

Lehrstuhl für Ökologische Chemie und Umweltanalytik
der Technischen Universität München

Einfluss von Betriebsbedingungen von Holzverbrennungs- und Müllverbrennungsanlagen auf die chemische Signatur organischer Schadstoffe in den Rauchgasen

Katja Neuer-Etscheidt

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr.-Ing. R. Meyer-Pittroff
Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr.rer.nat., Dr.h.c.(RO) A. Kettrup
2. Univ.-Prof. Dr.rer.nat., Dr.agr. habil., Dr.h.c.
(Zonguldak Univ./Türkei) H. Parlar
3. Univ.-Prof. Dr.rer.nat. R. Zimmermann,
Universität Augsburg

Die Dissertation wurde am 07.03.2006 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt am 12.06.2006 angenommen.

INHALTSANGABE

VERZEICHNIS DER TABELLEN	7
DANKSAGUNG	27
ZUSAMMENFASSUNG	24
1 EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG	28
2 SUBSTANZKLASSEN UND SCHADSTOFFBILDUNG	31
2.1 SUBSTANZKLASSEN	31
2.2 EIGENSCHAFTEN DER UNTERSUCHTEN SUBSTANZKLASSEN	35
2.2.1 <i>Polychlorierte Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane (PCDD/F)</i>	35
2.2.2 <i>Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoff (PAK)</i>	38
2.2.3 <i>Polychlorierte Benzole (PCBz) und polychlorierte –Phenole (PCPh)</i> ...	40
2.3 BILDUNGSMECHANISMEN DER UNTERSUCHTEN SUBSTANZKLASSEN	42
2.3.1 <i>Bildung der polychlorierten Dibenzo-p-dioxine/Dibenzofurane (PCDD/F)</i>	43
2.3.2 <i>Bildung der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK)</i> ..	49
2.3.3 <i>Bildung der polychlorierten Benzole (PCBz) und polychlorierten Phenole (PCPh)</i>	51
2.4 PCDD/F-LEITPARAMETER- EIN VERGLEICH VERSCHIEDENER ANSÄTZE	52
2.4.1 <i>Allgemeines</i>	53
2.4.2 <i>Diskussion nach Substanzen</i>	56
2.4.3 <i>Einfluss von Kohlenmonoxid (CO)</i>	59
2.4.4 <i>Einfluss von Chlor im Brennstoff und HCl im Rauchgas</i>	60
2.4.5 <i>Summenparameter</i>	62
2.4.6 <i>PCBz und PCPh</i>	63
2.4.7 <i>PCDD/PCDF Kongenere</i>	65
2.4.8 <i>Andere Komponenten</i>	65
2.4.9 <i>Multiparametrische Ansätze</i>	66
2.4.10 <i>Zusammenfassung</i>	67
3 METHODEN UND KONZEPTE.....	68
3.1 UNTERSUCHTE ANLAGEN	68

3.1.1	<i>Hausmüllverbrennungsanlage 1</i>	69
3.1.2	<i>Hausmüllverbrennungsanlage 2</i>	70
3.1.3	<i>Hausmüllverbrennungsanlage (MVA) 3</i>	71
3.1.4	<i>Pilotverbrennungsanlage</i>	73
3.1.5	<i>Chargenrost-Versuchsanlage (CRV)</i>	73
3.1.6	<i>Kleinfeuerungsanlage (KF) zur Holzverbrennung</i>	76
3.1.7	<i>Probenumfang</i>	78
3.2	PROBENAHRME UND ANALYTIK.....	79
3.2.1	<i>Probenahmetechnik</i>	79
3.2.2	<i>Aufreinigung und Analytik</i>	87
3.2.3	<i>Qualitätskontrolle</i>	93
4	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	96
4.1	VARIATIONSBREITE UND EINFLUSS VON BETRIEBSBEDINGUNGEN	96
4.1.1	<i>Variationsbreite der PCDD/F, PAK, PCBz und PCPh im Rohgas von Hausmüllverbrennungsanlagen</i>	97
4.1.2	<i>Variationsbreite der PCDD/F für Feststoffe von Hausmüllverbrennungsanlagen</i>	101
4.1.3	<i>Einfluss von Betriebsbedingungen auf die Bildung der PCDD/F in der Gasphase und den Filteraschen</i>	108
4.2	MEMORY- EFFEKTE	121
4.2.1	<i>Abgrenzung gestörter Verbrennungsbedingungen</i>	122
4.2.2	<i>Memory-Verhalten in der Gasphase für die Hausmüllverbrennung</i>	123
4.2.3	<i>Memory-Verhalten für die Hausmüllverbrennung in den Feststoffen</i> ..	133
4.3	AB- UND ANFAHRVORGANG AN EINER MVA	137
4.3.1	<i>Abfahrvorgang</i>	140
4.3.2	<i>Anfahrvorgang aus dem kalten Anlagenzustand (Kaltstart)</i>	141
4.3.3	<i>Anfahrvorgang aus dem heißen Anlagenzustand (Warmstart)</i>	160
4.4	LEITPARAMETER FÜR DIE PCDD/F-BILDUNG.....	165
4.4.1	<i>Univariate Korrelationen möglicher Leitverbindungen zu den PCDD/F-Konzentrationen in den Rohgasen von Hausmüll- und Holzverbrennungsanlagen</i> 166	
4.4.2	<i>Univariate Korrelationen möglicher Leitverbindungen des Rohgases zu den PCDD/F-Konzentrationen der festen Reststoffe von Hausmüllverbrennungsanlagen</i>	191

