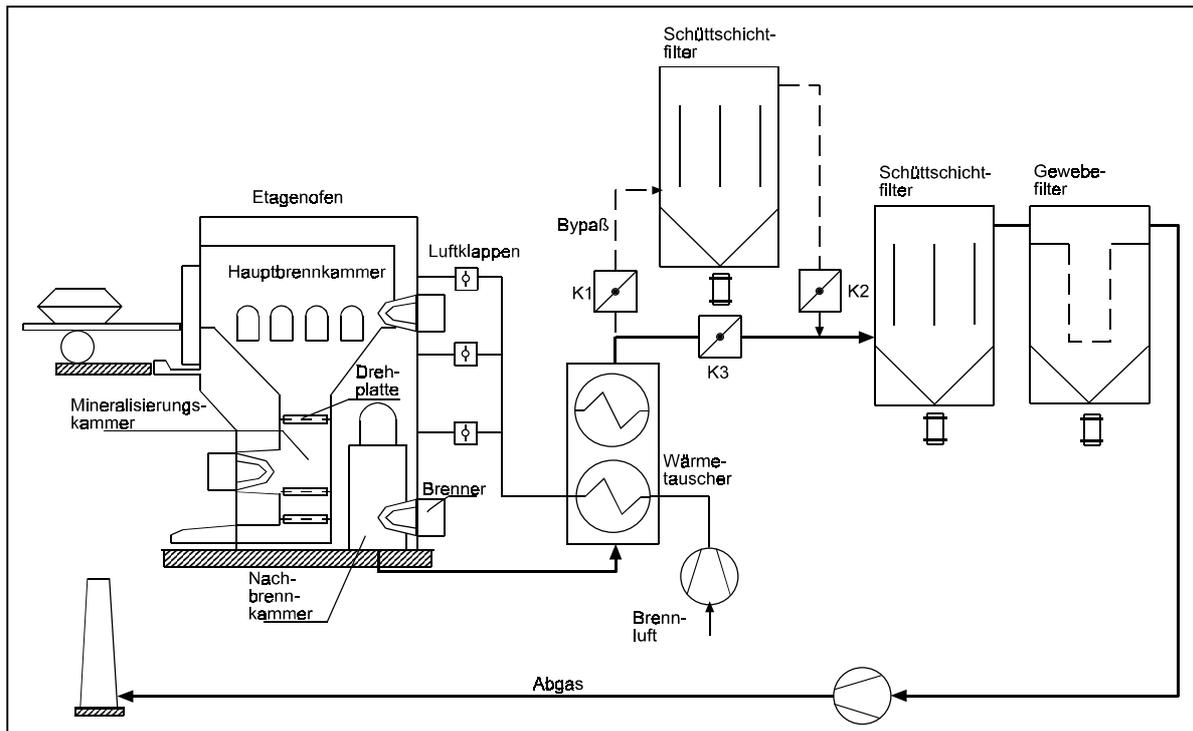


Bild 10.6 Ofenlinie 3 im Krematorium Halle (Fa. IFZW Zwickau) [57]

Die Rauchgasreinigungstechnik dieser Anlage setzt sich aus den Komponenten Sorptionsfilter und Gewebefilter zusammen. Der Sorptionsfilter wird als Festbettreaktor bei einer Filtereintrittstemperatur zwischen 160-220°C betrieben. Über eine Bypassleitung kann wahlweise ein zusätzlicher Sorptionsfilter in die Rauchgasreinigungslinie eingebunden werden. Das gewählte Verfahrenskonzept basiert auf den im Genehmigungsbescheid festgelegten Emissionsanforderungen nach VDI 3891 (vgl. Tabelle 1.1) bzgl. CO, C_{ges} , Gesamtstaub sowie den sauren Gasen HCl und HF. Grenzwerte für den Gehalt an PCDD/F im Abgas wurden nicht festgelegt.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden an den Ofenlinien 2 und 3 durchgeführt.

Zur Charakterisierung des Prozeßverhaltens ist der Temperaturverlauf von besonderer Bedeutung. Eine indirekte Beeinflussung des Temperaturverlaufs findet durch die Festlegung des Programmablaufs der zeitgesteuerten Brennluftmenge statt. Aus Sicherheitsgründen wird bei Überschreitung der zulässigen Ofenbetriebstemperatur (1500°C im Nachbrennraum) die Brennluftzufuhr eingestellt. Nachgeschaltete Aggregate werden bei Übertemperaturen umfahren. Das zeitliche Verhalten der Betriebstemperaturen ist in Bild 10.7 dargestellt.

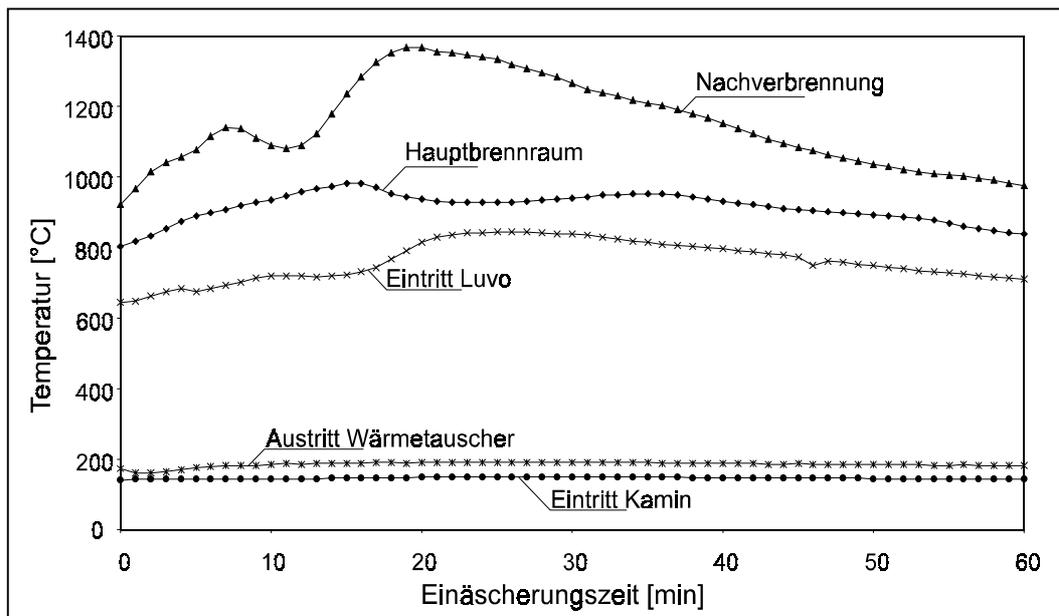


Bild 10.7 Zeitliches Verhalten der Temperatur bei einer Einäscherung (Ofenlinie 3) [57]

Auffällig sind sehr starke Temperaturschwankungen. Dies trifft auf den einzelnen Einäscherungsprozeß als auch bei der Betrachtung mehrerer Einäscherungszyklen zu. Vergleichende Messungen haben ergeben, daß die Temperatur am Eintritt des Sorptionsfilters einer Schwankungsbreite von $190^{\circ}\text{C} \pm 60^{\circ}\text{C}$ unterliegt.

Eine weitere relevante Einflußgröße auf die Rauchgasreinigungstechnik ist die Rauchgasfeuchte. Die Feuchte weist in Analogie zum Temperaturverlauf ausgeprägte Spitzen auf. Während des Betriebs variieren die Werte in einem Bereich von etwa 4-16 Vol%.

In Bild 10.8 ist der typische Verlauf der Strömungsgeschwindigkeit des Rauchgases während eines Einäscherungsvorgangs aufgezeigt. Die Geschwindigkeit des durchgesetzten Rauchgasstroms liegt im Minimum bei etwa 2,5 m/h und maximal bei ca. 18 m/h. Die hohe Geschwindigkeit zum Einäscherungsbeginn ist darin begründet, daß während des Beschickungsvorganges die Unterdruckklappe geöffnet und der Abgasventilator auf volle Leistung gefahren wird.

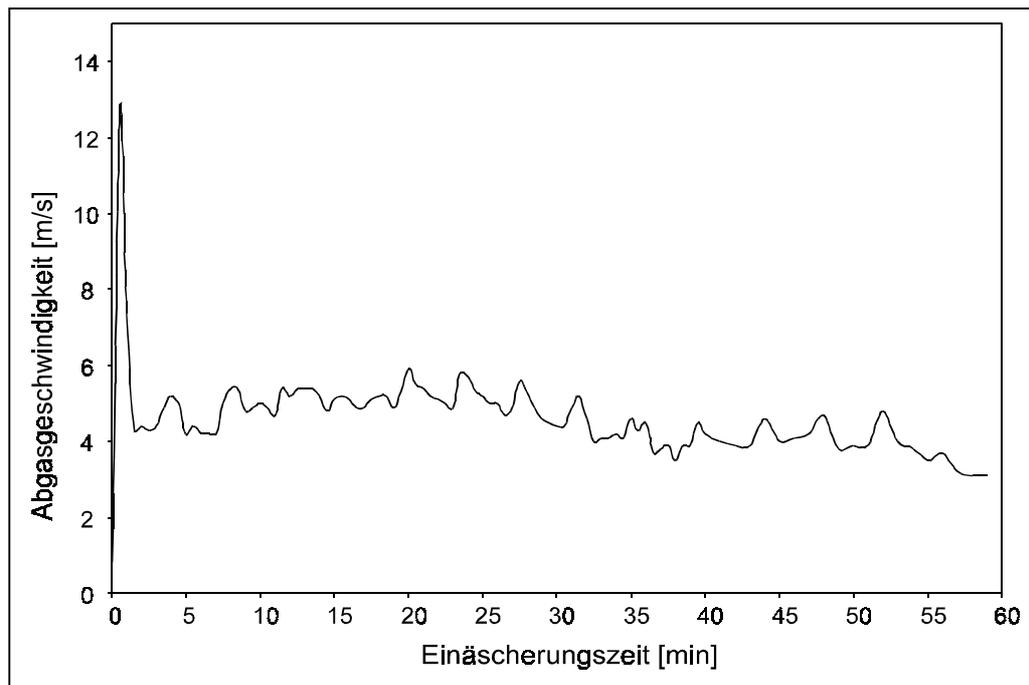


Bild 10.8 Abgasgeschwindigkeit als Funktion der Einäscherungszeit [57]

Für die Freisetzung partikelförmiger Emissionen ist festzustellen, daß vorwiegend in den ersten 20 Minuten der Einäscherung eine verstärkte Staubfreisetzung stattfindet. Durchschnittlich ergibt sich für die Dauer einer Einäscherung von 60 Minuten eine Staubkonzentration von 15 bis 20 mg/m³. Im ersten Drittel des Einäscherungsprozesses übersteigen die Rohgas-Staubkonzentrationen diesen Durchschnittswert um einen Faktor 2, so daß die Abscheidetechnik in diesem Zeitabschnitt einer viel höheren Belastung ausgesetzt ist.

Unter Berücksichtigung eines Abgasvolumenstroms von 1700 bis 2000 Nm³/h beträgt der Staubmassenstrom 30 bis 40 g/h. Weiterhin ist bekannt, daß bereits im Ofen, Wärmetauscher und den zugehörigen Rohrleitungen eine Staubabscheidung erfolgt. Bei der wöchentlichen Reinigung des Umlenkabscheiders fällt eine Menge von ca. 10 kg an. Bei einer Anzahl von 70 Einäscherungen pro Woche entspricht dies einer zusätzlichen Staubmenge von etwa 140 g je Einäscherung.

Technologisch begründet müssen bei den Betriebsversuchen an den Einäscherungsanlagen die auftretenden Schwankungen der Abgasrandbedingungen sowie Schadstoffbelastungen in Kauf genommen werden. Selbst mit einer aufwendigen Ermittlung der Abgasrandbedingungen lassen sich demzufolge die verschiedenen Einflußgrößen nur in ihrer Gesamtwirkung erfassen.

Neben den staubförmigen Emissionen stellen CO/CO₂, SO₂, HCL und Schwermetalle weitere signifikante Bestandteile des Rauchgases von Einäscherungsanlagen dar. Da diese Parameter nicht Gegenstand der vorliegenden Untersuchungen waren, sollen diese nur erwähnt sein.

10.5 Meßtechnik und Analyseverfahren zur PCDD/F-Bestimmung

Nach Anhang II der 27. BImSchV beträgt die Probenahmezeit für eine Emissionsmessung zur Bestimmung der Massenkonzentration von Dioxinen und Furanen mindestens 6 Stunden, wobei die Probenahme ab Beginn einer Einäscherung erfolgt. Pausenzeiten zwischen jeweils zwei Einäscherungen bleiben unberücksichtigt. Für die im Anhang II genannten Dioxine und Furane soll die Nachweisgrenze des eingesetzten Analyseverfahrens nicht über $0,005 \text{ ng/m}^3$ Abgas liegen. Die Bestimmung der Massenkonzentrationen erfolgt nach der Europäischen Norm DIN EN 1948-1:1996 [87], sowie unter Beachtung der gesetzlichen Regeln der 27. BImSchV. Die Norm DIN EN 1948-1:1996 ist für die Messung von PCDD/F-Emissionskonzentrationen von stationären Quellen im Bereich von $0,1 \text{ ng internationales Toxizitätsäquivalent (I-TEQ/m}^3)$ konzipiert. Es besteht die Möglichkeit, zwischen folgenden drei Verfahren zu wählen:

- Filter/Kühler-Methode
- Verdünnungsmethode oder
- gekühltes-Absaugrohr-Methode.

Bei den durchgeführten Untersuchungen fand das Verfahren des gekühlten Absaugrohres der Fa. Gothe Anwendung. Ein Aufbau dieser Probenahmeeinrichtung ist im Bild 10.9 dargestellt.

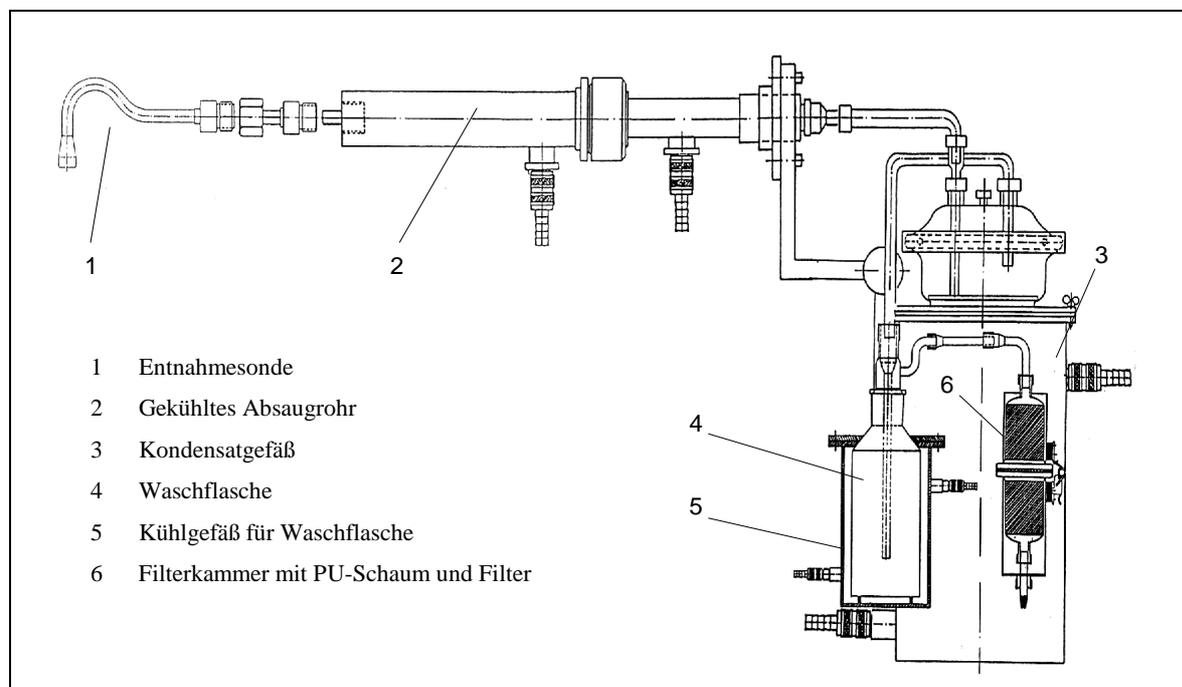


Bild 10.9 Aufbau der PCDD/F-Probenahmeeinrichtung [88]

Bei der Probenahme wird ein Teilstrom des Rauchgases gemäß VDI-Richtlinie 2066, Bl.1 [89] und VDI-Richtlinie 3499, Bl.3 [90] isokinetisch durch ein wassergekühltes Absaugrohr mit Glasinnenrohr abgesaugt und anschließend über einen mit Wasser betriebenen Kühler geleitet. Dieser Kondensationsstufe ist eine Gaswaschflasche mit organischem Lösemittel (z.B. Ethylen-Glykol) und ein Adsorbens-Filter-Modul nachgeschaltet. Letzteres besteht aus zwei Filterkammern mit PU-Schaum, die durch ein Planfilter getrennt sind. Alle mit dem Rauchgas in Berührung kommenden Teile sind entweder aus Glas oder Titan gefertigt. Die Probenahmeapparatur ist für einen Durchsatz im Bereich von 0,5-2,5 m³/h validiert.

Vor der Probenahme wurden Gaswaschflasche und Planfilter mit ¹³C₁₂-markierten PCDD/F-Standards dotiert. Bei der Analyse dient die Wiederfindung des eingesetzten Standards zur Bewertung der Qualität der Probenahme. Sämtliche abgasführenden Teile müssen nach Beendigung der Probenahme nacheinander mit Aceton und dann mit Toluol gespült werden. Spüllösung, Filtergehäuse und der Inhalt der Sammelgefäße gelangen zur Probenaufarbeitung und -analyse ins Labor.

Die analytische Bestimmung auf PCDD/F erfolgte durch die Gesellschaft für Arbeitsplatz- und Umweltanalytik mbH Wittenberg. Bei der Aufarbeitung der zu untersuchenden Proben wurde zur Bestimmung der Trockensubstanz ein geringer Anteil des Materials gemäß DIN 38414-S2 bei 105°C getrocknet und anschließend verworfen. Die Proben wurden 16 h mit Toluol im Soxhlet extrahiert und mit den entsprechenden ¹³C₁₂-markierten PCDD/F (alle 2378-Kongeneren der zu analysierenden Homologengruppen) versetzt. Nach säulenchromatografischer Reinigung wurde vor der HRGC/MS-Analyse die Probe mit ¹³C₆-1234-TetraCDD versetzt, um die Wiederfindungsraten der vorher eingesetzten ¹³C₁₂-markierten PCDD/F-Standards bestimmen zu können. Aus der Literatur ist bekannt, daß sich 12378- und 12348-PentaCDF sowie die 123478- und 123479-HexaCDF an der eingesetzten Kapillare (SP 2331) des Gaschromatographen (HP 5890 II) als GC-Phase nicht trennen lassen. Deshalb werden die entsprechenden Summenwerte angegeben, die als Maximalwerte der Kongeneren mit 2378-Cl-Substitutionsmuster anzusehen sind.

Eine PCDD/F-Probenbestimmung schließt die Ermittlung der 10 Homologengruppen sowie die 17 nach der 27. BImSchV zu bestimmenden Kongeneren ein. Zur vergleichenden Quantifizierung des toxischen Potentials der nur in Mischungen vorkommenden PCDD/F wurden verschiedene Systeme von sogenannten Toxizitätsäquivalentfaktoren eingeführt. Diese Systeme beschreiben die relative Toxizität der 17 Kongeneren der PCDD/F mit 2378-Substitution. In der vorliegenden Arbeit wird ausschließlich das 1988 vom NATO-Committee

on the Challenges of the Modern Society (NATO-CCMS) vorgeschlagene internationale Äquivalenzsystem verwendet. Das System beschreibt die relative Toxizität eines Kongeners zum 2,3,7,8-Tetrachlordibenzodioxin, dem ein Äquivalentfaktor von 1 zugewiesen wird. Bei der Bestimmung der Massenkonzentration von PCDD/F werden die jeweiligen Meßwerte der 17 Kongenere mit den in Tabelle 4.1 angegebenen Toxizitätsäquivalentfaktoren („TEF“) multipliziert und anschließend addiert:

$$I-TEQ = \sum_i (TEF)_i \times c_i \quad (\text{Gl. 10.1})$$

I-TEQ - internationales Toxizitätsäquivalent

TEF - Toxizitätsäquivalentfaktor des Kongeners i

c_i - analytisch vorliegende Konzentration des Kongeners i

Die Summe wird als „toxisches Äquivalent“ („TE“, bzw. „I-TEQ“) bezeichnet. Unter Anwendung dieses Systems ist ersichtlich, daß die niedrig chlorierten PCDD/F eine entscheidende Auswirkung auf das toxische Gesamtpotential der 17 Kongenere der PCDD/F mit 2378-Substitution haben, da diese bezogen auf die höher chlorierten PCDD/F relativ größere Toxizitätsäquivalentfaktoren haben.

Tabelle 10.3 Kongenere und Äquivalentfaktoren für PCDD/F-Bestimmung nach 27.BImSchV

Kongener PCDD nach 27. BImSchV	TEF	Kongener PCDF nach 27. BImSchV	TEF
2,3,7,8-Tetrachlordibenzodioxin (TCDD)	1	2,3,7,8-Tetrachlordibenzofuran (TCDF)	0,1
1,2,3,7,8-Pentachlordibenzodioxin (PeCDD)	0,5	2,3,4,7,8-Pentachlordibenzofuran (PeCDF)	0,5
1,2,3,4,7,8-Hexachlordibenzodioxin (HxCDD)	0,1	1,2,3,7,8-Pentachlordibenzofuran (PeCDF)	0,05
1,2,3,7,8,9-Hexachlordibenzodioxin (HxCDD)	0,1	1,2,3,4,7,8-Hexachlordibenzofuran (HxCDF)	0,1
1,2,3,6,7,8-Hexachlordibenzodioxin (HxCDD)	0,1	1,2,3,7,8,9-Hexachlordibenzofuran (HxCDF)	0,1
1,2,3,4,6,7,8 Heptachlordibenzodioxin (HpCDD)	0,01	1,2,3,6,7,8-Hexachlordibenzofuran (HxCDF)	0,1
Octachlordibenzodioxin (OCDD)	0,001	2,3,4,6,7,8-Hexachlordibenzofuran (HxCDF)	0,1
		1,2,3,4,6,7,8-Heptachlordibenzofuran (HpCDF)	0,01
		1,2,3,4,7,8,9-Heptachlordibenzofuran (HpCDF)	0,01
		Octachlordibenzofuran (OCDF)	0,001

In Bezug auf ihre toxikologische Relevanz wird neben dem 2378-TCDD mit einem TEF = 1 den Kongeneren 12378-PentaCDD und 23478-PentaCDF besonderes Gewicht beigemessen. Gegenüber dem Summenwert I-TEQ liefert die Verteilung der Kongenere einen stoffspezifischen Informationsgehalt. Eine weitere Klärung des Abbauverhaltens folgt aus der Ermittlung der relativen Homologenverteilung, d.h. der Anteil einer Homologengruppe bezogen auf die Gesamtmenge aller Dioxine und Furane.

10.6 Untersuchungen zum Abbau von PCDD/F durch Oxidation mit Ozon

Unter Ausnutzung der vorhandenen Anlagentechnik im Krematorium Halle/S. wurde bei der verfahrenstechnischen Umsetzung das Prinzip des Festbettverfahren mit der zusätzlichen Einspeisung von Ozon konzipiert. Unter Verwendung der vorhandenen Anlagenkomponenten beschränkte sich der apparative Mehraufwand auf die Bereitstellung einer Ozonerzeugeranlage (Bild 10.10). Hieraus ergibt sich die Möglichkeit des Einsatzes von einfacher und platzsparender Technik, die bei Modernisierungsmaßnahmen bestehender Anlagen mit integrierten Festbettfiltern eine Nutzung der bestehenden Technik ermöglicht.

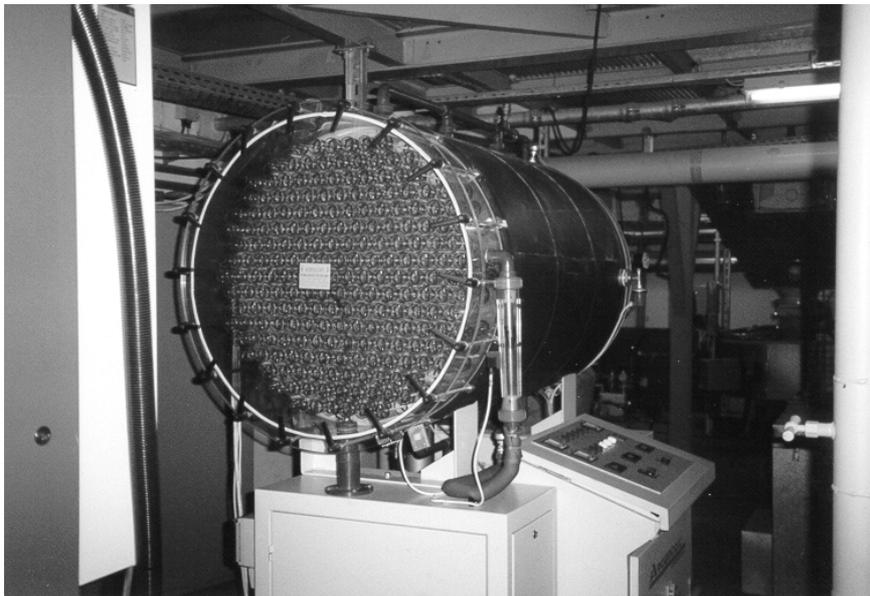


Bild 10.10 Ozonerzeugeranlage im Krematorium Halle/S (Hersteller: Fa. Argentox Ozone Technology)

Weitere Modifikationen mußten hinsichtlich der einzusetzenden Feststoffmaterialien realisiert werden. Durch positive Ergebnisse aus Vorversuchen zum Abbau von PCDD/F und dem Bestreben, einen neuen Verfahrensansatz gegenüber den bekannten Katalysatortechniken aufzuzeigen, wurde die Möglichkeit einer Verwendung des mineralischen Kalziumsilikathydrates Absolyt[®] in Betracht gezogen.

Die großtechnischen Betriebsversuche wurden an dem Festbettreaktor der Ofenlinie 3 durchgeführt. Dieser hat eine Querschnittsfläche von 2,85 m². Die effektive Höhe der Schüttung beträgt ca. 1,6 m. Beim Betrieb des Schüttschichtreaktors wird das Festbett von unten nach oben durchströmt. Innerhalb des quadratischen Reaktorgehäuses befinden sich ein Strömungsgleichrichter, ein mechanischer Füllstandsmesser sowie Verstrebungen zur Stabilitäts-erhöhung des Gehäuses. Das Granulat verbleibt bis zum Erreichen eines zulässigen Druckverlustes von 50 mbar im Filter. Da der Druckverlust hauptsächlich durch

Staubpartikelablagerungen im Anströmbereich der Schüttung ansteigt, wird lediglich ein Teil der Gesamtgranulatmenge abgelassen und durch die entsprechende Menge an Frischgranulat ersetzt. Das Befüllen und Entleeren wird manuell bei Anlagenstillstand durchgeführt.

Die Einbindung der Ozonerzeugeranlage erfolgte unmittelbar am Eintritt des Festbetteaktors. In die Ozonerzeugeranlage sind Vorrichtungen zur Lufttrocknung und -kühlung sowie eine Wasserkreislaufkühlung integriert. Die Ozonmenge ist durch Änderung der anliegenden Hochspannung stufenlos regelbar. Die Betriebsparameter wie Strom, Spannung, Luft- und Kühlwasserdurchfluß werden kontinuierlich überwacht. Bei Betriebsstörungen wird die Anlage automatisch abgeschaltet. Der luftbetriebene Ozonerzeuger ist auf eine maximale Produktion von 1000 g Ozon/h ausgelegt. Bei Vollastbetrieb und einem mittleren Abgasvolumenstrom in der Einäscherungsanlage von 2000 m³/h beträgt somit die durchschnittliche Ozonkonzentration am Reaktoreintritt ca. 0,5 g Ozon/m³.

Ebenfalls war zu berücksichtigen, daß die Konzeption und Einbindung einer Versuchsanlage unmittelbar den baulichen Gegebenheiten (Aufstellungskapazitäten u.ä.) unterlag und auf die verfahrenstechnische Gestaltung der vorhandenen Anlagentechnik abgestimmt werden mußte. Vor diesem Hintergrund hat es sich im Rahmen des Untersuchungsprogramms als hilfreich erwiesen, neben großtechnischen Betriebsversuchen begleitende Experimente im Teilstrom durchzuführen. Dies ermöglichte Messungen unter definierten Bedingungen und liefert die Möglichkeit für eine vergleichende Bewertung.

10.6.1 Untersuchungen ohne vorgeschaltete Abscheidung von Staubpartikeln

Um die Voraussetzungen für systematische Untersuchungen zu schaffen, wurde eine Versuchsanlage im Bypassbetrieb aufgebaut. Zum Betrieb dieser Versuchsanlage wird vom Rohgas des Hauptgasstroms der Einäscherungsanlage ein Teilstrom von ca. 10-15 m³/h entnommen und über zwei parallel geschaltete, baugleiche Schüttschichtreaktoren geleitet, wobei einer der beiden aufgeteilten Abgasströme unter Zusatz von Ozon behandelt wird.

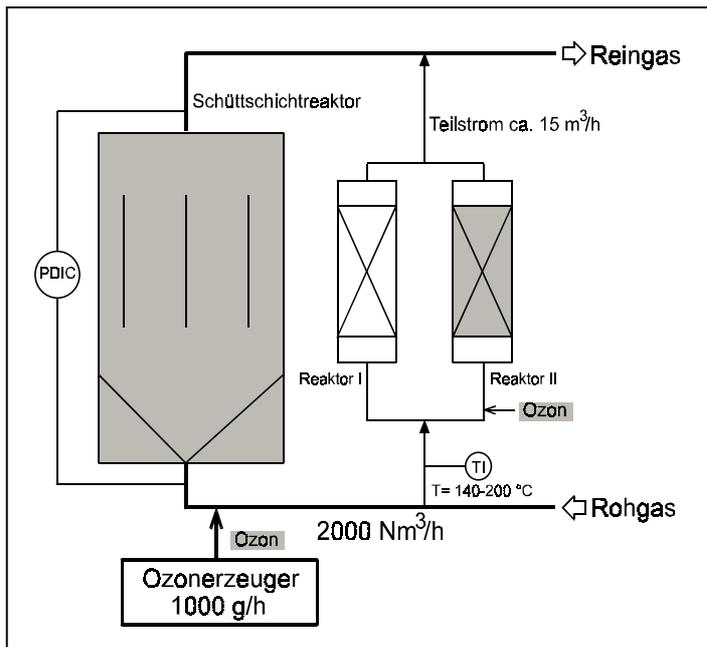


Bild 10.11 Schematischer Aufbau der Bypass-Anlage im Krematorium Halle/S.

Die beiden Reaktoren der Bypasslinie haben jeweils eine Querschnittsfläche von ca. 45 cm² sowie eine Schütthöhe von etwa 0,5 m und werden mittels horizontal angeordneter Lochbleche in drei gleich große Reaktionszonen unterteilt. Grundsätzlich erfolgt beim Betrieb des Schüttschichtreaktors ohne Ozoneinspeisung keine Minderung der PCDD/F-Fracht, sondern eine Adsorption der PCDD/F und Staubabscheidung im Festbett. Resultierend aus diesem Versuchsaufbau konnte untersucht werden, inwieweit beim Einsatz von Ozon ein katalytischer Abbau von PCDD/F am Feststoffkontakt möglich ist. Neben dem Abbau gasförmiger PCDD/F konnte gleichzeitig die Minderung partikelgebundener PCDD/F untersucht werden, da die Entnahme des zu untersuchenden Abgases vor der Entstaubungstechnik der Einäscherungsanlage erfolgte. Vor jedem Versuch wurden beide Reaktormodule jeweils mit Frischgranulat gefüllt. Bild 10.12 zeigt für Reaktor I (Betrieb ohne Ozoneinspeisung) die PCDD/F-Beladung von Feststoffproben, die aus den entsprechenden Zonen 1-3 nach einer Versuchsdauer von ca. 50 Stunden entnommen wurden.

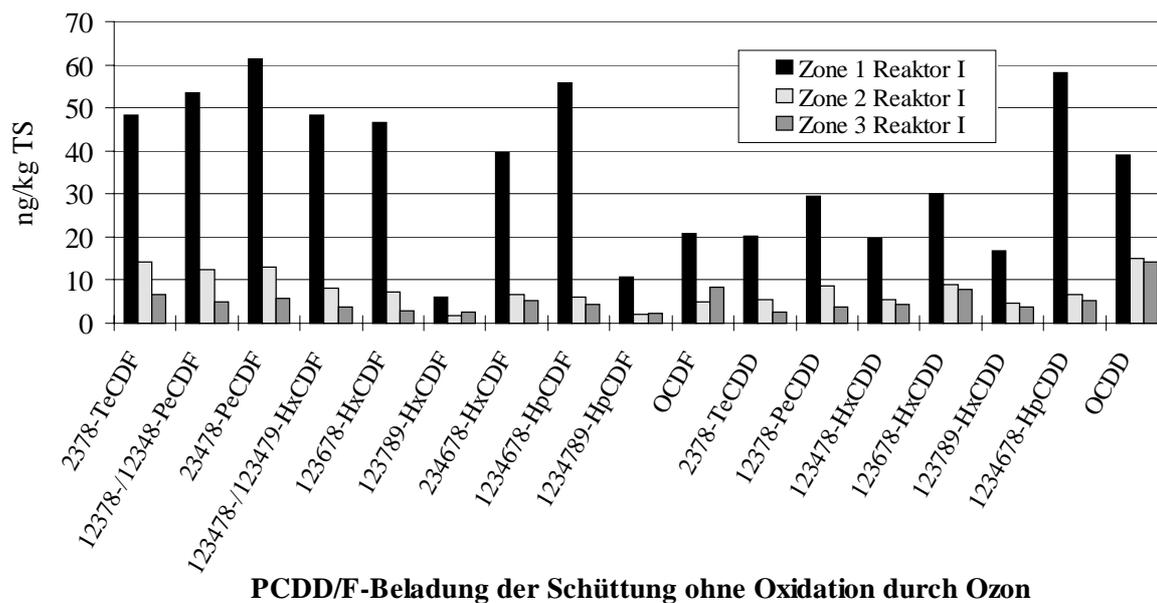


Bild 10.12 Verteilung der PCDD/F-Beladung über die Zonen 1-3 des Reaktor I (Betrieb ohne Ozoneinspeisung)

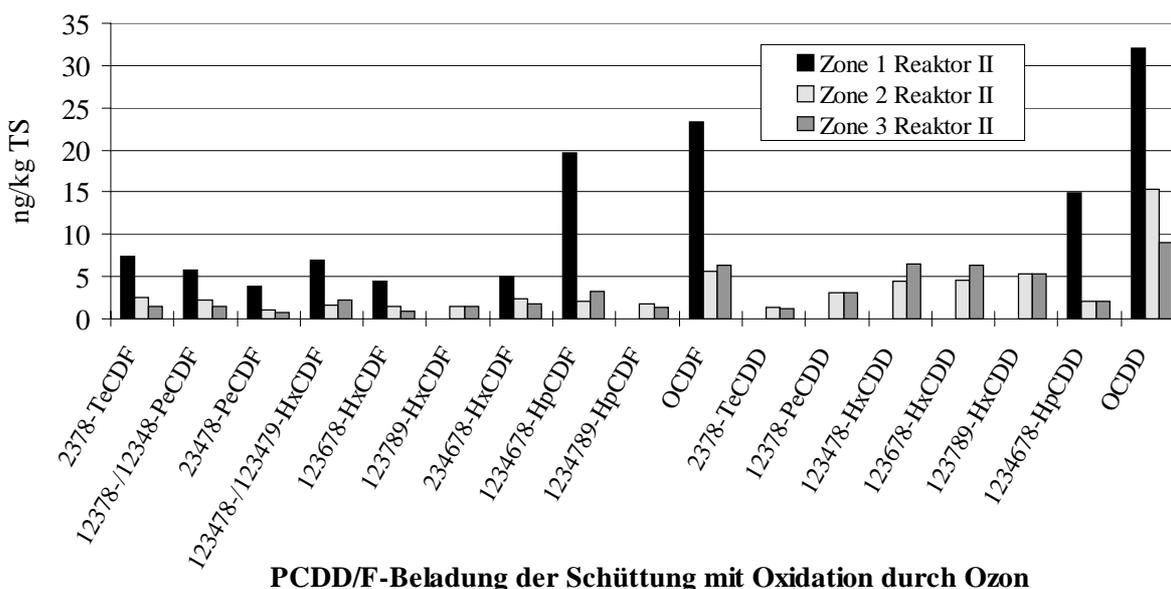


Bild 10.13 Verteilung der PCDD/F-Beladung über die Zonen 1-3 des Reaktor II (Betrieb mit Ozoneinspeisung)

Wie die Werte der PCDD/F-Beladungen im Reaktor I belegen, findet im Bereich der ersten Zone (Reaktorlänge 0 – 17 cm) eine nennenswerte PCDD/F-Abscheidung statt. Im betrachteten Fall beträgt die PCDD/F-Beladung 95,6 ng TE/kg TS. Mit der um ca. einen Faktor 20 geringeren PCDD/F-Beladung (Bild 10.13) im parallel geschalteten Reaktor II (Zone 1; Betrieb mit Ozoneinspeisung) läßt sich zeigen, daß mit vorgeschalteter Ozoneinspeisung ein oxidativer Abbau von PCDD/F erfolgt. Die PCDD/F-Beladungen der Zone 2 (0,402 ng TE/kg) und der Zone 3 (0,283 ng TE/kg) liegen bereits im Bereich des

Blindwertes für das Frischgranulat (0,219 ng TE/kg). Ein Grund hierfür könnte sein, daß sowohl die Abscheidung der partikel- als auch der gasförmig gebundenen PCDD/F in den ersten Zonen der Reaktoren sehr effektiv erfolgt. Eine Aussage des prozentualen Anteils der partikulär gebundenen oder in der Gasphase enthaltenen PCDD/F kann jedoch nicht getroffen werden.

Bei der Betrachtung der Kongenerenmuster fällt auf, daß unter Einwirkung des Ozons die niedrig chlorierten PCDD/F besser abgebaut werden (vgl. Bild 10.14). Insbesondere bei den octachlorierten Verbindungen sind hingegen keine signifikanten Änderungen festzustellen. Der im Vergleich gering höhere Wert der OCDF im Reaktor II weist auf eine gewisse Streuung der Beladung der PCDD/F aufgrund des Parallelbetriebes beider Reaktormodule hin.

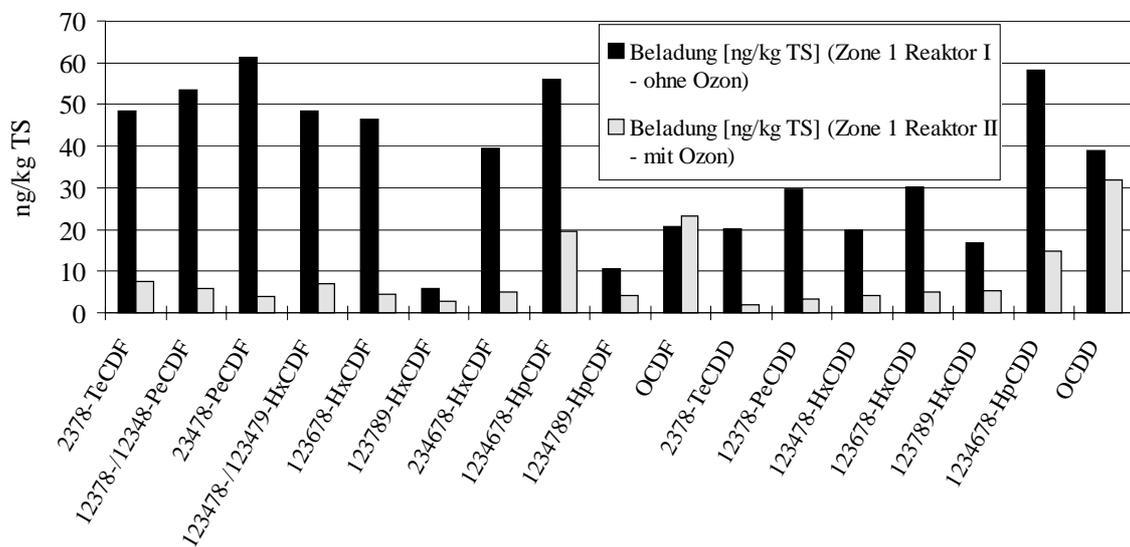


Bild 10.14 Vergleich der PCDD/F-Beladungen mit und ohne vorgeschaltete Ozoneinspeisung

Derartige Abbaumechanismen sind auch aus anderen Arbeiten bekannt. Ein ähnliches Verhalten liegt beispielsweise beim troposphärischen Abbau von PCDD/F mit OH^{\cdot} -Radikalen vor. Eine Ursache für den geringeren Abbau der höherchlorierten PCDD/F ist die unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeit der Kongenere. Die Geschwindigkeitskonstanten und damit die Reaktivität beim Abbau von gasförmig vorliegender PCDD/F durch OH^{\cdot} -Radikale nehmen allgemein mit steigendem Chlorierungsgrad ab. Höher chlorierte PCDD werden im Vergleich zu den entsprechenden PCDF schneller abgebaut [91].