4.5	MULTIVARIATE VERFAHREN	195
4.5.1	<i>Hauptkomponentenanalyse</i>	196
4.5.2	<i>Multivariate Korrelationsrechnungen</i>	209
5	UNTERSUCHUNGEN ZUM BILDUNGSMECHANISMUS DER CHLORAROMATEN	217
5.1	SCHADSTOFFBILDUNGSMUSTER IN DER GASPHASE BEI NORMALEM ANLAGENBETRIEB BEI DER HAUSMÜLLVERBRENNUNG	218
5.1.1	<i>Polychlorierte Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane(PCDD/F)</i>	219
5.2	SCHADSTOFFBILDUNGSMUSTER IN DER GASPHASE WÄHREND DER HOLZVERBRENNUNG	234
5.2.1	<i>Pilotverbrennungsanlage</i>	236
5.2.2	<i>Chargenrostversuchsanlage</i>	239
5.2.3	<i>Schadstoffmuster der Kleinf Feuerungsanlage bei der Hackschnitzelverbrennung</i>	240
5.3	UNTERSUCHUNGEN ZUM PCDD/F-BILDUNGSMECHANISMUS WÄHREND UND NACH PHASEN INSTATIONÄRER VERBRENNUNGSBEDINGUNGEN.....	248
5.3.1	<i>Vergleich der PCDD/F Isomerenmuster während „normaler“ und instationärer Verbrennungsbedingungen</i>	248
5.3.2	<i>Tetra-CDD-Isomerenmuster während transienter Verbrennungsbedingungen</i>	254
6	AUSBLICK	269
7	LITERATUR	272
8	ANHANG	294
9	VERZEICHNIS EIGENER VERÖFFENTLICHUNGEN	319

Verzeichnis der Tabellen

Tabelle 2-1: Verschiedene Modelle zur Berechnung des TEQ.....	38
Tabelle 2-2: Physikalisch chemische Eigenschaften der untersuchten PAK	40
Tabelle 2-3: Physikalisch-chemische-chemische Eigenschaften der untersuchten Chlorbenzole.....	41
Tabelle 2-4: Physikalisch-chemische Eigenschaften der untersuchten Chlorphenole ...	42
Tabelle 2-5: Zusammenfassung der Literaturdaten von Korrelationen verschiedener Parameter zur PCDD/F-Bildung.....	58
Tabelle 3-1: Übersicht der Anlagentypen.....	78
Tabelle 3-2: Übersicht über den Probenumfang.....	78
Tabelle 3-3: Analysemethoden für die Untersuchung der Feststoffe.....	93
Tabelle 4-1: Variationsbreite der PCDD/F-, PAK-, PCBz- und PCPh-Konzentrationen im Rohgas bzw. entstaubten Abgas der untersuchten Anlagen.....	99
Tabelle 4-2: Variationsbreite der PCDD/F-Konzentrationen der Kesselaschen für Anlage 1.....	103
Tabelle 4-3: Variationsbreite der PCDD/F-Konzentrationen der Reststoffe für Anlage 2	104
Tabelle 4-4: Variationsbreite der PCDD/F-Konzentrationen der Reststoffe von Anlage 3 (KA: Kesselasche, FA: E-Filterasche)	107
Tabelle 4-5: PCDD/F-Konzentrationen im Rohgas (Kesselende) bei verschiedenen Betriebsbedingungen der Anlage 1	110
Tabelle 4-6: PCDD/F-Konzentrationen der Kesselaschen für Versuche an der Anlage 1	111
Tabelle 4-7: PCDD/F-Konzentrationen für die Kesselasche bei SNCR-Betrieb	113