Aufgrund der generellen höheren Reaktivität niederhalogener Kongenere ist eine geringe Anreicherung höherchlorierter PCDD/F am Adsorbens über einen längeren Zeitraum zu erwarten. Bild 10.15 veranschaulicht mit der relativen Homologenverteilung den Anteil der einzelnen Homologen Gruppen bezüglich der Gesamtbeladung. Es ist ersichtlich, daß der

prozentuale Anteil der höherchlorierten PCDD/F bezogen auf die Gesamtmenge der PCDD/F im Reaktor II (mit Ozoneinspeisung) steigt.

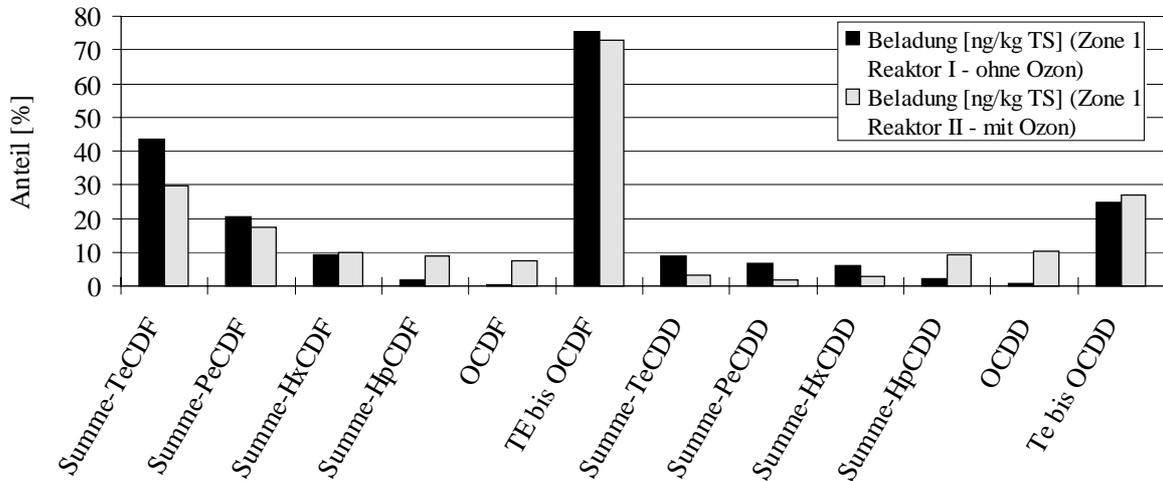


Bild 10.15 Relative Homologenverteilung in der Schüttung (Zone I) mit und ohne Oxidation durch Ozon

Unter der Annahme, daß die Eingangskonzentrationen der PCDD/F beider Reaktoren gleich sind, läßt sich eine Minderung durch die Oxidation mit Ozon bestimmen. Bild 10.16 stellt den Umsatz bei der auftretenden Abbaureaktion dar. Es ist erkennbar, daß bei den niedrig chlorierten PCDD/F Umsätze weit über 80% erreicht werden.

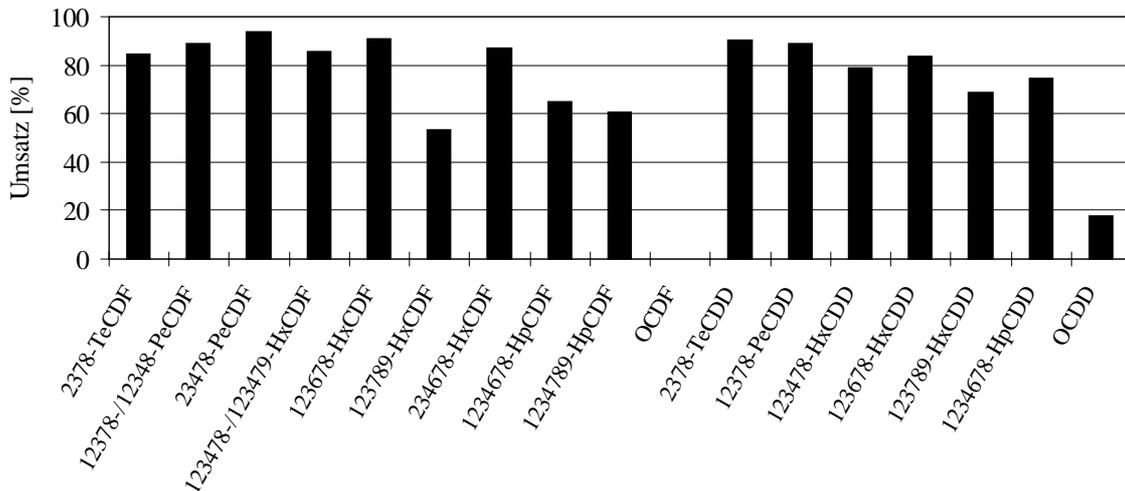


Bild 10.16 Umsätze der PCDD/F bei der Oxidation durch Ozon (Annahme: $c_{\text{Reaktor I}}^0 = c_{\text{Reaktor II}}^0$)

Bezogen auf das internationale Toxizitätsäquivalent TE NATO/CCMS beträgt der Umsatz sogar 95%. Der Grund hierfür liegt darin, daß die Konzentrationen der höher chlorierten PCDD/F sowohl aus toxikologischer und immissionsschutzrechtlicher Sicht von untergeordneter Bedeutung sind. Bedingt durch die geringen Toxizitätsäquivalenzfaktoren der

Hepta- (TEF = 0,01) und Octaverbindungen (TEF = 0,001) ist Anteil am TE-Summenwert sehr gering, so daß die auftretende kinetische Hemmung beim Abbau dieser Verbindungen weniger relevant ist.

10.6.2 Untersuchungen mit vorgeschalteter Abscheidung von Staubpartikeln

Bei der im vorhergehenden Kapitel (Kap. 10.6.1) beschriebenen Anlagenverschaltung gelangt der Rauchgasstrom ohne Staubabscheidung in den Schütttschichtreaktor. Eine Vielzahl von bisherigen Untersuchungen haben gezeigt, daß ein großer Teil der PCDD/F von Verbrennungsanlagen am Flugstaub gebunden ist [5, 92]. So kann beispielsweise durch eine effektive Rauchgasentstaubung der Emissionswert der PCDD/F erheblich gesenkt werden. Durch diese Kenntnisse, daß ein wesentlicher Teil der PCDD/F am Flugstaub adsorbiert sein könnte, wurde in Hinblick auf katalytisch unterstützte Oxidation gasförmig vorliegender PCDD/F eine Anlagenkonzeption mit vorgeschalteter Entstaubung untersucht. Für diese Betrachtung wurde der Aufbau der Versuchsanlage (Bypassbetrieb) mit einem Patronenfilter je Reaktormodul erweitert (Bild 10.17). Dadurch konnte sichergestellt werden, daß die beiden Schütttschichtreaktoren mit nahezu staubfreiem Abgas durchströmt werden.

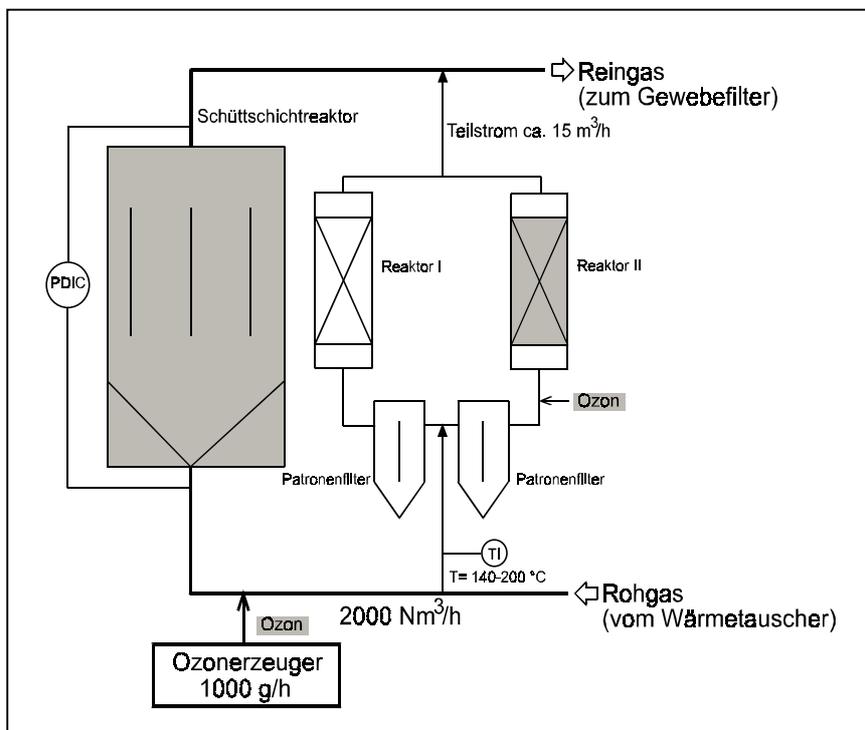


Bild 10.17 Aufbau der Versuchsanlage zur Charakterisierung des Reaktionsverhaltens gasförmiger PCDD/F

Ob PCDD/F an Partikel adsorbiert oder im gasförmigen Zustand vorliegen, ist von verschiedenen Einflußgrößen abhängig. Für das entsprechende Verteilungsgleichgewicht selbst muß der Dampfdruck der PCDD/F, die vorherrschende Temperatur und die Partikel-

konzentration betrachtet werden. Der Dampfdruck einer Substanz stellt ein Maß für ihre Flüchtigkeit dar. Die PCDD/F werden zu den schwerflüchtigen Stoffen gezählt. In Tabelle 10.4 sind für ausgewählte Kongenere die Dampfdruckdaten aufgezeigt.

Tabelle 10.4 Sättigungsdampfdrücke p_0^1 (298K; unterkühlte Schmelze) ausgewählter PCDD/F nach Rordorf [91]

Kongener PCDD	p_0^1 [Pa]	Kongener PCDF	p_0^1 [Pa]
1-Cl ₁ DD	$1,0 \cdot 10^{-1}$	2-Cl ₁ DF	$5,7 \cdot 10^{-2}$
2,3-Cl ₂ DD	$9,3 \cdot 10^{-3}$	2,3-Cl ₂ DF	$6,7 \cdot 10^{-3}$
1,2,4-Cl ₃ DD	$1,1 \cdot 10^{-3}$	2,3,8-Cl ₃ DF	$1,3 \cdot 10^{-3}$
1,2,3,4-Cl ₄ DD	$1,0 \cdot 10^{-4}$	1,2,3,4-Cl ₄ DF	$1,1 \cdot 10^{-4}$
2,3,7,8-Cl ₄ DD	$1,2 \cdot 10^{-4}$	2,3,7,8 Cl ₄ DF	$1,2 \cdot 10^{-4}$
1,2,3,7,8-Cl ₅ DD	$1,7 \cdot 10^{-5}$	1,2,3,7,8,- Cl ₅ DF	$3,6 \cdot 10^{-5}$
1,2,3,4,7,8-Cl ₆ DD	$4,0 \cdot 10^{-6}$	2,3,4,7,8- Cl ₅ DF	$2,2 \cdot 10^{-5}$
1,2,3,6,7,8-Cl ₆ DD	$1,9 \cdot 10^{-6}$	1,2,3,4,7,8-Cl ₆ DF	$8,1 \cdot 10^{-6}$
1,2,3,4,6,7,8-Cl ₇ DD	$4,0 \cdot 10^{-6}$	1,2,3,6,7,8-Cl ₆ DF	$8,1 \cdot 10^{-6}$
Cl ₈ DD	$2,8 \cdot 10^{-7}$	1,2,3,4,6,7,8- Cl ₇ DF	$2,2 \cdot 10^{-6}$
		Cl ₈ DF	$9,3 \cdot 10^{-8}$

Es ist erkennbar, daß der Dampfdruck mit steigendem Chlorierungsgrad abnimmt. Der Dampfdruck ist darüber hinaus stark temperaturabhängig. Bild 10.18 veranschaulicht für einige Kongenere die Abhängigkeit des Dampfdruckes von der Temperatur.

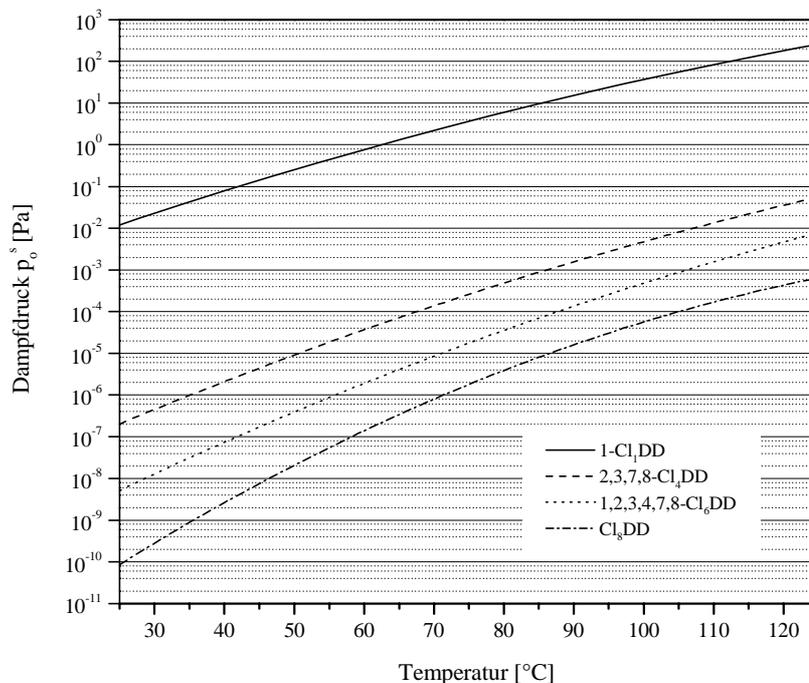


Bild 10.18 Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes von PCDD (kristalliner Feststoff) nach Rordorf

Es ist zu erkennen, daß mit der Erhöhung der Temperatur mit einer wesentlichen Zunahme des Dampfdruckes zu rechnen ist. Daraus wird deutlich, daß entsprechende Angaben bezüglich des Dampfdruckes auf eine definierte Umgebungstemperatur bezogen sein müssen. Die Zusammenhänge des partikel- und gasförmigen Anteil der PCDD/F, in Abhängigkeit vom Dampfdruck der Komponenten, der Temperatur und der Partikelkonzentration werden in den Gleichung von *Junge* und *Pankow*, sowie von *Yamasaki* beschrieben [91].

Gleichung von *Junge* und *Pankow*:

$$\phi = (k * \Theta) / (p_0 + k * \Theta) \quad (\text{Gl. 10.2})$$

ϕ adsorbierter Anteil: Partikelkonzentration/Gesamtkonzentration der PCDD/F [-]

Θ spezifische Partikeloberfläche [cm²/cm³]

k Parameter [Pa cm] (abhängig vom Molekulargewicht, Oberflächenkonzentration, Verdampfungsenthalpie der entsprechenden Substanz)

Der adsorbierte Anteil Φ kann dabei Werte zwischen 0 und 1 annehmen. Bei dem Grenzzustand 1 liegt eine rein partikelgebundene Adsorption vor. Als ein wesentlicher Trend läßt sich aus dieser Gleichung ableiten, daß der Anteil der partikelgebundenen PCDD/F mit abnehmenden Dampfdruck p_0 der Komponenten, (d.h. zunehmenden Halogenierungsgrad der PCDD/F) stark ansteigt. Für

$$p_0 = k * \Theta \quad (\text{Gl. 10.3})$$

ist eine Gleichverteilung zwischen Gasphase und Partikelphase gegeben. Beispielsweise für Reinluft beträgt der dazu notwendige Dampfdruck p_0 einer Verbindung $1,7 \cdot 10^{-5}$ Pa, was annähernd dem Sättigungsdampfdruck im Bereich der Cl₄-Cl₅DD/F-Komponenten für T=25 °C entspricht. Aus der Gleichung von *Yamasaki* geht darüber hinaus hervor, daß der partikelförmig gebundene Anteil mit steigender Temperatur geringer wird.

Gleichung von *Yamasaki*:

$$\log K_{gp} = \log (c_{\text{Gas}} / c_{\text{Part}}) = -A / T + B \quad (\text{Gl. 10.4})$$

K_{gp} Gleichgewichts-Verteilungskonstante nach *Yamasaki*

c_{gas} Konzentration der gasförmig vorliegenden Substanz

c_{Part} Konzentration der partikel-adsorbierten Substanz

A, B stoffabhängige Parameter

T Temperatur

Bild 10.19 zeigt die Auswertung eines Parallelversuches in Form einer Gegenüberstellung der relativen Homologenverteilung der PCDD/F der abgeschiedenen Flugstäube im Patronenfilter (Reaktor II) sowie des Granulats mit und ohne Ozoneinspeisung. Auffällig ist, daß die niedrig chlorierten PCDD/F, insbesondere die Tetrachlorfurane, einen sehr hohen Anteil unter den Homologen im Granulat haben. Dieses Merkmal ist signifikant für gasförmige PCDD/F, da entsprechend der Gleichung nach *Junge* und *Pankow* (Gl. 10.2) in der Gasphase überwiegend PCDD/F mit geringerem Halogenierungsgrad vorliegen. Diese werden in dem der Staubabscheidung nachgeschalteten Schütttschichtreaktor adsorbiert. Da die Staubabscheidung in der Regel nicht vollständig verläuft, kann nicht ausgeschlossen werden, daß ein geringer Anteil des Filterstaubes auf dem Granulat abgeschieden wurde, was zu einer Verfälschung des Meßwertes führt.

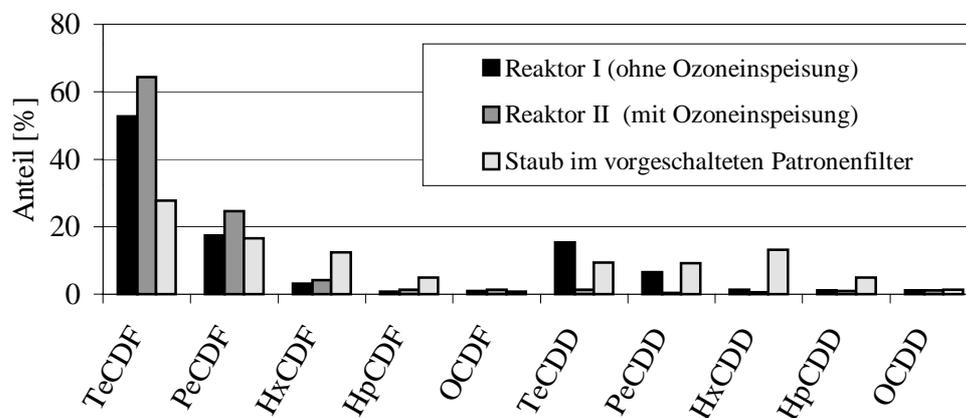


Bild 10.19 PCDD/F-Beladung in parallel geschalteten Schütttschichtreaktoren beim Betrieb mit vorgeschalteter Entstaubung

Wie ein Vergleich der Summe PCDD/F zwischen Flugstaub (6890 ng/kg TS I-TEQ) und Granulat (20 ng/kg TS I-TEQ) verdeutlicht, ist ein Großteil der PCDD/F an den Staub gebunden. In Anbetracht der hohen PCDD/F-Gehalte der Flugstäube ist davon auszugehen, daß bereits im Patronenfilter eine effektive Abscheidung der PCDD/F-Fracht erfolgt.

Bei Betrachtung der Analysenwerte der Reaktorschüttung (Zone I) ohne Ozoneinspeisung (20 ng/kg TS I-TEQ) und der Reaktorschüttung (Zone I) mit Ozoneinspeisung (10,4 ng/kg TS I-TEQ) fällt auf, daß die PCDD/F lediglich um ca. 50% bezogen auf den I-TEQ-Wert gemindert wurden. Im Gegensatz zu den Versuchen ohne vorgeschaltete Entstaubung, bei denen eine Minderungsrate von ca. 95% bezogen auf den I-TEQ-Wert erreicht wurden, zeigt sich eine deutliche Verschlechterung des PCDD/F-Umsatzes. Aus diesem Ergebnis kann geschlußfolgert werden, daß der Flugstaub eine entscheidende Rolle im Abbauprozess besitzt. Dieser Sachverhalt wird bei einem direkten Vergleich der Versuchsergebnisse der

durchgeführten Untersuchungen mit und ohne vorgeschalteter Entstaubung deutlich (siehe Bild 10.20).

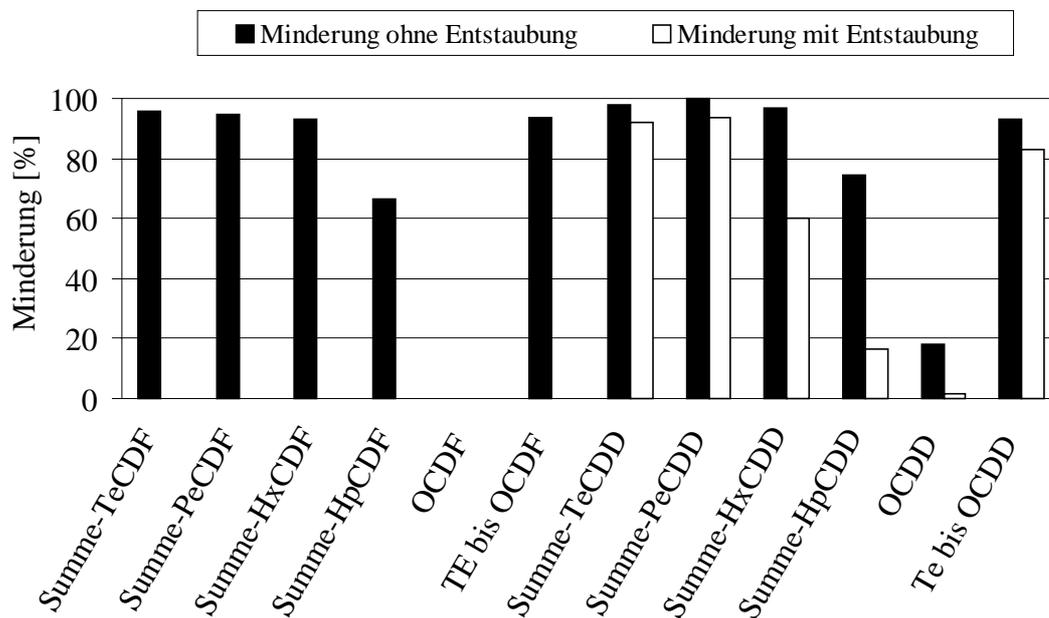


Bild 10.20 Umsätze der PCDD/F-Homologen mit und ohne vorgeschalteter Entstaubung bei Ozonbetrieb

Die Furane werden im Versuch mit vorgeschalteter Entstaubung nicht abgebaut. Ebenfalls zeigt sich, daß ohne Entstaubung die bekanntlich viel stabileren Furane annähernd gleich gut wie die vorhandenen Dioxine (mit gleichem Chlorierungsgrad) gemindert werden. Eine Ausnahme bildet Octachlorfuran, welches nicht abgebaut wird. Die Ergebnisse weisen somit auf eine oxidativ katalytische Wirkung des Staubes bzw. der auf dem Staub adsorbierten Stoffe in Verbindung mit Ozon hin. Analysen [57] von Aschen aus Staubabscheidern in Krematorien haben gezeigt, daß Flugstäube einen nicht unerheblichen Anteil an Metallen besitzen. So wurden beispielsweise in Aschen Anteile an Aluminium, Eisen, Titan, Chrom und Mangan festgestellt, die eine katalytische Wirkung erwarten lassen.

Da die kostenintensiven PCDD/F-Analysen nicht eigenständig durchgeführt werden konnten, mußte in Hinblick auf den gesamten Untersuchungsrahmen auf eine Wiederholung der Versuche und somit eine Bestätigung der Ergebnisse verzichtet werden. Dennoch zeigen die vorliegenden Versuchsergebnisse eindeutige Tendenzen auf.

10.6.3 PCDD/F-Minderung im realen Betrieb

Bild 10.21 zeigt die Ergebnisse des großtechnischen Versuches zum PCDD/F-Abbau im Festbettreaktor der Ofenlinie 3 mit und ohne Ozoneinspeisung über eine Zeitdauer von jeweils 6 Einäscherungen (ca. 7 h). Bei einem mittleren Abgasvolumenstrom von $2000 \text{ m}^3/\text{h}$ wurde eine Ozonmenge von 1 kg/h am Reaktoreintritt zugeführt. Die Reaktortemperatur schwankte während der Versuche zwischen 145°C und 165°C . Die Schüttung im Festbettreaktor war bereits 1 Woche vor dem Versuch im Einsatz (d.h. ca. 100 Einäscherungen). Die nach Homologen und Kongeneren unterteilten PCDD/F-Minderungsraten wurden jeweils auf der Grundlage zeitgleicher Emissionsmessungen am Ein- und Austritt des Schütttschichtreaktors ermittelt.

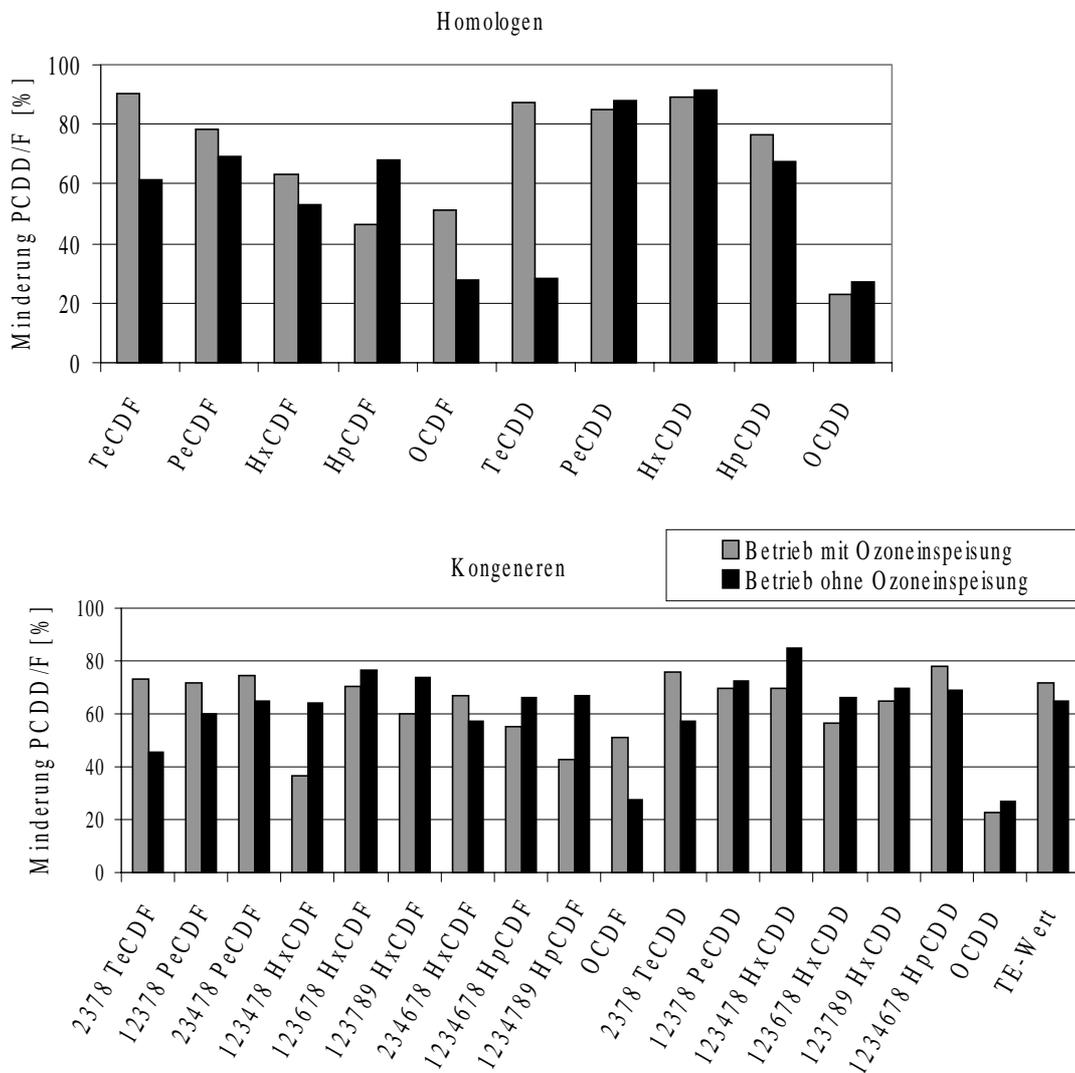


Bild 10.21 Minderung von Dioxinen und Furanen mit und ohne Ozoneinspeisung (Ofenlinie 3)

Bezogen auf die Summe der PCDD/F wurden Reingaswerte von $0,009 \text{ ng TE/m}^3$ mit Ozoneinspeisung und $0,014 \text{ ng TE/m}^3$ ohne Ozoneinspeisung erreicht. Wie ein Vergleich der Einzelumsätze und erzielten Reingaswerte zeigt, gelingt auch ohne Zugabe von Ozon eine deutliche Minderung der PCDD/F-Konzentration. Als Minderungsmechanismen kommen hierbei sowohl die Adsorption gasförmiger PCDD/F als auch eine rein mechanische Abscheidung partikelgebundener PCDD/F in Frage. Eine Ursache für die sehr guten Minderungsraten liegt darin, daß die Dimensionierung des Festbettreaktors nicht hinsichtlich der PCDD/F erfolgte, sondern auf dem Verfahrenskonzept mit Emissionsanforderungen nach VDI 3891 bzgl. CO, C_{ges} , Gesamtstaub sowie den sauren Gasen HCl und HF basiert. Da zumindest ein Teil dieser Stoffe in weitaus größeren Konzentrationsbereichen vorliegt, könnte hinsichtlich der optimalen und wirtschaftlichen PCDD/F-Adsorption eine Überdimensionierung vorliegen. Die weniger ersichtlichen Vorteile der Ozoneinspeisung sind dadurch gekennzeichnet, daß:

- eine echte Minderung der PCDD/F-Fracht in der Schüttung sowie
- ein oxidativer Abbau der abgeschiedenen Staubpartikel (Rußabbau) erfolgt und somit
- ein verminderter Anstieg des Druckverlustes und daraus resultierend eine höhere Standzeit gewährleistet werden kann

Für den realen Fall zeigt Bild 10.22 hierzu den Verlauf des Druckverlustes in Abhängigkeit von der Betriebszeit des Schüttschichtfilters der Ofenlinie 3.

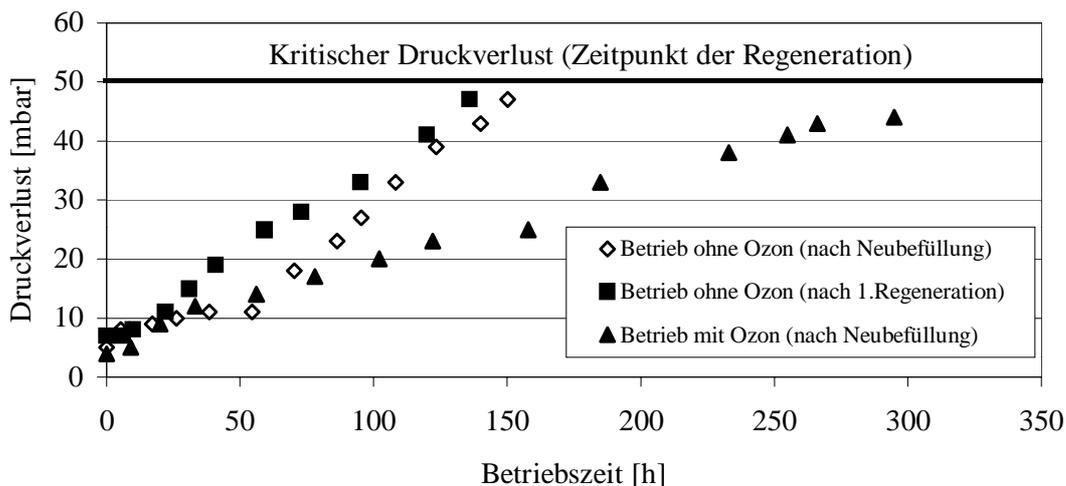


Bild 10.22 Druckverlust des Schüttschichtreaktors als Funktion der Betriebszeit (Ofenlinie 3) [57]

Ausgehend vom Zeitpunkt der Neubefüllung des Schüttschichtreaktors (Füllmenge ca. 7000 l Granulat, effektive Schütthöhe ca. 1,5 m) steigt der Druckverlust nach durchschnittlich 150

Betriebsstunden auf 50 mbar an. Nach dieser Betriebszeit wird die untere staubbeladene Filterschicht (ca. 600-800 l Granulat) in Fässer abgelassen und durch frisches Sorptionsmittel ersetzt. Wie Bild 10.22 zeigt, lassen sich die Standzeiten beim Betrieb mit vorgeschalteter Ozoneinspeisung erhöhen. Näheren Aufschluß hierzu geben auch die Ergebnisse eines Laborversuches zur Behandlung von PCDD/F-haltigen Granulat mittels ozonhaltiger Luft bei 150 °C in einem Rohrreaktor. Die Versuchsbedingungen sind in Tabelle 10.5 dargestellt.

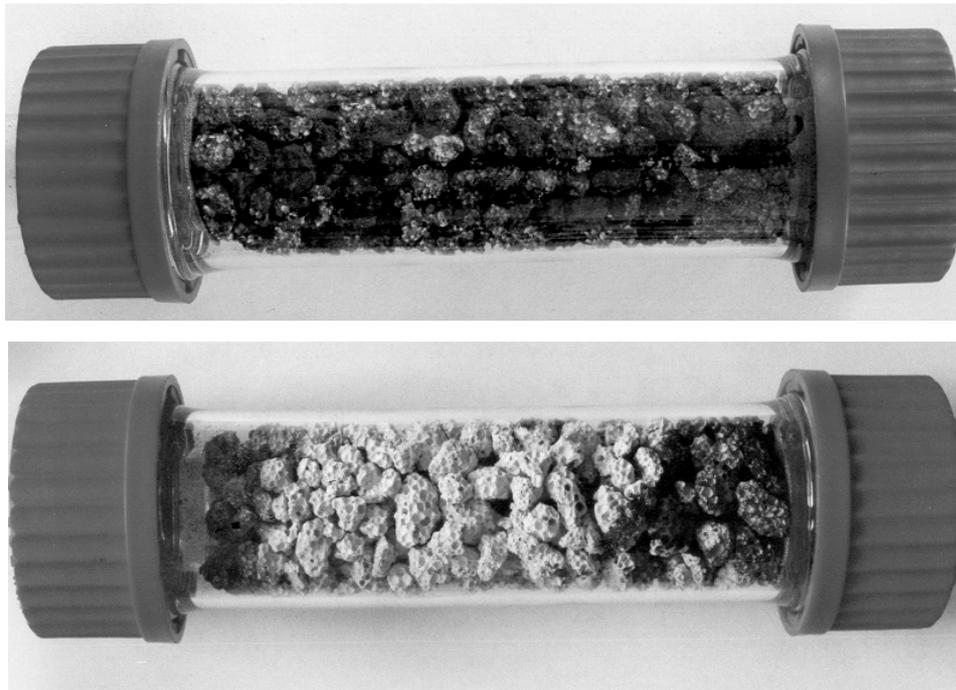
Tabelle 10.5 Versuchsparameter des Laborversuches zur Behandlung von PCDD/F-haltigen Granulat

Reaktorvolumen [cm ³]	200	Reaktionsvolumen [cm ³]	120
Temperatur (Reaktoreintritt) [°C]	150	Temperatur (Reaktorausritt) [°C]	150
Volumenstrom synthet. Luft [l/h]	150	Volumenstrom-Ozon [l/h]	5
Ozonkonzentration (Eintritt) [g/m ³]	1	Versuchsdauer [h]	24

Im Beispiel wurde die mittlere PCDD/F-Beladung der Schüttung von 681 ng TE/kg TS nach einer 24h-Behandlung mit ozonhaltiger Luft auf 169 ng TE/kg TS gesenkt (vgl. Tabelle 10.6). Die Minderung der abgeschiedenen Rußpartikel ist visuell im Bild 10.23 zu erkennen.

Tabelle 10.6 Analyseergebnisse der untersuchten Feststoffproben

Feststoff	Beladung [ng/kg TS] (unbehandeltes Schüttungsmaterial)	Beladung [ng/kg TS] (behandeltes Schüttungsmaterial)
Summe-TeCDF	6120	694
Summe-PeCDF	5320	476
Summe-HxCDF	4070	900
Summe-HpCDF	1090	1840
OCDF	147	4420
TE bis OCDF	16800	9020
2378-TeCDF	185	170
12378-/12348-PeCDF a)	383	69,1
23478-PeCDF	440	57,6
123478-/123479-HxCDF a)	446	173
123678-HxCDF	458	143
123789-HxCDF	48,2	43,8
234678-HxCDF	382	110
1234678-HpCDF	803	1250
1234789-HpCDF	118	554
Summe-TeCDD	3220	122
Summe-PeCDD	3860	235
Summe-HxCDD	7620	533
Summe-HpCDD	2890	1320
OCDD	1400	3190
Te bis OCDD	19000	5400
2378-TeCDD	53,1	5,86
12378-PeCDD	211	26,4
123478-HxCDD	290	39,2
123678-HxCDD	459	103
123789-HxCDD	267	38,4
1234678-HpCDD	1920	899
Te bis OCDF/D	35700	14400
TE BGA	707	159
TE NATO/CCMS (I-TEQ)	681	169



Feststoffschüttung
vor der Behandlung
mit Ozon

Feststoffschüttung
nach der Behandlung
mit Ozon

Bild 10.23 Behandlung einer PCDD/F-haltigen Feststoffschüttung mit Ozon

Um eine Verfälschung der Versuchsergebnisse durch Desorptionseffekte aufgrund der Erwärmung des Granulates auszuschließen, wurde dem Versuchsreaktor eine Kartusche mit XAD-2-Harz nachgeschaltet. Dieses Adsorbens wird üblicherweise für die Probenahme gasförmiger PCDD/F nach der Europäischen Norm DIN EN 1948-1:1996 [87] eingesetzt. Die Analyse des XAD-2-Harzes ergab einen Wert von 5 pg TE/kg (s. Anhang), welcher im Bereich der natürlichen Hintergrundbelastung liegt. Damit bestätigt das Ergebnis, daß keine Minderung von PCDD/F durch thermische Einflüsse oder andere Desorptionseffekte aus dem Granulat stattfindet.

Wie der Vergleich der erzielten Reingaswerte im durchgeführten Versuch an der Anlage 3 zeigt, gelingt auch ohne Zugabe von Ozon eine deutliche Minderung der PCDD/F-Konzentration. Die Ursache für die sehr guten Minderungsraten liegt darin, daß bezüglich der PCDD/F-Abscheidung eine hohe Pufferkapazität vorliegt. Somit könnte die Abgasreinigung dahingehend modifiziert werden, daß eine kontinuierliche Einspeisung des Ozons entfällt. Diese Variante setzt voraus, daß bereits abgeschiedene PCDD/F nachträglich durch die Oxidation mit Ozon abgebaut werden.

10.6.4 Diskontinuierliche Regeneration

Eine Variante, den Abbau der PCDD/F hinsichtlich der Investitions- und Betriebskosten zu optimieren, besteht darin, die Oxidation der adsorbierten PCDD/F und somit die Regeneration des Granulates erfolgt nicht kontinuierlich, sondern in einer betriebsbedingten Stillstandszeit im Schüttschichtreaktor durchzuführen. Hierbei ist ein wesentlicher Vorteil, daß während der Oxidation keine Verdünnung des Ozon-Volumenstroms durch den Betrieb der Hauptanlage erfolgt, was zwangsläufig eine höhere Ozonkonzentration am Granulat zur Folge hat. Die tägliche Betriebsdauer einer Einäscherungsanlage beträgt durchschnittlich 14-18h (Krematorium Halle/S.). In der verbleibenden Zeit wäre eine Oxidation der PCDD/F durchführbar. Als ein weiterer Zeitraum steht die Wartung der Öfen zur Verfügung.

Die Möglichkeit des Abbaus von adsorbierten PCDD/F wurde bereits von *Leichsenring* umfangreich untersucht und nachgewiesen [23]. Dabei erfolgte die Regenerierung von Zeolithen (Wessalith DAY, Fa. Degussa) aus einer Abgasreinigung einer Verbrennungsanlage mit Ozon bei Temperaturen von 50°C bzw. 70°C. Ein wesentlicher Hintergrund der Untersuchungen war, die Standzeit der relativ kostenintensiven Zeolithe zu erhöhen.

Während längeren Stillstandszeiten kühlt sich der Schüttschichtreaktor in einer Einäscherungsanlage ab. Unter diesem Gesichtspunkt wurde die Regeneration bei Umgebungstemperatur (ca. 25°C) untersucht. Hierfür wurde PCDD/F-beladenes Granulat der Ofenlinie 2, die während des Untersuchungszeitraums durch einen Schüttschichtreaktor nach dem Gewebefilter erweitert wurde, bei normalem Einäscherungsbetrieb entnommen. Die Analyse ergab einen Wert von 2100 ng TE/kg für das unbehandelte Granulat. Die Untersuchungen zum Abbau der PCDD/F erfolgten in einem Rohrreaktor mit Einspeisung von Ozon bei Umgebungstemperatur. Zur Bestimmung der notwendigen Begasungszeit wurden Versuche mit einer Dauer von jeweils 5h (Versuch I) und 1,25h (Versuch II) durchgeführt.

Tabelle 10.7 Versuchparameter und -ergebnisse der diskontinuierlichen Regenerierung von beladenem Granulat

Parameter	Granulat unbehandelt	Versuch 1	Versuch 2
Versuchsdauer [h:min]	-	5:00	1:15
Temperatur (Reaktor) [°C]	-	23	22
Granulatmenge [g]	280	280	280
Ozonkonzentration [g/m ³] (Eintritt Reaktor)	-	10 g/m ³	10 g/m ³
Ozonkonzentration [g/m ³] (Austritt Reaktor)	-	2 g/m ³	2 g/m ³
Beladung I-TEQ [ng/kg TS]	2100	192	236

Der Vergleich der Analysenwerte mit und ohne Ozonbegasung zeigt eine deutliche Reduzierung der PCDD/F. Bereits nach einer Ozonierungszeit von 1,25h sind ca. 90% der PCDD/F bezogen auf das I-TEQ abgebaut worden. Die Ergebnisse in Bild 10.24 belegen eine effektive Minderung der meisten Kongenere.

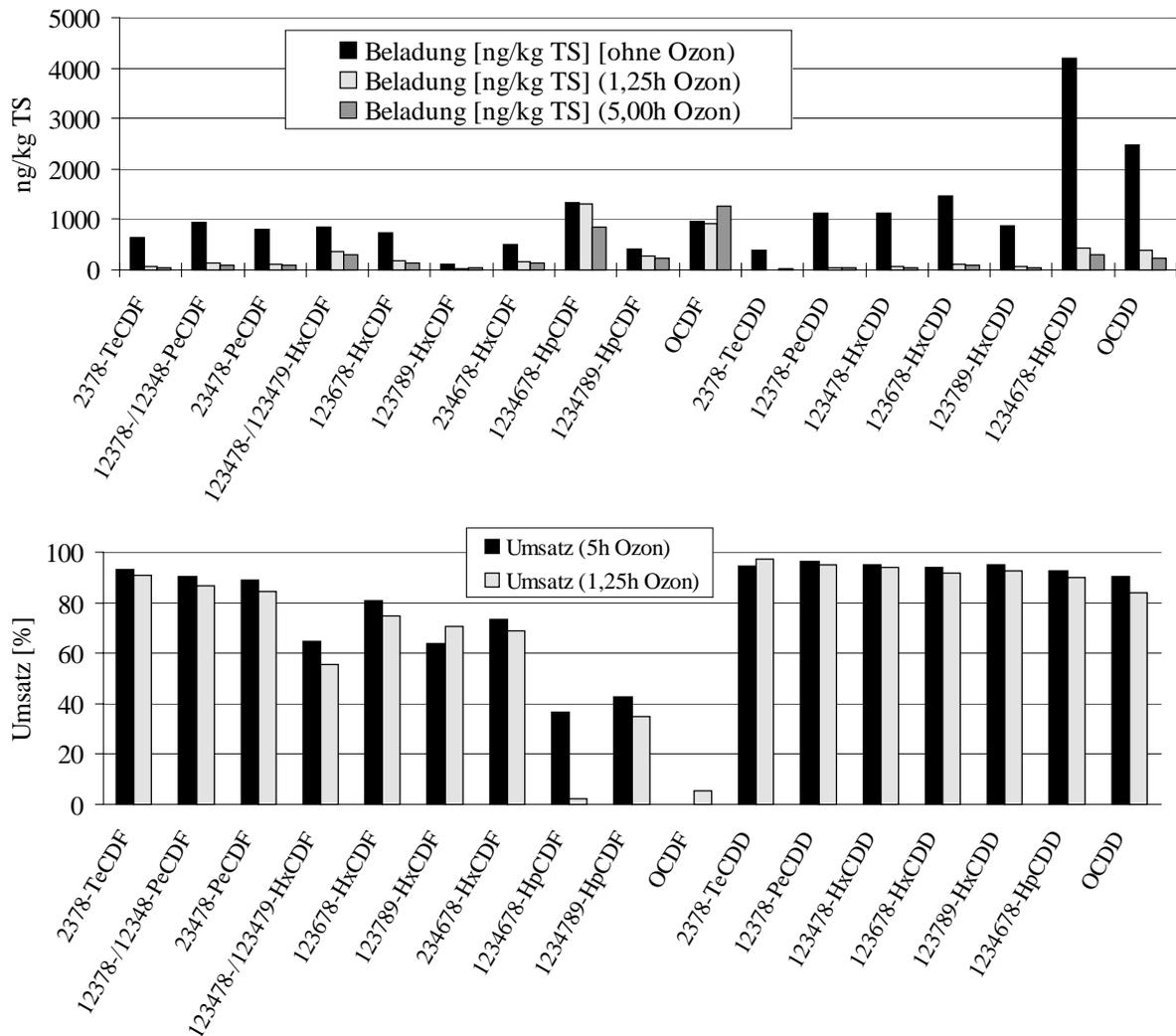


Bild 10.24 Regeneration PCDD/F-haltiger Schüttschichtmaterialien bei unterschiedlicher Behandlungsdauer

Umsatz bezogen auf TE NATO/CCMS: 91% bei 5-stündiger Behandlung

89% bei 1,25-stündiger Behandlung

Eine Ausnahme stellen wiederum die höherchlorierten PCDF dar. Analog zu den vorangestellten Untersuchungen findet bei den HeptaCDF nur ein geringer und bei den OCDF kein Abbau statt. Gute Minderungsraten ergeben sich hingegen bei den höherchlorierten PCDD, insbesondere für OCDD.

Für die Bewertung hinsichtlich der Toxizität kann die Klärschlammverordnung (AbfKlärV) herangezogen werden. Eine Spezifikation dieser Richtwerte ist in Tabelle 10.8 aufgeführt.

Tabelle 10.8 Richtwerte zur landwirtschaftlichen Nutzung

Richtwert [ng TE/kg]	Bemerkung
5-40	Auf eine Beweidung von Flächen soll verzichtet werden, um das Risiko einer eventuellen höheren PCDD/F-Belastung der Milch auszuschließen
>40	Die Verwertung von Nahrungspflanzen sowie von Grün- und Feldfutter sollte nur erfolgen, wenn nachgewiesen wird, daß der PCDD/F-Transfer gering ist. Auf die Beweidung der Flächen sollte in jedem Fall verzichtet werden.

Weitere Richtwerte (vgl. Tabelle 10.9) gehen aus einer Stellungnahme des BGA vom August 1991 für eine bodenwirtschaftliche Nutzung hervor [93].

Tabelle 10.9 Empfehlungen des BGA/UBA für Bodenbelastungen

Richtwert [ng TE/kg]	Bemerkung
>100	Bodenaustausch auf Kinderspielflächen, Kindergärten und eventuell Schulhöfen
>1000	Bodenaustausch in Siedlungsgebieten, Ablagerung des belasteten Erdreichs gemäß LAGA-Richtlinien für Filterstäube
>10000	Bodenaustausch unabhängig vom Standort

Durch einen Vergleich der Untersuchungsergebnisse mit diesen Richtwerten kann festgestellt werden, daß mit der Oxidation der am Granulat adsorbierten PCDD/F ein entscheidender Schritt zur Minderung der Toxizität erreicht wird. Eine Steigerung der Minderungsrate bezogen auf die Summe aller PCDD/F ist durch eine Erhöhung der Ozonkonzentration durchaus denkbar. Zu beachten ist hierbei, daß die aufgeführten Richtwerte (Tabelle 10.8 und Tabelle 10.9) lediglich bei der Entnahme der Schüttschichtmaterialien von relevanter Bedeutung sind.

Die Verläufe in Bild 10.25 belegen, daß in Abhängigkeit von der Beladungskonzentration der einzelnen Homologen unterschiedliche Abbaugeschwindigkeiten vorliegen. Die Abnahme der Beladung über die Begasungszeit erfolgt exponentiell [23], wobei die Reaktionsgeschwindigkeiten für den Abbau der PCDD größer als die der PCDF sind. Auffällig ist die höhere Restbeladung des Granulates mit PCDF-Homologen, welche sich auch durch eine längere Begasungszeit nicht wesentlich mindern läßt.

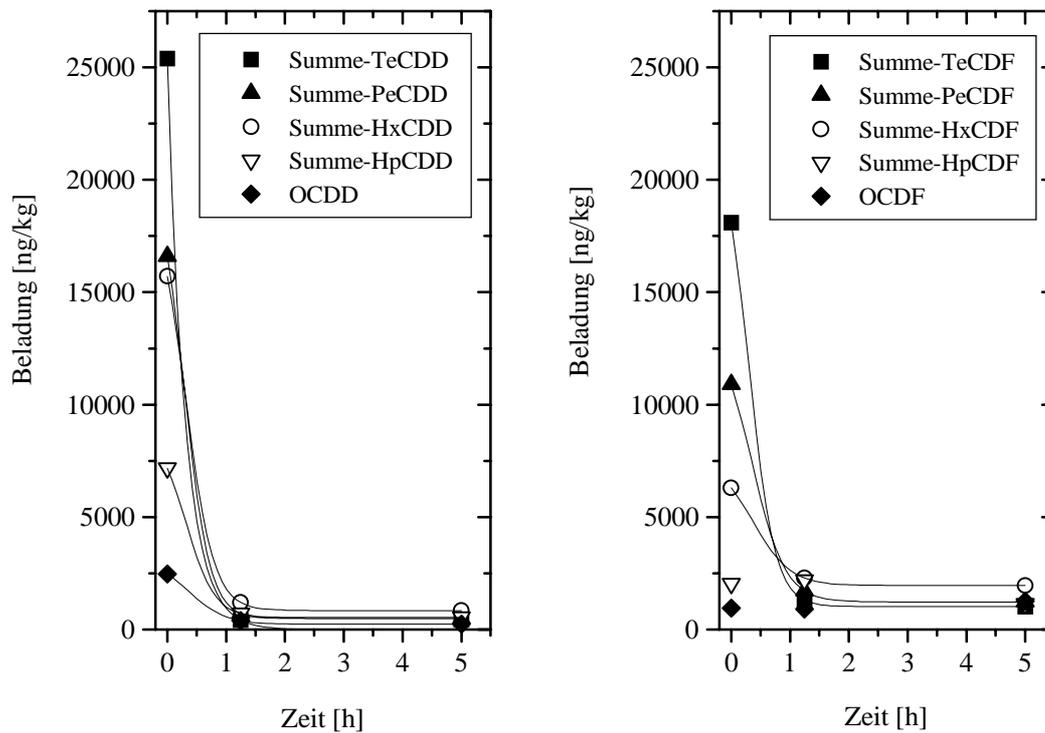


Bild 10.25 Zeitlicher Verlauf des Abbaus der PCDD/F-Homologen

Die einzusetzende Menge an Oxidationsmittel kann aus folgender Betrachtung abgeschätzt werden. Im durchgeführten Versuch betrug die Eingangskonzentration 10 g/m^3 und die Austrittskonzentration 2 g/m^3 (vgl. Tabelle 10.7). Bei den vorliegenden Volumenströmen und der zu behandelnden Granulatmasse ergibt sich eine Menge des notwendigen Ozons von $0,32 \text{ g/h}$ für die erreichte Minderung an PCDD/F, und daraus resultierend $1,44 \text{ g}_{\text{Ozon}}/\text{kg}_{\text{Kat}}$ für eine Begasungszeit von $1,25\text{h}$.

Bedingt durch den Ozonzerfall am Granulat ist zu beachten, daß für die vollständige Begasung der Schüttung eine Mindestkonzentration an Ozon am Eintritt des Reaktors nicht unterschritten werden darf. Untersuchungen haben ergeben, daß im Bereich von 20 bis 60°C der Ozonzerfall durch folgende Beziehung näherungsweise wiedergegeben werden kann:

$$\frac{c_i}{c_{\text{Ozon}}^0} = 1 + k(c_{\text{Ozon}}^0, T) m_{i_{\text{Granulat}}} \quad \text{mit} \quad c_{\text{Ozon}}^0 = \frac{\dot{m}_{\text{Ozon}}}{\dot{V}_{\text{Ozongenerator}}} \quad (\text{Gl. 10.5})$$

wobei c_{Ozon}^0 unmittelbar von der zu regenerierenden Granulatmenge und der Temperatur vom Regenerationszeitpunkt abhängig ist.

Auf der Grundlage dieser Erkenntnisse eröffnet sich die Möglichkeit, den Ozonerzeuger so zu dimensionieren, daß in Abhängigkeit von der zu behandelnden Masse die erforderliche Menge an Ozon nicht komplett dem Reaktoreintritt zugeführt werden muß, sondern in Form von Zwischeneinspeisungen geringerer Mengen über die Höhe des Festbettreaktors aufgeteilt wird. Somit könnte eine Minderung der PCDD/F-Beladung des Granulats in einem Reaktor zeitlich nacheinander realisiert werden. Diese Intervall-Regeneration hat ebenfalls erhebliche Auswirkungen auf die Größe und die Investitionskosten des Ozonerzeugers (siehe Bild 10.26). Beispielsweise folgt bei der Aufteilung einer notwendigen Ozonmenge von 800g in vier Teilmengen (200g) eine Einsparung von 73 TDM (58%) (bei Vernachlässigung der Kosten für die zusätzliche Rohrinstallation mit dazugehöriger Regeltechnik für die Zwischeneinspeisung).

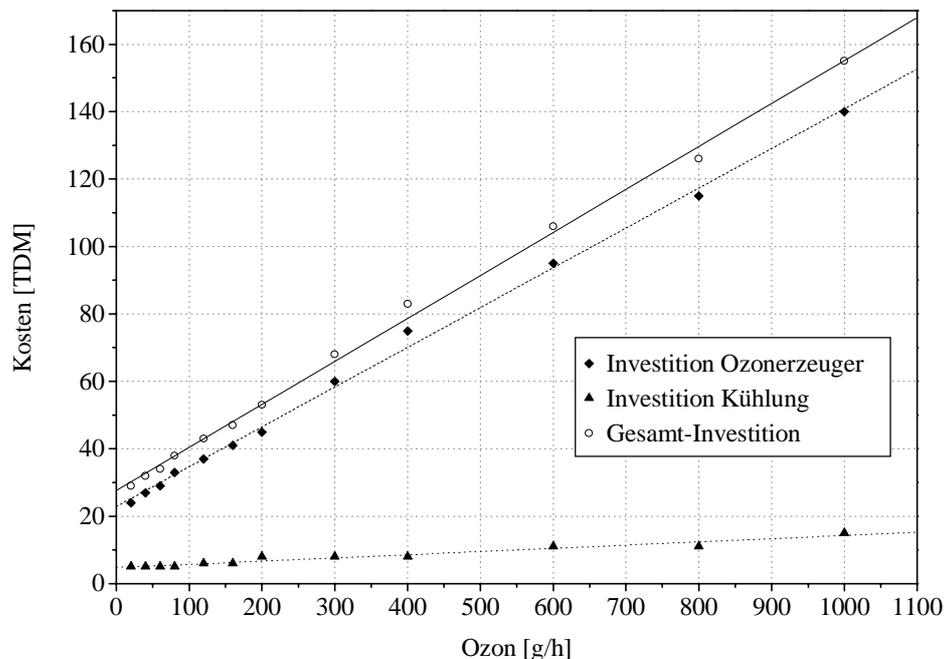


Bild 10.26 Investitionskosten von Ozonerzeugern mit dazugehöriger Kühlung (Quelle: Fa. Argentox)

Ein weiterer Vorteil ergibt sich für den Betrieb von mehreren Ofenlinien in einem Krematorium. Hierbei kann durch sinnvolle zeitliche Planung die Regeneration der einzelnen Festbettreaktoren mit einem Ozongenerator realisiert werden. Die Zeitintervalle der Ozonbegasung sind im wesentlichen von der PCDD/F-Beladung abhängig. Diese resultiert aus der PCDD/F-Konzentration im Abgas und unterliegt somit der Verbrennungscharakteristik und der Emission des jeweiligen Einäscherungs-ofens. Untersuchungen haben gezeigt, daß auch nach 1½ Jahren Betrieb durch Festbettfilter eine sichere Einhaltung der

Grenzwerte nach 27 BImSchV erfolgt [62]. Hieraus kann ein Regenerationszyklus von einem Jahr abgeleitet werden. Um Erfahrungen für den Langzeitbetrieb zu erhalten, sollten parallel zu den gesetzlich vorgeschriebenen Emissionsmessungen Analysen des eingesetzten Granulats durchgeführt werden.

Bei der Betrachtung der erhaltenen Resultate liegt der Gedanke nahe, neben dem Granulat ebenso die abgeschiedenen Filterstäube mit Ozon zu dekontaminieren. In der Vergangenheit durchgeführte Untersuchungen [94] haben aber gezeigt, daß aufgrund der komplexen Matrices der Flugaschen (z.B. Agglomerate) und dem daraus folgenden Einschluß der PCDD/F die Oxidation mittels Ozon gehemmt und die praktische Umsetzung schwer realisierbar ist. Ein denkbarer Ansatz stellt eine nachträgliche Vermischung mit Absolyt[®] und anschließender Ozonbegasung dar. Die Wirtschaftlichkeit dieser Variante sollte mit den aktuellen Kosten einer Entsorgung verglichen werden.

Resultierend aus den experimentellen Untersuchungen zur Minderung von Dioxinen und Furanen in Rauchgasströmen aus Einäscherungsanlagen wird folgende Vorgehensweise zur Anlagenkonzeption in Krematorien vorgeschlagen. Zuerst sollte geprüft werden, ob durch eine Verbesserung der Verbrennungscharakteristik des EinäscherungsOfens eine Minderung der Emissionen primär möglich ist. Hierfür könnte eine Optimierung der Sauerstoffzufuhr für einen besseren Ausbrand realisiert werden. Im weiteren könnte bereits durch eine effektive Staubabscheidung die Einhaltung der vorgeschriebenen Emissionswerte gewährleistet sein, da, wie in den Versuchen gezeigt, mit einer wirkungsvollen Entstaubung eine deutliche Minderung der PCDD/F-Fracht erreichbar ist.

Bei bestehenden Anlagen, welche nach dem Funktionsprinzip der Ofenlinie 3 im Krematorium Halle/S. arbeiten, wird die Staubabscheidung und die Adsorption der Schadstoffe in einem Schütt-schichtreaktor durchgeführt. Die sichere Einhaltung des PCDD/F-Emissionsgrenzwertes unterliegt hierbei ausschließlich der Auslegung des Adsorbers, womit der Dimensionierung der Adsorptionsstufe wesentliche Bedeutung zukommt. Dem Schütt-schichtreaktor wird ein Gewebefilter nachgeschaltet (Polzeifilterfunktion). Möglichkeiten zur Regeneration des Adsorbens durch Ozon sind während Betriebsstillständen der Einäscherungsanlage, d.h. werktags zwischen 22⁰⁰ – 5⁰⁰ Uhr, an Wochenenden (Krematorium Halle/S.), sowie in der Zeit der turnusmäßigen Instandhaltung der Öfen gegeben. Ein Ozonerzeuger kann hierbei für mehrere Ofenlinien genutzt werden. Mit entsprechenden Ozondetektoren kann sichergestellt werden, daß kein Ozon aus dem Adsorber austritt. Durch

eine Rückkopplung der Meßtechnik auf den Ozongenerator wird unmittelbar die Einstellung der Ozonerzeugung bewirkt.

Für die in Bild 10.27 dargestellte Verfahrensweise muß zunächst festgestellt werden, inwieweit eine zusätzliche Ozonbegasung verfahrenstechnisch sinnvoll ist. Der Grund hierfür liegt in der dem Schütttschichtreaktor vorgeschalteten Entstaubung durch Zyklon und Gewebefilter.

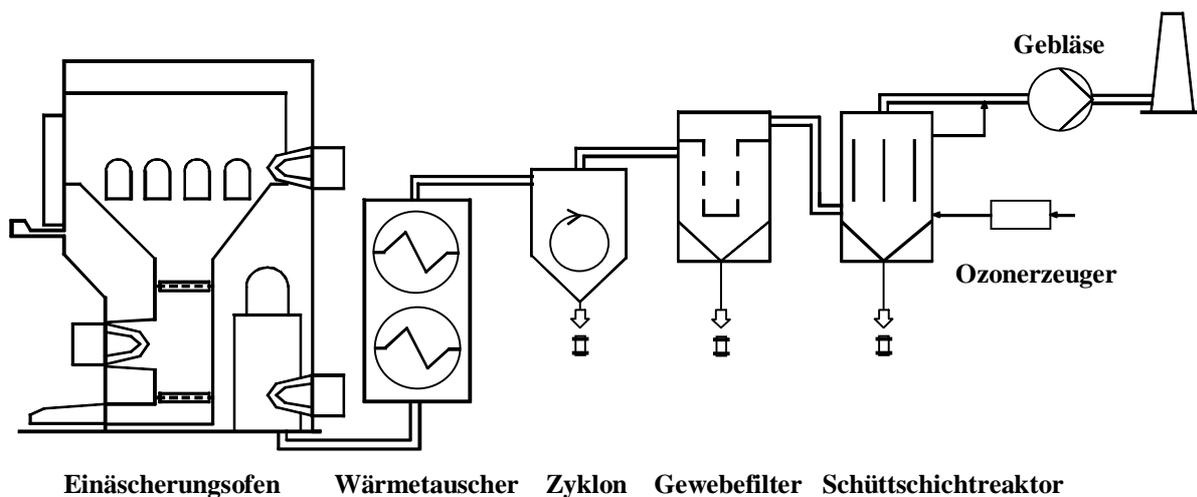


Bild 10.27 Anlagenkonzeption zur Abgasreinigung von Rauchgasströmen aus Einäscherungsanlagen

Da die Untersuchungen gezeigt haben, daß eine deutliche PCDD/F-Minderung an die katalytische Wirkung des Staubes bzw. der auf dem Staub adsorbierten Stoffe (z.B. Metalle) gebunden ist, muß bei bestehenden Anlagen geklärt werden, ob dieser noch in ausreichender Menge im Schütttschichtreaktor zur Verfügung steht. Dies hängt im wesentlichen von der Reinigungsleistung der vorhandenen Entstaubungstechnik ab. So erfolgt beispielsweise bei der puls-jet-Abreinigung von Schlauchfiltern ein gewisser Durchbruch von Staubsitzen. Eine Feststellung zur Anwesenheit von Staub im Schütttschichtreaktor kann durch Rauchgasmessung nach der Entstaubung oder durch Entnahme von repräsentativen Granulat erfolgen. Im Fall ausreichender Staubexistenz könnte, wie bereits oben beschrieben, ein diskontinuierliche Ozonbegasung erfolgen.

11 Zusammenfassung

Zur Beseitigung von organischen Schadstoffen aus Abgasen ist eine Vielzahl von Technologien verfügbar. Neben den klassischen Verfahren der Adsorption und Katalyse gewinnt die unmittelbare Anwendung von Oxidationsmitteln zum Schadstoffabbau immer mehr an Bedeutung. Häufig werden hierzu Wasserstoffperoxid oder Ozon eingesetzt. Die eigentliche chemische Reaktion vollzieht sich mit den bei Aktivierung dieser Stoffe freiwerdenden Sauerstoffatomen oder den sich bildenden OH^* -Radikalen. Bei Untersuchungen zur Reaktion von Ozon zur Schadstoffbeseitigung in der homogenen Gasphase zeigte sich, daß die Freisetzung dieser aktiven Komponenten sehr langsam verläuft und somit ein hoher Raum-Zeit-Aufwand notwendig ist. Alternativ hierzu ist der Einsatz von Katalysatoren zur Reaktionsaktivierung möglich. Dieses Verfahrenskonzept erfordert die Integration eines Katalysators, z.B. in Ausführung eines Festbettes. Werden anstelle kostenintensiver Katalysatoren preisgünstigere katalytisch wirkende Materialien eingesetzt ist dieser Verfahrensansatz durchaus wirtschaftlich umsetzbar.

Im Vergleich zu bekannten Verfahren, die ebenfalls auf dem Grundprinzip einer heterogenkatalysierten Schadstoffkonversion beruhen, wurden keine speziellen Katalysatoren, sondern ein handelsübliches Material auf der Basis von mineralischen Kalziumsilikathydrat (Absolyt[®]) untersucht. Zur Charakterisierung des Abbauverhaltens von organischen Abgasinhaltsstoffen erfolgten Laborversuche zum Abbau von Toluol. Hierbei zeigte sich, daß bei konstanten Ozonmengen und steigenden Temperaturen der Schadstoffumsatz abnimmt. Im Gegensatz zum Schadstoffabbau verbesserte sich aber die Konversion zu Kohlendioxid. Eine wesentliche Ursache liegt in der höheren Dichte der beim Ozonzerfall freiwerdenden Sauerstoffatome bei einer Temperaturerhöhung. Damit verbunden nehmen jedoch die Rekombinationsreaktionen zu molekularem Sauerstoff ebenfalls zu, und es steht somit weniger aktives Oxidationsmittel zur Schadstoffminderung zur Verfügung.

Ein effektiver Abbau findet hauptsächlich im niedrigen Konzentrationsbereich ($c_{\text{org}} < 100 \text{ ppmv}$) bei Reaktionstemperaturen von 100-150°C statt. Die Ergebnisse zeigen, daß hier unter wirtschaftlichem Einsatz von Ozon bei vollständigem Schadstoffabbau eine gute Konversion zu CO_2 möglich ist. Bei der praktischen Anwendung muß ein Vergleich mit dem gesetzlichen Emissionsgrenzwert getroffen werden, ob eine Nachbehandlung hinsichtlich der Minderung des entstehenden Kohlenmonoxids erforderlich ist. Die Bildung von organischen Zwischenprodukten beim Schadstoffabbau kann eine Verringerung der Standzeit der Schüttung zur Folge haben.

Unter Berücksichtigung der Abgaszusammensetzung wurden mögliche Einflüsse von typischen Abgasinhaltsstoffen auf den Oxidationsprozeß untersucht. Für Kohlenmonoxid konnte ein inertes Verhalten nachgewiesen werden. Hingegen stellte sich bei Vorhandensein von Schwefeldioxid eine Verschlechterung des Schadstoffumsatzes ein. In Anwesenheit von Stickoxiden (N_2O , NO) konnte eine Verbesserung des Abbaus von Toluol festgestellt werden.

Weiterhin wurde im Hinblick auf die Verminderung des Schadstoffausstoßes aus Einäscherungsanlagen und unter Beachtung der Einhaltung der Grenzwerte gemäß der 27. BImSchV die Möglichkeiten einer oxidativen Entfernung von PCDD/F mittels Ozon untersucht. Unter Ausnutzung der vorhandenen Technik und der zusätzlichen Integration eines Ozongenerators wurden im Krematorium Halle/S. unter realen Bedingungen sowie im halbtechnischen Maßstab die Abhängigkeiten des PCDD/F-Abbaus ermittelt. Eine tragende Rolle hatte hierbei der Einfluß der Abgaszusammensetzung hinsichtlich der gasförmig vorliegenden und partikelgebundenen PCDD/F. Hierzu erfolgte die Realisierung mehrerer Anlagenverschaltungen, mit denen der Schadstoffabbau in einem Festbettreaktor mit und ohne vorgeschaltete Abscheidung von partikelförmigen Rauchgaskomponenten bestimmt wurde. Grundsätzlich kann durch eine effektive Abgasentstaubung der PCDD/F-Emissionswert deutlich gesenkt werden. Des weiteren haben die Ergebnisse gezeigt, daß der Flugstaub eine entscheidende Rolle im Abbauprozeß der PCDD/F besitzt. Ein Vergleich der Minderungsraten ohne und mit vorgeschalteter Entstaubung weist eindeutig auf eine katalytische Wirkung des Staubes bzw. der auf dem Staub adsorbierten Stoffe (Metalle) in Verbindung mit der Oxidation durch Ozon hin.

Aufgrund der prozeßspezifischen Merkmale von Einäscherungsanlagen (starke Schwankungen der Betriebsparameter, der Abgaszusammensetzung und –menge) erfolgt die Dimensionierung des Festbettreaktors mit einer großen Pufferkapazität. Hieraus ergibt sich die Möglichkeit das Sorbens über einen längeren Zeitraum mit PCDD/F zu beladen, und in betriebsbedingten Stillstandszeit zu regenerieren. Die durchgeführten Untersuchungen haben gezeigt, daß unter Ausnutzung dieser Verfahrensgestaltung eine effektive Minderung und deutliche Senke der Dioxin- und Furangehalte möglich ist. Die Gewährleistung des Emissionsgrenzwertes liegt hier jedoch bei der Dimensionierung des Adsorbers. Als entscheidender Vorteil einer diskontinuierlichen Regeneration mit Ozon ist, daß im Vergleich zur kontinuierlichen Einspeisung während des Einäscherungsbetriebs keinerlei Verdünnungseffekte durch den Rauchgasstrom auftreten. Dies zieht nach sich, daß bei der Auslegung des Ozonerzeugers kleinere Bauformen verwendet werden können. Weitere Vorzüge ergeben sich bei Krematorien mit mehreren Einäscherungslinien, da hier die Regeneration der

Festbettadsorber mit lediglich einem Ozonerzeuger erfolgt. In der Gesamtheit folgt aus diesen Fakten eine wesentliche Minderung der Investitions- und Betriebskosten. Auf Grund mangelnder Langzeitbetriebserfahrungen liegen derzeit noch keine gesicherten Erkenntnisse vor, wie hoch die Standzeiten des Festbettreaktors hinsichtlich der Adsorption von PCDD/F ohne Oxidation von Ozon begrenzt sind. Hieraus folgend könnte der zeitlich optimale Regenerationszyklus ermittelt werden. Ebenso fehlen Erkenntnisse, inwieweit durch die chemisorptive Bindung der sauren Abgasbestandteile sowie anderer Abgasinhaltsstoffe die Standzeit bzw. die Aktivität des Sorbens bezüglich der Abscheidung organischer Schadstoffe beeinflusst wird.

Grundsätzlich stellt das Festbettverfahren mit zusätzlicher Oxidation durch Ozon eine sinnvolle Anwendung zur Abgasreinigung dar. Zu den wesentlichen Vorteilen des Verfahrens gehören:

- Unempfindlichkeit gegenüber Lastschwankungen und hohe Pufferkapazität gegenüber Schadstoffspitzen bei Einhalten der Emissionsgrenzwerte
- einfacher Aufbau und daraus resultierend geringe Ausfallwahrscheinlichkeit der Apparatur
- keine Schadstoffverlagerung auf andere Medien

Darüber hinaus wird durch den Einsatz des Verfahrens ein wesentlicher Aspekt zum Arbeitsschutz beigetragen. Durch die geschlossene Arbeitsweise wird ein Kontakt des Betriebspersonals mit kontaminierten Material weitestgehend ausgeschlossen. Somit wird eine gesundheitsbeeinträchtigende Gefährdung der Anlagenmitarbeiter deutlich gemindert.

Neben der Anwendung in Krematorien eröffnen sich durchaus weitere Einsatzgebiete. Hierzu gehören beispielsweise:

- Abluftreinigung von mechanisch-biologischen Abfallbehandlungsanlagen
- Minimierung von Geruchsemissionen aus Tieraufzuchtanlagen
- Abluftreinigung von Lackiererei-Betrieben

Resultierend aus den gewonnenen Ergebnissen kann festgestellt werden, daß mit der Rauchgasreinigung im Festbettreaktor mit zusätzlicher bzw. periodischer Einspeisung von Ozon ein effektives Verfahren zur Beseitigung von organischen Schadstoffen in kleinen und mittleren Abgas/Abluftströmen entwickelt worden ist. Durch den einfachen Aufbau ist eine spezifische Anpassung an die Reinigungsaufgabe oftmals realisierbar.

Summary

Currently many technologies for the removal of organic compounds from waste gases exist. In most cases, classical techniques like absorption or catalysis purify the gases. However, in recent years, oxidation cleaning techniques based on the application of strong oxidizers like hydrogen peroxide and ozone have been developed. The chemical reactions leading to the contaminates reduction are caused by the formation of oxygen and hydroxyl radicals during the decaying process of the oxidizers. In the gas phase the decaying process proceeds very slowly. An acceleration of the decaying process can occur when a suitable catalyst is used. Absolyt which is commercially available, relatively inexpensive, easy to handle and primarily contains calcium silica hydrate is a suitable substitute which speeds up the decaying process. The work presented here includes laboratory investigations concerning conversion of toluene by ozone using an Absolyt packed bed column. The amount of toluene converted depended on the reaction temperature. When the temperature is raised, the reduction of the contaminate decreases while the conversion into carbon oxide increases. This is believed to occur because under hot conditions ozone's decaying process significantly quickens resulting in a larger density of radicals. Because of the higher radical density more oxygen radicals recombine to form O_2 . This leads to a shortage of oxidizers for the contaminates oxidation resulting in a decrease of the conversion rate.

When the gas contamination is low, the optimal temperature for the most effective reduction of waste components is between 100 - 150°C ($c_{org} < 100$ ppmv). Under these conditions only a minimum amount of ozone is necessary to convert the organic substances to carbon dioxide. This allows the process to run in an extremely economical manner. During the oxidation process, a high amount of carbon dioxide and a small amount of carbon monoxide are formed. In specific cases, a secondary treatment might be necessary. Due to the formation of organic byproducts a decrease of the bulks working live is possible.

The laboratory experiments also included investigations using the influence of inorganic substances (NO , NO_2 , SO_2 , CO) during the oxidation process of the contaminate reduction. These investigations showed the presence of CO resulted in a positive impact on the contaminate reduction. While the presence of N_2O and NO in low concentrates resulted in a higher contaminate conversion rate. A lower contaminate conversion rate occurs when the waste contained SO_2 .

Experiments involving the removal of dioxins and furanes (PCDD/F) from cremation gases were carried out. The cooperation with the crematory Halle/S. made it possible to determine

the PCDD/F reduction by ozone under real conditions. These experiments focused primarily upon the influence of the combustion gas composition to the efficiency of the gas treating process. The tests were carried out using a pilot plant in different module setups. In the first test, crematory gas passed into a dedusting device before being fed into the packed bed reactor. In the second test, the duster was not used. The results showed that dedusting leads to a significant decrease of PCDD/F concentration in the waste gas. Furthermore the experiments showed that dust particles play an important roll in the decomposition process of PCDD/F. If ozone is present in the gas phase a comparision of the reduction rates determined with and without dedusting clearly indicates catalytic properties of the dust particles and metal containing substances adsorbed at the dust particles surface.

Because this process is specifically for cremation (fluctuation of process parameters such as the content and the amount of waste) the packed bed reactor was given a higher buffer capacity. This creates the possibility of loading the sorbens with PCDD/F for longer periods of time as well as creating downtime in which the bulk material can regenerate. An important advantage of discontinuous regeneration by ozone is the prevention of diluting this substance when fed into the gas flue of the crematorium. Therefore, the ozone generator necessary for this gas treating method can be designed in a more efficient manner, minimizing power consumption and ozone output rate. A practical advantage this technique offers crematoriums is the possibility of having more than one cremation line. In this situation, the discontinuous regeneration for all the cremation lines can use the same ozone generator. In this regard, the investment costs as well as the operating expenses drop significantly. Due to the lack of long term experiments, there is no conclusive data about the working life of PCDD/F if the packed bed reactor is operated without ozone. Knowledge about the length of the working capabilities is essential in discovering an optimal regeneration cycle. Furthermore, it is unknown what influence acid compounds have on the working life and the sorption activity of the bulk material.

Ozone technology represents an effective method for gas cleaning. It has many significant advantages:

- high buffer capacity of the bulk material enables operation modes which are practically independent to variations in the waste compound
- simple construction of the gas cleaning devices result in a higher operation accountability
- simultaneous adsorption and oxidation prevents the accumulation of waste compounds in the bulk material.

Furthermore, the practical application of this technique offers the possibility to improve industrial safety in handling crematorium emissions. Because of the bulk regeneration by ozone, less waste material has to be handled by crematorium workers. Thus minimizing the health hazard contact with PCDD/F contaminated material has.

The gas cleaning process in crematoriums is only one of the many practical applications for ozone technology which exist today, for example:

- gas purification for mechanical – biological waste treatment plants
- minimization of odor emissions
- treatment of industrial waste gases.

Based on the experimental results of this investigation, the technology for the removal of waste compounds from gases in low to moderate conditions using a packed bed reactor and a discontinuous regeneration ozone feed is effective. The simple construction design of this specific treatment is often easy to realize.

Literatur

- [1] Golibrzuch, W.: Thermische Verfahren der Abgasreinigung - Einsatzbereiche, Anwendungsbeispiele, Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen. VDI Berichte, 1993
- [2] Philipp, Jürgen A.: Minderung der Dioxin-Emissionen von Sinteranlagen. Umwelt Bd. 28, 1998, Nr. 5/6
- [3] Hartenstein, H.U.; Mohn, U.: Rauchgasreinigung und Reststoffaufbereitung. VDI-Berichte 1110, VDI Verlag, Düsseldorf, 1994
- [4] Hums, E.; Joisten, M.; Müller, R.; Sigling, R.; Spielmann, H.: Innovative lines of SCR catalysis: NO_x reduction for stationary diesel engine exhaust gas and dioxin abatement for waste incineration facilities. Catalysis today, Bd. 27, 1996, Nr. 1/2
- [5] Frings, B.; Werner, K.: Katalytische Dioxin-Minderung. Umwelt-Special, März 1994
- [6] Groschwitz, R.; Sommer, E.; Joisten, M.: Katalysatoren zur Abscheidung von Dioxinen und Furanen in Rauchgasen. WLB Wasser, Luft und Boden, Nr. 5, 1998
- [7] Kuijvenhoven, L. J.; Kühn, W.; Müller, H.; Geurts, B.: Catalytic solvent abatement with the CSA process. Chemical Technologie Europe, Mai/Juni 1995
- [8] Fahlenkamp, H.; Züfle, H.: Verbrennung und Rauchgasreinigung - Technik für die Zukunft -. Entsorgungspraxis 7-8, 1996
- [9] Klose, M.; Fell, J.: Verfahren zur Rauchgasfeinreinigung. Umwelt Bd. 28, 1998, Nr. 4
- [10] Ruiz, J.; Bilbao, R.; Murillo, M. B.: Adsorption of different VOC onto soil minerals from gas phase. Environmental science and technologie. Bd. 32, 1998
- [11] Trumpf, R.; Christmann, A.; Hagenmaier, H.: Runter mit Dioxinausstoß. UmweltMagazin, Nr. 5, 1998
- [12] Laurenzis, A.; Heits, H.; Wübker, S.-M.; Heinze, U.; Friedrich, C.; Werner, U.: Continuous biological waste gas treatment in a stirred trickle-bed reactor with discontinuous removal of biomass. Biotechnology and bioengineering. Bd. 57, Nr. 4, 1998
- [13] Herzog, F.; Schulte M.: Abluftreinigung durch Kryokondensation. Umwelt, 1-2, 1998
- [14] Chisholm, P. N.; Rochelle, G. T.: Dry absorption of HCL and SO₂ with hydrated lime from humidified flue gas. Ind. Eng. Chem. Res., Bd. 38, 1999
- [15] Cooper, C. D.; Geiger C. L.; Clausen, A.; Martinez, A.: Using hydrogen peroxid to enhance the thermal destruction of dilute volatile organic compounds. For presentation at the 88th annual meeting and exhibition. San Antonio, Texas, Juni 1995
- [16] Sebold, M.: UV-Oxidation in der Gasphase - Verfahrensprinzip und Einsatzbereiche der UV-Oxidation zur Abreinigung kontaminierter Luft. Landesanstalt für Umweltschutz, Bericht 13/94
- [17] Franke, K.-P., Miessner, H., Rudolph, R.: Cleaning of air streams from organic pollutants by plasma-catalytic oxidation. Plasma Chemistry and Plasma Processing, Bd. 20, Nr. 3, 2000
- [18] Sjöberg, A.: Toluene removal from waste air by combined biological and non-thermal plasma techniques. Dissertation, ETH-Zürich, 1999

- [19] Horvath, M.; Bilitzky, L.; Hüttner, J.: Ozone. Elsevier Science Publishers, Amsterdam 1985
- [20] Gervasani, A.; Vezzoli, G.C.; Ragaini, V.: VOC removal by synergic effect of combustion catalyst and ozone. *Catalysis Today* 29, 1996, 449-455
- [21] Pate, C.T.; Atkinson, R.; Pitts, J.N.: The gas phase reaction of O₃ with a series of aromatic hydrocarbons. *Environmental science eng.*, 11 (1), 1976, 1-10
- [22] Ishikawa, Y.; Hauffe, K.: The catalytic oxidation of hydrocarbons in the presence of ozone. *Chemie-Ingenieur-Technik*, Bd. 46, Nr. 24, 1974, S. 1053
- [23] Leichsenring, St.: Katalytische Oxidation von adsorbierten organischen Spurenschadstoffen mit Reaktiven Sauerstoffspezies aus Ozon und Wasserstoffperoxid. Universität München, Dissertation 1995
- [24] Vogg, H.; Hunsinger, H., Stieglitz, L.: Contribution to solving the problem of dioxins generated during waste incineration, *Chem. Eng. Technol.* 13, 1990, 221-229
- [25] Falbe, J.; Regitz, M.: *Römpf Chemie Lexikon*. Goerg Thieme Verlag Stuttgart, New York 1991 (verschiedene Bände und Auflagen)
- [26] *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*. Verlag Chemie GmbH Weinheim,
- [27] Lücking, F.: Zum oxidativen Abbau organischer Wasserinhaltsstoffe mit Wasserstoffperoxid an Aktivkohle. Universität Halle-Wittenberg, Dissertation 1998
- [28] v.Wedel, W.: Vortrag für das Bildungswerk des Verein Deutscher Ingenieure, BW 798, 1-21
- [29] Kessler, Chr.: Entwicklung eines effizienten Lösungsverfahrens zur modellmäßigen Beschreibung der Ausbreitung und chemischen Umwandlung reaktiver Luftschadstoffe. Verlag Shaker, 1995
- [30] Kaa, J.: Die Relaxation von Schwingungs- und elektronischen Singulett-Zuständen von Sauerstoff. Dissertation, Universität Regensburg, 1993
- [31] Barnes, I.; Becker, K.H.: Bodennahes Ozon in der Troposphäre: Entstehungs- und Abbaumechanismen. BIA-Report 10/96, HVBG 1996
- [32] Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie: Sommersmog. Bonn, 1996 (verschiedene Bände und Jahrgänge)
- [33] Schurath, U.: Die Chemie des photochemischen Smogs. VDI-Berichte Nr. 270, VDI Verlag, Düsseldorf, 1977
- [34] Heuser, C.: Zur Ozonerzeugung in elektrischen Gasentladungen. Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1984
- [35] Kuperie, P.H.: The spectrum of molecular oxygen. *J. Phys. Chem.*, 1972, S. 423-534
- [36] Lawton, S.A.; Phelps, A.: Excitation of the $\beta 1\Sigma\gamma^+$ state of O₂ by low energy electrons. *J. Chem. Phys.* 69, 1978, S. 1055-1068
- [37] Koch, R.: Die Produktverteilung der Reaktionen von Triplett und Singulett Methylen sowie von O (³P)-Atomen mit Tetramethylethen, Benzol und Cumol in der Gasphase. Universität Göttingen, 1992
- [38] Becker, K.H.: Laboruntersuchungen der atmosphärischen Oxidation flüchtiger organischer Verbindungen (VOC) mittels Fourier-Transform-Absorptions-Spektroskopie. Abschlußbericht des Forschungsvorhabens FKZ 07EU 708/3, 1991

- [39] Hauptmann, S: Organische Chemie. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1991
- [40] Krüss, G.: Zeitschrift für Anorganische Chemie. Verlag von Leopold Voss, 1906
- [41] Jacobson, P.: Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Kommissionsverlag Friedländer & Sohn, 1908
- [42] Herstellerangaben: YTONG AG München
- [43] Naydenov, A.; Mehandjev D.: Complete oxidation of benzene on manganese dioxide by ozone. Applied Catalysis, Amsterdam, Bd. 97, 1993
- [44] Zlotopolsky, V.M., Volkova, T.Yu.; Slavikovskaya, T.E.: Oxidation of o-Xylene by ozone on a supported cobalt oxid catalyst. Khimichiskaya Promyshlennost, Vol. 25, No. 12, S. 620-621, 1993
- [45] Schwetlick, K.; Dunken, H.; Pretzschner, G.; Scherzer, K.; Tiller, H.-J.: Chemische Kinetik. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1985
- [46] Adler, R.: Verfahrenstechnische Berechnungsmethoden – Teil 5 Chemische Reaktoren. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1987
- [47] Budde, K.; Hertwig, K.; Köpsel, R.; Rückauf, H.; Thiele, R.; Turek, F.: Reaktionstechnik 1. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1984
- [48] Förstner, U.: Umweltschutztechnik-Eine Einführung. Springer Verlag, Berlin-New York, 1993
- [49] Cortabitarte, F.; Ortiz, M.I.; Irabien, A.: Flue gas desulphurization at low temperatures. Thermogravimetric characterizations of the reaction product. Thermochemica Acta, 1993, Band 207, S.255-264
- [50] Krammer, G.; Reissner, H.-K.; Staudinger, G.: Untersuchung der Rauchgasentschwefelung mit chlorhaltigem Kalziumssorbenz. Arbeitssitzung Fachausschuß „Gasreinigung“, Würzburg 5/2000
- [51] De Acetis, J.; Thodos, G.: Ind. Eng. Chem., Bd 52, 1960, S. 1003
- [52] Mersmann, A.: Stoffübertragung. Springer-Verlag Berlin, 1986
- [53] Vierte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über genehmigungsbedürftige Anlagen – 4.BImSchV) vom 24.07.1985, BGBl. I, S. 1586; Erweiterung des Anhangs zur 4.BImSchV, Ziffer 10.24 Spalte 2 vom 01.06.1993
- [54] Siebzehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über Verbrennungsanlagen für Abfälle und ähnlich brennbare Stoffe – 17.BImSchV) vom 23.11.1990, BGBl. I, S. 2542
- [55] Siebenundzwanzigste Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über Anlagen zur Feuerbestattung – 27.BImSchV) vom 19.03.1997, BGBl I, S. 545
- [56] Martin-Luther-Universität, Fachbereich Verfahrenstechnik, Institut für Umweltschutztechnik, Professur für Mechanische Verfahrenstechnik: Studie zum Stand der Technik der Krematorien im Bundesgebiet. (nicht veröffentlicht)

- [57] Sircar, R.; Tamm, U.; Säuberlich, R.: Reinigung von Dioxin/Furan belasteten Abgasströmen aus Einäscherungsanlagen mit Hilfe nichtthermischer Plasmen. Abschlußbericht zum Forschungsvorhaben FKZ 76213/48/96, Bibliothek LAU Sachsen-Anhalt, Oktober 1999
- [58] Vogg, H.; Hunsinger, H.: Forschungsbericht, KfK-Bericht 5000, 1992
- [59] Leichsenring, S.; Lenoir, D.; et al.: Maßnahmen zur Dioxinminderung an Müllverbrennungsanlagen, UWSF-Z. Umweltchem. Ökotox. 8/1996, 197-206
- [60] Mayer-Schwinning, G.; Knoche, R.; Schaub, G.: Abscheidung von Dioxinen, Furanen und Schwermetallen bei der thermischen Abfallverwertung, VDI-Berichte Nr. 1034, 1993, 107-122
- [61] Strömmer, J.: Krematorien-Umsetzung der 27.BImSchV, VDI-Seminar „BAT- und preisorientierte Dioxin-/Gesamtemissionsminimierungstechniken für den europäischen Markt“, München, 1998
- [62] List, M.; Heidenreich, R.; List, S.: Rauchgasreinigung bei kleineren Feuerungs- und Verbrennungsanlagen, 1.Rauchgaskolloquium der BTU Cottbus, 14.09-15.09.1998
- [63] Dioxinmeßprogramm Nordrhein-Westfalen 1996, Abschlußbericht, Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, 1996
- [64] Anlagenbezogenes Dioxinmeßprogramm in Sachsen-Anhalt 1993-1996, Ergebnisbericht, Landesamt für Umweltschutz Sachsen-Anhalt, 1996
- [65] Groschwitz, R.; Sommer, E.; et al.: Erprobung alternativer Rauchgasreinigungstechniken zur Emissionssenkung von Krematorien, Abschlußbericht zum Forschungsprojekt Nr. 05923 (Deutsche Bundesstiftung Umwelt), März 1995
- [67] Hantl, R.; Strömmer, J.: Umsetzung der 27.BImSchV in einem Krematorium, Entsorgungspraxis 5/1998, 54-58
- [66] List, M.; Hartig, P.; Thieme, S.: Abgasreinigung bei kleineren Feuerungs- und Verbrennungsanlagen, VDI-KUT-Jahrbuch, 1996/1997, 244-251, VDI-Verlag, Düsseldorf
- [68] Groschwitz, R.; Sommer, E.; Joisten, M.: Katalysatoren zur Abscheidung von Dioxinen und Furanen in Rauchgasen, Wasser, Luft und Boden 5, 1998, 52-55
- [69] Mührs, J.: Mobiles Krematorium im Einsatz, Friedhofskultur, 90. Jahrgang, 3/2000
- [70] Umweltbundesamt: Sachstand Dioxine, UBA-Berichte 5/1985, Erich-Schmidt-Verlag, Berlin
- [71] Koch, R.: Umweltchemikalien. Verlag Volk und Wissen Berlin, 1986
- [72] Vogg, H.; Stieglitz, L.: Thermal behaviour of PCDD/F in fly ash from municipal waste incinerators, Chemosphere 15, 1986, 1373-1378
- [73] Lenoir, D.; Fiedler, H.: Bildungswege für chlorierte Dibenzop-dioxine und -furane bei der Abfallverbrennung, UWSF-Z. Umweltchem. Ökotox. 3, 1992, 157-163
- [74] Dickson, L.; Lenoir, D.; Hutzinger, O.: Surface-catalyzed formation of chlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans during incinerations, Chemosphere 19, 1989, 277-282

- [75] Vogg, H.; Mertz, A.; Stieglitz, L.; Albert, F.; Blattner, G.: Zur Rolle des Elektrofilters bei der Dioxinbildung in Abfallverbrennungsanlagen, Abfallwirtschaftsjournal 2/1990, Nr. 9
- [76] Rordorf, B: Vapor pressure measurements on halogenated PCDD/F. Chemosphere 1990, Band 20, S. 1603-1606, 1990
- [77] Stütze, R.: Niedertemperaturbehandlung von Filterstäuben zur Verringerung des Austrages von PCDD/F aus Abfallverbrennungsanlagen. Dissertation, VDI Verlag, Düsseldorf 1996
- [78] LAI-Schriftenreihe: Erarbeitung von Anforderungen zur Emissionsbegrenzung von Dioxinen und Furanen, Erich Schmidt Verlag, Band 9, 1994
- [79] Horch, K.; Schetter, G.; Fahlenkamp, H.: Dioxinminderung für Abfallverbrennungsanlagen, Entsorgungspraxis 5, 1991, 235-243
- [80] Raible, L.; Vogg, H.: Dioxine und Furane im Abgasweg von Müllverbrennungsanlagen, Abfall-J. 3, 1996, 46-52
- [81] Addink, R.; Paulus, R.; Olie, K.: Unterdrückung der Bildung von PCDD und PCDF, Abfallwirtschafts-J. 7, 1995, 313-316
- [82] Mayer-Schwinning, G.; Herden, H.; Bräuer, H.: Zeolithe zur Dioxin/Furan- und Schwermetallabscheidung, Staub-Reinh. d. Luft 55, 1995, 183-188
- [83] Bundesverbandes Sargindustrie e.V.: Anforderungen an Särge aus Vollholz. Informationsschrift der Fachgemeinschaft „Särge aus Vollholz“ Bonn, 1995
- [84] Bundesverbandes Sargindustrie e.V.: Anforderungen an Bestattungswäsche, Informationsschrift der Fachgemeinschaft „Bestattungswäsche“, Bonn, 1993
- [85] v. Lauvenberg, S.: Das VDBI-Fachzeichen steht für umweltfreundliche Bestattungswäsche. Das Bestattungsgewerbe 10/1997, S. 587
- [86] Vogg, H.: Abfallverbrennung-ein Zugpferd für die Erforschung polychlorierter Dioxine/Furane und deren Minderung in der Umwelt, Jahrbuch 1995, GVC-VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1995, 13-31
- [87] Europäische Norm EN 1948-1: Bestimmung der Massenkonzentration von PCDD/PCDF, 1996
- [88] Firmenschrift Fa. Gothe, Bochum
- [89] VDI-Richtlinie 2066, Bl.1: Messen von Partikeln, Staubmessungen in strömenden Gasen; Gravimetrische Bestimmung der Staubbelastung
- [90] VDI-Richtlinie 3499, Bl.3: Messen von polychlorierten Dibenzop-dioxinen und Dibenzofuranen an industriellen Anlagen; Kondensationsmethode – Gekühltes Absaugrohr
- [91] Ballschmitter, K.; Bacher, R.: Dioxine. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1996
- [92] Dioxine. VDI Berichte Nr. 1298, VDI Verlag, Düsseldorf, 1996
- [93] Prüfbericht der GfA Gesellschaft für Umweltanalytik mbH Wittenberg. 1998
- [94] Düsterhöft, L.: PCDD/F-Untersuchungen zum Abbau mit Ozon und ultravioletten Licht unter dem Aspekt der praktischen Anwendbarkeit. Tübingen, Dissertation 1994

AnhangInhaltsverzeichnis

	Seitenbezug
Tabelle Anh. 1 Temperatureinfluß auf den Ozonzerfall in Abhängigkeit vom Reaktorvolumen	33
Tabelle Anh. 2 Geschwindigkeitskonstanten des thermischen Ozonzerfalls	34
Tabelle Anh. 3 Stoffänderungsgeschwindigkeiten von Ozon in Abhängigkeit von der Temperatur	34
Tabelle Anh. 4 Zusammenhang zwischen dem Schadstoffabbau, der CO _x -Ausbeute und des Oxidationsmittelumsatzes in Abhängigkeit von der Temperatur und der Verweilzeit	35
Tabelle Anh. 5 Ozonzerfall in Abhängigkeit von der Eingangskonzentration c^0_{Ozon}	37
Tabelle Anh. 6 Geschwindigkeitskonstanten des Ozonzerfalls für unterschiedliche Ozon-Eingangskonzentrationen	38
Tabelle Anh. 7 Toluolumsätze bei verschiedenen Eingangskonzentrationen	38
Tabelle Anh. 8 Ausbeute an CO/CO ₂ bei verschiedenen Eingangskonzentrationen von Toluol	38
Tabelle Anh. 9 Ausbeute an CO _x für die experimentell bestimmte Reduktion von Toluol	40
Tabelle Anh. 10 Toluolumsätze in Abhängigkeit von der Korngrößenfraktion der Schüttung (Absolyt®)	42
Tabelle Anh. 11 PCDD/F-Analysenergebnisse der Feststoffproben der unterschiedlichen Reaktorzonen von Reaktor I (ohne Ozon)	73
Tabelle Anh. 12 PCDD/F-Analysenergebnisse der Feststoffproben der unterschiedlichen Reaktorzonen von Reaktor II (mit Ozon)	73
Tabelle Anh. 13 Vergleich der PCDD/F-Beladungen der Parallelreaktoren mit und ohne Ozoneinspeisung	74
Tabelle Anh. 14 Vergleich der PCDD/F-Beladungen der Parallelreaktoren mit und ohne Ozoneinspeisung bei vorgeschalteter Entstaubung	79
Tabelle Anh. 15 PCDD/F-Beladungen des abgeschiedenen Filterstaubes	79
Tabelle Anh. 16 Minderung von PCDD/F ohne Ozoneinspeisung (Krematorium Halle/S.-Ofenlinie 3)	81
Tabelle Anh. 17 Minderung von PCDD/F mit Ozoneinspeisung (Krematorium Halle/S.-Ofenlinie 3)	81
Tabelle Anh. 18 Überprüfung der Desorption von Dioxinen und Furanen	84
Tabelle Anh. 19 Regeneration PCDD/F-haltiger Schüttmaterialien bei unterschiedliche Behandlungsdauer	86

Anhang

Tabelle Anh. 1 Temperatureinfluß auf den Ozonzerfall in Abhängigkeit vom Reaktorvolumen

Abgasvolumenstrom: $\dot{V} = 400$ l/h; Schüttung: Absolyt[®] (Fa. YTONG)

T [°C]	20	45	60	75	90	105	120	135	150
V_R [ml]	c_{Ozon} [g/m ³]								
0	1	1	1	1	1	1	1	1	1
75	1	1	0,97	0,86	0,77	0,69	0,64	0,60	0,58
300	0,96	0,83	0,67	0,45	0,13	0,09	0,06	0,04	0,02
530	0,89	0,65	0,42	0,15	0	0	0	0	0
750	0,84	0,55	0,27	0,06	0	0	0	0	0
820	0,81	0,50	0,15	0,03	0	0	0	0	0

Tabelle Anh. 2 Geschwindigkeitskonstanten des thermischen Ozonzerfalls

 $c_{\text{Ozon}}^0 = 1$ g/m³; Abgasvolumenstrom: $\dot{V} = 400$ l/h; Schüttung: Absolyt[®] (Fa. YTONG)

Temperatur [°C]	Geschwindigkeitskonstanten k_K [(mol kg _K ⁻¹) ^{0,1} s ⁻¹]
45	$k_{K,\text{Ozon}, (45^\circ\text{C})} = 1,57 * 10^{-4}$
75	$k_{K,\text{Ozon}, (75^\circ\text{C})} = 3,54 * 10^{-4}$
150	$k_{K\text{Ozon}, (150^\circ\text{C})} = 1,78 * 10^{-3}$

Tabelle Anh. 3 Stoffänderungsgeschwindigkeiten von Ozon in Abhängigkeit von der Temperatur

 $c_{\text{Ozon}}^0 = 1$ g/m³; Abgasvolumenstrom: $\dot{V} = 400$ l/h; Schüttung: Absolyt[®] (Fa. YTONG)

Temperatur [°C]	Stoffänderungsgeschwindigkeiten $r_{K,i}$ [mol kg _K ⁻¹ s ⁻¹]
45	$r_{K,\text{Ozon}, (45^\circ\text{C})} = -8,45 * 10^{-10}$
75	$r_{K,\text{Ozon}, (75^\circ\text{C})} = -1,91 * 10^{-9}$
150	$r_{K,\text{Ozon}, (150^\circ\text{C})} = -9,61 * 10^{-9}$

Tabelle Anh. 4 Zusammenhang zwischen dem Schadstoffabbau, der CO_x-Ausbeute und des Oxidationsmittelumsatzes in Abhängigkeit von der Temperatur und der Verweilzeit

Abgasvolumenstrom: $\dot{V} = 400 \text{ l/h}$; Schüttung: Absolyt[®] (Fa. YTONG); $c_{\text{Toluol}}^0 = 150 \text{ ppmv}$; $c_{\text{Ozon}}^0 = 1 \text{ g/m}^3$

V _R	75 ml				300 ml				530 ml			
T [°C]	u _{ozon} [-]	u _{Tol} [-]	A _{CO2} [-]	A _{CO} [-]	u _{ozon} [-]	u _{Tol} [-]	A _{CO2} [-]	A _{CO} [-]	u _{ozon} [-]	u _{Tol} [-]	A _{CO2} [-]	A _{CO} [-]
60	0,08	0,19	0,01	0	0,66	0,37	0,09	0,03	1	0,52	0,13	0,04
90	0,10	0,20	0,01	0,01	0,84	0,38	0,15	0,06	1	0,38	0,15	0,06
150	0,26	0,21	0,04	0,02	1	0,35	0,21	0,07	1	0,35	0,21	0,07
210	0,59	0,23	0,09	0,04	1	0,32	0,22	0,08	1	0,32	0,22	0,08

Tabelle Anh. 5 Ozonzerfall in Abhängigkeit von der Eingangskonzentration c_{Ozon}^0

Abgasvolumenstrom: $\dot{V} = 400 \text{ l/h}$; T = 150 °C; Schüttung: Absolyt[®] (Fa. YTONG)

V _R [ml]	c _{ozon} [g/m ³]			
0	0,40	0,60	1,00	1,50
75	0,25	0,35	0,58	0,90
300	0	0	0,02	0,09
530	0	0	0	0

Tabelle Anh. 6 Geschwindigkeitskonstanten des Ozonzerfalls für unterschiedliche Ozoneingangskonzentrationen

Abgasvolumenstrom: $\dot{V} = 400 \text{ l/h}$; T = 150 °C; Schüttung: Absolyt[®] (Fa. YTONG)

Ozonkonzentration c^0 [g/m ³]	Geschwindigkeitskonstanten [(mol kg _K ⁻¹) ^{0,1} s ⁻¹]
$c^0 = 0,4$	$k_{K, \text{Ozon-0,4}} = 1,511 * 10^{-3}$
$c^0 = 0,6$	$k_{K, \text{Ozon-0,6}} = 1,734 * 10^{-3}$
$c^0 = 1,0$	$k_{K, \text{Ozon-1,0}} = 1,781 * 10^{-3}$
$c^0 = 1,5$	$k_{K, \text{Ozon-1,5}} = 1,949 * 10^{-3}$

Tabelle Anh. 7 Toluolumsätze bei verschiedenen Eingangskonzentrationen

Abgasvolumenstrom: $\dot{V} = 400$ l/h; $T = 150$ °C; Schüttung: Absolyt[®] (Fa. YTONG)

V_R [ml]	u_{Toluol} ($c_{\text{Toluol}}^0 = 20$ ppmv; $c_{\text{Ozon}}^0 = 1$ g/m ³)	u_{Toluol} ($c_{\text{Toluol}}^0 = 50$ ppmv; $c_{\text{Ozon}}^0 = 1,5$ g/m ³)	u_{Toluol} ($c_{\text{Toluol}}^0 = 80$ ppmv; $c_{\text{Ozon}}^0 = 2$ g/m ³)
0	0	0	0
75	0,76	0,68	0,61
300	1	1	0,96
530	1	1	1

Tabelle Anh. 8 Ausbeute an CO/CO₂ bei verschiedenen Eingangskonzentrationen von ToluolAbgasvolumenstrom: $\dot{V} = 400$ l/h; $T = 150$ °C; Schüttung: Absolyt[®] (Fa. YTONG)

V_R [ml]	A_{CO} [-] ($c_{\text{Tol}}^0 = 20$ ppmv)	A_{CO_2} [-] ($c_{\text{Tol}}^0 = 20$ ppmv)	A_{CO} [-] ($c_{\text{Tol}}^0 = 50$ ppmv)	A_{CO_2} [-] ($c_{\text{Tol}}^0 = 50$ ppmv)	A_{CO} [-] ($c_{\text{Tol}}^0 = 80$ ppmv)	A_{CO_2} [-] ($c_{\text{Tol}}^0 = 80$ ppmv)
75	0,08	0,27	0,07	0,19	0,06	0,10
300	0,12	0,55	0,11	0,44	0,10	0,38
530	0,13	0,57	0,12	0,53	0,12	0,52

Tabelle Anh. 9 Ausbeute an CO, CO₂ und CO_x für die experimentell bestimmte Reduktion von ToluolAbgasvolumenstrom: $\dot{V} = 400$ l/h; $T = 150$ °C; Schüttung: Absolyt[®] (Fa. YTONG); $c_{\text{Ozon}}^0 = 1$ g/m³

V_R [ml]	u_{Ozon} [-]	u_{Toluol} [-]	A_{CO} [-]	A_{CO_2} [-]	A_{CO_x} [-]
75	0,42	0,76	0,08	0,27	0,35
300	0,98	1	0,12	0,55	0,67
530	1	1	0,13	0,57	0,70
750	1	1	0,13	0,57	0,70
820	1	1	0,13	0,57	0,70

Tabelle Anh. 10 Toluolumsätze in Abhängigkeit von der Korngrößenfraktion der Schüttung (Absolyt[®])Abgasvolumenstrom: $\dot{V} = 400$ l/h; $T = 150$ °C; $c_{\text{Toluol}}^0 = 150$ ppmv; $c_{\text{Ozon}}^0 = 1,0$ g/m³

V_R [ml]	u_{Toluol} unfraktioniert	u_{Toluol} Fraktion 8-10 mm	u_{Toluol} Fraktion 6,3-8 mm	u_{Toluol} Fraktion 5-6,3 mm	u_{Toluol} Fraktion 4-5 mm
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
75	0,32	0,30	0,26	0,30	0,35
300	0,51	0,47	0,45	0,51	0,47
530	0,51	0,48	0,47	0,51	0,47

Tabelle Anh. 11 PCDD/F-Analysenergebnisse der Feststoffproben der unterschiedlichen Reaktorzonen von Reaktor I (ohne Ozon); (Analysendurchführung: GFA mbH Wittenberg)
Schüttung: Absolyt® (Fa. YTONG)

Feststoff	Beladung [ng/kg TS] (Zone 1 Reaktor I - ohne Ozon)	Beladung [ng/kg TS] (Zone 2 Reaktor I - ohne Ozon)	Beladung [ng/kg TS] (Zone 3 Reaktor I - ohne Ozon)
Summe-TeCDF	2130	734	222
Summe-PeCDF	1000	260	75,6
Summe-HxCDF	444	56,5	13,9
Summe-HpCDF	84	8,36	6,15
OCDF	20,7	5,03	8,26
Summe Te- bis OCDF	3690	1060	126
2378-TeCDF	48,4	14,1	6,51
12378-/12348-PeCDF	53,5	12,5	4,96
23478-PeCDF	61,2	13	5,83
123478-/123479-HxCDF	48,4	8,12	3,62
123678-HxCDF	46,6	7,18	2,94
123789-HxCDF	5,99	< 1,72	< 2,47
234678-HxCDF	39,6	6,6	5,3
1234678-HpCDF	55,9	5,95	4,36
1234789-HpCDF	10,7	2,14	< 2,33
Summe-TeCDD	436	191	58,4
Summe-PeCDD	328	79,5	30,9
Summe-HxCDD	298	46,5	15,2
Summe-HpCDD	112	13,2	5,23
OCDD	39	15,1	14,2
Summe Te- bis OCDD	1210	345	124
2378-TeCDD	20,2	5,41	2,62
12378-PeCDD	29,6	8,61	3,68
123478-HxCDD	19,8	< 5,41	< 4,37
123678-HxCDD	30,2	< 8,89	< 7,94
123789-HxCDD	16,8	< 4,69	< 3,73
1234678-HpCDD	58,2	6,77	5,23
Summe Te- bis OCDF/D	4900	1410	449
TE BGA	105	25,5	9,83
TE NATO/CCMS (entspricht I-TEQ)	95,6	20,6	9,58
Summe 17 PCDF/D	615	110	67,5

Tabelle Anh. 12 PCDD/F-Analysenergebnisse der Feststoffproben der unterschiedlichen Reaktorzonen von Reaktor II (mit Ozon); (Analysendurchführung: GFA mbH Wittenberg)

Schüttung: Absolyt® (Fa. YTONG)

Feststoff	Beladung [ng/kg TS] (Zone 1 Reaktor II - mit Ozon)	Beladung [ng/kg TS] (Zone 2 Reaktor II - mit Ozon)	Beladung [ng/kg TS] (Zone 3 Reaktor II - mit Ozon)
Summe-TeCDF	92,9	17	1,54
Summe-PeCDF	54,2	18,8	12,5
Summe-HxCDF	31,1	0	0
Summe-HpCDF	28	2,09	3,98
OCDF	23,3	5,61	6,3
Summe Te- bis OCDF	229	43,6	24,4
2378-TeCDF	7,45	2,49	1,54
12378-/12348-PeCDF	5,82	2,22	1,41
23478-PeCDF	3,82	< 0,975	< 0,716
123478-/123479-HxCDF	6,88	< 1,58	< 2,21
123678-HxCDF	4,36	< 1,43	< 0,9
123789-HxCDF	< 2,8	< 1,5	< 1,54
234678-HxCDF	5,05	< 2,35	< 1,82
1234678-HpCDF	19,6	2,09	3,21
1234789-HpCDF	< 4,23	< 1,78	< 1,32
Summe-TeCDD	9,66	0	0
Summe-PeCDD	5,35	0	0
Summe-HxCDD	9,13	0	0
Summe-HpCDD	28,4	0	2
OCDD	32	15,3	< 8,98
Summe Te- bis OCDD	84,5	15,3	2
2378-TeCDD	< 1,96	< 1,26	< 1,2
12378-PeCDD	< 3,29	< 3,17	< 3,07
123478-HxCDD	< 4,2	< 4,45	< 6,47
123678-HxCDD	< 5	< 4,6	< 6,42
123789-HxCDD	< 5,28	< 5,26	< 5,3
1234678-HpCDD	14,9	< 2,07	2
Summe Te- bis OCDF/D	314	58,9	26,4
TE BGA	5,45	0,824	0,465
TE NATO/CCMS (entspricht I-TEQ)	4,98	0,402	0,283
Summe 17 PCDF/D	123	27,7	14,5

Tabelle Anh. 13 Vergleich der PCDD/F-Beladungen der Parallelreaktoren mit und ohne Ozoneinspeisung;
 (Analysendurchführung: GFA mbH Wittenberg)
 Schüttung: Absolyt® (Fa. YTONG)

Feststoff	Beladung [ng/kg TS] (Zone 1 Reaktor I - ohne Ozon)	Beladung [ng/kg TS] (Zone 1 Reaktor II- mit Ozon)
Summe-TeCDF	2130	92,9
Summe-PeCDF	1000	54,2
Summe-HxCDF	444	31,1
Summe-HpCDF	84	28
OCDF	20,7	23,3
Summe Te- bis OCDF	3690	229
2378-TeCDF	48,4	7,45
12378-/12348-PeCDF	53,5	5,82
23478-PeCDF	61,2	3,82
123478-/123479-HxCDF	48,4	6,88
123678-HxCDF	46,6	4,36
123789-HxCDF	5,99	< 2,8
234678-HxCDF	39,6	5,05
1234678-HpCDF	55,9	19,6
1234789-HpCDF	10,7	< 4,23
Summe-TeCDD	436	9,66
Summe-PeCDD	328	5,35
Summe-HxCDD	298	9,13
Summe-HpCDD	112	28,4
OCDD	39	32
Summe Te- bis OCDD	1210	84,5
2378-TeCDD	20,2	< 1,96
12378-PeCDD	29,6	< 3,29
123478-HxCDD	19,8	< 4,2
123678-HxCDD	30,2	< 5
123789-HxCDD	16,8	< 5,28
1234678-HpCDD	58,2	14,9
Summe Te- bis OCDF/D	4900	314
TE BGA	105	5,45
TE NATO/CCMS (entspricht I-TEQ)	95,6	4,98
Summe 17 PCDF/D	615	123

Tabelle Anh. 14 Vergleich der PCDD/F-Beladungen der Parallelreaktoren mit und ohne Ozoneinspeisung bei vorgeschalteter Entstaubung; (Analysendurchführung: GFA mbH Wittenberg)
Schüttung: Absolyt® (Fa. YTONG)

Feststoff	Beladung [ng/kg TS] (Zone 1 Reaktor I - ohne Ozon)	Beladung [ng/kg TS] (Zone 1 Reaktor II- mit Ozon)
Summe-TeCDF	635	731
Summe-PeCDF	209	280
Summe-HxCDF	36,6	47,8
Summe-HpCDF	8,24	14,4
OCDF	11	14,6
Summe Te- bis OCDF	900	1090
2378-TeCDF	18,7	17,6
12378-/12348-PeCDF	16,2	20,3
23478-PeCDF	12,6	11,4
123478-/123479-HxCDF	4,86	6,09
123678-HxCDF	4,17	5,61
123789-HxCDF	1,27	1,13
234678-HxCDF	5,07	5,75
1234678-HpCDF	8,24	11,3
1234789-HpCDF	4,02	1,96
Summe-TeCDD	185	15,2
Summe-PeCDD	78,9	4,96
Summe-HxCDD	15,1	5,99
Summe-HpCDD	13,3	11,1
OCDD	12,1	11,9
Summe Te- bis OCDD	292	49,1
2378-TeCDD	5,43	1,36
12378-PeCDD	8,01	2,2
123478-HxCDD	3,49	3,4
123678-HxCDD	3,29	3,6
123789-HxCDD	3,7	3,58
1234678-HpCDD	6,97	5,15
Summe Te- bis OCDF/D	1190	1140
TE BGA	23,4	17,1
TE NATO/CCMS (entspricht I-TEQ)	20	10,4
Summe 17 PCDF/D	101	110

Tabelle Anh. 15 PCDD/F-Beladungen des abgeschiedenen Filterstaubes (Analysendurchführung: GFA mbH Wittenberg)

Filterstaub	Beladung [ng/kg TS]
Summe-TeCDF	61000
Summe-PeCDF	36300
Summe-HxCDF	27200
Summe-HpCDF	10800
OCDF	1560
Summe Te- bis OCDF	137000
2378-TeCDF	2160
12378-/12348-PeCDF	3780
23478-PeCDF	5310
123478-/123479-HxCDF	3290
123678-HxCDF	3580
123789-HxCDF	480
234678-HxCDF	3780
1234678-HpCDF	6740
1234789-HpCDF	1490
Summe-TeCDD	20600
Summe-PeCDD	20300
Summe-HxCDD	29000
Summe-HpCDD	10800
OCDD	2950
Summe Te- bis OCDD	83600
2378-TeCDD	792
12378-PeCDD	2200
123478-HxCDD	1560
123678-HxCDD	3050
123789-HxCDD	2130
1234678-HpCDD	5740
Summe Te- bis OCDF/D	221000
TE BGA	5700
TE NATO/CCMS (entspricht I-TEQ)	6890
Summe 17 PCDF/D	50600

Tabelle Anh. 16 Minderung von PCDD/F ohne Ozoneinspeisung (Krematorium Halle/S.-Ofenlinie 3);
 (Analysendurchführung: GFA mbH Wittenberg)
 Schüttung: Absolyt® (Fa. YTONG)

Emissionsprobe	Probe vor Sorptions- filter [pg/m ³]	Probe nach Sorptions- filter [pg/m ³]
Summe-TeCDF	3520	349
Summe-PeCDF	742	159
Summe-HxCDF	145	53,5
Summe-HpCDF	44,8	23,9
OCDF	21,6	10,6
Summe Te- bis OCDF	4470	596
2378-TeCDF	39,9	10,7
12378-/12348-PeCDF	41	11,7
23478-PeCDF	34,2	8,69
123478-/123479-HxCDF	18,3	11,6
123678-HxCDF	18,3	5,76
123789-HxCDF	2,14	1,85
234678-HxCDF	14,1	4,69
1234678-HpCDF	31,2	14
1234789-HpCDF	8,16	4,67
Summe-TeCDD	346	44,8
Summe-PeCDD	166	25,4
Summe-HxCDD	113	12,3
Summe-HpCDD	61	14,2
OCDD	33,3	25,7
Summe Te- bis OCDD	719	122
2378-TeCDD	14,6	3,52
12378-PeCDD	16,2	4,88
123478-HxCDD	9,15	2,79
123678-HxCDD	11,1	4,85
123789-HxCDD	9,16	3,21
1234678-HpCDD	34	7,57
Summe Te- bis OCDF/D	5190	719
TE BGA	84,7	15,5
TE NATO/CCMS (entspricht I-TEQ)	54,8	14,5
Summe 17 PCDF/D	357	124

Tabelle Anh. 17 Minderung von PCDD/F mit Ozoneinspeisung (Krematorium Halle/S.-Ofenlinie 3);
 (Analysendurchführung: GFA mbH Wittenberg)
 Schüttung: Absolyt® (Fa. YTONG)

Emissionsprobe	Probe vor Sorptions- filter [pg/m ³]	Probe nach Sorptions- filter [pg/m ³]
Summe-TeCDF	458	176
Summe-PeCDF	236	72,2
Summe-HxCDF	120	56,1
Summe-HpCDF	36,7	12,5
OCDF	14,2	11,3
Summe Te- bis OCDF	864	317
2378-TeCDF	10,3	5,87
12378-/12348-PeCDF	15,7	6,23
23478-PeCDF	18	6,39
123478-/123479-HxCDF	14,5	5,21
123678-HxCDF	15,5	3,66
123789-HxCDF	3,19	0,82
234678-HxCDF	12,5	5,33
1234678-HpCDF	22,5	8,67
1234789-HpCDF	5,54	3,58
Summe-TeCDD	127	90,7
Summe-PeCDD	86,4	10,5
Summe-HxCDD	111	8,31
Summe-HpCDD	49,3	16,6
OCDD	84,1	52,2
Summe Te- bis OCDD	458	180
2378-TeCDD	5,56	2,37
12378-PeCDD	8,92	2,48
123478-HxCDD	12	1,84
123678-HxCDD	12,3	4,18
123789-HxCDD	5,62	1,81
1234678-HpCDD	25,2	8,25
Summe Te- bis OCDF/D	1320	497
TE BGA	28,9	9,88
TE NATO/CCMS (entspricht I-TEQ)	28,8	9,34
Summe 17 PCDF/D	283	107

Tabelle Anh. 18 Überprüfung der Desorption von Dioxinen und Furanen (Analysendurchführung: GFA mbH Wittenberg)

Adsorptionsmittel: XAD-2-Harz

Feststoff	Beladung [pg/kg TS]
Summe-TeCDF	230
Summe-PeCDF	97,2
Summe-HxCDF	0
Summe-HpCDF	0
OCDF	< 45,9
Summe Te- bis OCDF	327
2378-TeCDF	43,7
12378-/12348-PeCDF	8,78
23478-PeCDF	< 9,11
123478-/123479-HxCDF	< 5,8
123678-HxCDF	< 5,08
123789-HxCDF	< 3,78
234678-HxCDF	< 8,21
1234678-HpCDF	< 9,86
1234789-HpCDF	< 17,9
Summe-TeCDD	208
Summe-PeCDD	0
Summe-HxCDD	0
Summe-HpCDD	0
OCDD	< 26,4
Summe Te- bis OCDD	208
2378-TeCDD	< 4,55
12378-PeCDD	< 20,2
123478-HxCDD	< 27,4
123678-HxCDD	< 33,3
123789-HxCDD	< 22,4
1234678-HpCDD	< 37,9
Summe Te- bis OCDF/D	535
TE BGA	10,1
TE NATO/CCMS (entspricht I-TEQ)	4,81
Summe 17 PCDF/D	52,5

Tabelle Anh. 19 Regeneration PCDD/F-haltiger Schütttschichtmaterialien bei unterschiedlicher Behandlungsdauer (Analysendurchführung: GFA mbH Wittenberg)

Schüttung: Absolyt® (Fa. YTONG); $c_{\text{Ozon}}^0 = 10 \text{ g/m}^3$; Volumenstrom: $\dot{V} = 70 \text{ l/h}$; $T = 22\text{-}24 \text{ }^\circ\text{C}$

Feststoff	Beladung [ng/kg TS] (ohne Ozon)	Beladung [ng/kg TS] (Ozonbegasungszeit 5h)	Beladung [ng/kg TS] (Ozonbegasungszeit 1,25h)
Summe-TeCDF	18100	1020	1300
Summe-PeCDF	10900	1230	1720
Summe-HxCDF	6300	1960	2290
Summe-HpCDF	2030	1150	2190
OCDF	961	1260	908
Summe Te- bis OCDF	38300	6620	8410
2378-TeCDF	642	44,2	59,4
12378-/12348-PeCDF	940	88,4	127
23478-PeCDF	802	89	126
123478-/123479-HxCDF	845	298	377
123678-HxCDF	734	140	185
123789-HxCDF	108	39,1	31,9
234678-HxCDF	510	136	160
1234678-HpCDF	1330	844	1300
1234789-HpCDF	409	234	267
Summe-TeCDD	25400	422	419
Summe-PeCDD	16600	484	714
Summe-HxCDD	15700	849	1200
Summe-HpCDD	7170	536	715
OCDD	2470	234	392
Summe Te- bis OCDD	67400	2530	3440
2378-TeCDD	401	22,4	10,9
12378-PeCDD	1120	42,2	54
123478-HxCDD	1130	55,6	69,8
123678-HxCDD	1470	89	124
123789-HxCDD	863	42,7	65,3
1234678-HpCDD	4190	309	431
Summe Te- bis OCDF/D	106000	9140	11800
TE BGA	2220	193	234
TE NATO/CCMS (entspricht I-TEQ)	2100	192	236
Summe 17 PCDF/D	18900	3970	4680

Lebenslauf

Vor- und Familienname: Jürgen Ulf Tamm
Geburtstag: 05. Mai 1971
Geburtsort: Schkeuditz
Familienstand: Ledig
Kinder: Freya-Charlott Woydt
Bela Vincent Woydt
Wohnort: 06184 Röglitz

Ausbildung

09/1977 – 07/1987 Polytechnische Oberschule in Schkeuditz
09/1987 – 07/1990 Ausbildung zum Maschinenbauer mit Abitur
09/1990 – 08/1991 Zivildienst im Fachkrankenhaus Altscherbitz
10/1991 – 04/1992 Studium der Verfahrenstechnik an der TH Merseburg
04/1992 – 07/1996 Studium der Verfahrenstechnik an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Abschluß: Dipl.-Ing.

Wissenschaftlicher Werdegang

08/1996 – 01/1999 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Umweltschutztechnik der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
- Entwicklung von Emissionsmeßtechnik
- Untersuchungen zum Abbau von organischen Schadstoffen in Abgasen
04/1999 – 03/2001 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Mechanische Verfahrenstechnik der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
- Untersuchungen zum Abbau von organischen Schadstoffen in Abgasen
04/2001 – 06/2002 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Informatik und Angewandte Naturwissenschaften der Fachhochschule Merseburg
- Untersuchungen zu den Grundlagen der Plasmachemie in der Abluftreinigung