Tabelle 4-8: Einfluss der Klinikmüllverbrennung (KM) auf die PCDD/F-Konzentrationen in den Reststoffen der Anlage 3, Linie 1 und 3 (KA: Kesselasche, FA: E-Filterasche)	120
Tabelle 4-9: PCDD/F I-TEQ, PAK > 200 amu, PCBz (Cl2-Cl6) und PCPh (Cl1-Cl5) Summenkonzentrationen im Rohgas und in den Aschen während des Abfahrvorgangs	141
Tabelle 4-10: PCDD/F I-TEQ, PAK>200 amu, PCBz(Cl2-Cl6) und PCPh(Cl1-Cl5) Summenkonzentrationen im Rohgas nach Elektrofilter und Economizer	142
Tabelle 4-11: PCDD/F, PAK, PCBz und PCPh im Elektrofilterstaub und in der Kesselasche während des Anfahrvorgangs	155
Tabelle 4-12: PCDD/F I-TEQ, PCBz (Cl2-Cl5) und PCPh (Cl1-Cl6) nach einem 24 stündigen Kurzzeitstillstand	161
Tabelle 4-13: Determinationskoeffizienten r^2 verschiedener Parameter zur PCDD/F-Konzentration im Rohgas aller untersuchten Anlagen.....	170
Tabelle 4-14: Korrelation der CO-Stundenmittel zu den PCDD/F-Konzentrationen im Rohgas bei unterschiedlicher Zeitverschiebung.....	173
Tabelle 4-15: Determinationskoeffizienten r^2 verschiedener Parameter zur PCDD/F-Konzentration im Rohgas aller untersuchten Anlagen ausgeschlossen instationärer Verbrennungsbedingungen.....	175
Tabelle 4-16: Determinationskoeffizienten r^2 verschiedener Parameter zur PCDD/F-Konzentration im Rohgas für instationäre Verbrennungsbedingungen aller untersuchter Anlagen.....	178
Tabelle 4-17: Determinationskoeffizienten r^2 verschiedener Parameter zur PCDD/F-Konzentration im Rohgas für die Müllverbrennung alle Betriebszustände	180
Tabelle 4-18: Determinationskoeffizienten r^2 verschiedener Parameter zur PCDD/F-Konzentration im Rohgas Müllverbrennung für „normale“ Betriebsbedingungen	182

Tabelle 4-19: Determinationskoeffizienten r^2 verschiedener Parameter zur PCDD/F-Konzentration im Rohgas für die Müllverbrennung für instationäre Betriebsbedingungen	184
Tabelle 4-20: Determinationskoeffizienten r^2 verschiedener Parameter zur PCDD/F-Konzentration im Rohgas Holzverbrennung alle Betriebszustände.....	186
Tabelle 4-21: Determinationskoeffizienten r^2 verschiedener Parameter zur PCDD/F-Konzentration im Rohgas der drei Müllverbrennungsanlagen ohne instationäre Verbrennungsbedingungen.....	188
Tabelle 4-22: Zusammenfassung der Ergebnisse der univariaten Korrelationsrechnung	190
Tabelle 4-23: Determinationskoeffizienten verschiedener möglicher Leitparameter im Rohgas zum I-TEQ von Kesselasche und E-Filterasche der drei Hausmüllverbrennungsanlagen	193
Tabelle 4-24: Determinationskoeffizienten verschiedener möglicher Leitparameter im Rohgas zu FA der Hausmüllverbrennungsanlage 2	195
Tabelle 4-25: Determinationskoeffizienten verschiedener möglicher Leitparameter im Rohgas zu FA und KA der Hausmüllverbrennungsanlage 3.....	195
Tabelle 4-26: Ergebnisse multivariater Korrelationsrechnungen für PCDD/F I-TEQ in der Kesselasche der Hausmüllverbrennungsanlage 1 (n=11).....	212
Tabelle 4-27: Ergebnisse multivariater Korrelationsrechnungen für PCDD/F I-TEQ in der Kesselasche der Hausmüllverbrennungsanlage 3 (n= 18).....	214
Tabelle 4-28: Ergebnisse multivariater Korrelationsrechnungen für PCDD/F I-TEQ in der Elektrofilterasche der Hausmüllverbrennungsanlage 3 (n= 18).....	216
Tabelle 5-1: Mittlere absolute Konzentrationen der PCDD/F (I-TEQ), PCDD (Cl1-Cl8), PCDF (Cl1-Cl8), PAK > 200 amu, PCBz (Cl2-Cl6) und PCPh (Cl1-Cl5) der untersuchten Anlagen während normaler Betriebsbedingungen.....	218
Tabelle 5-2: Unterschiedliche Leistungs- und Luftstufungen an der Pilotverbrennungsanlage	238

Tabelle 5-3: Korrelation der Summe PCDD zur Summe PCPh (C11-C15) und 2,4,6-C13Ph	265
----------------------------------------------------------------------------------------	-----

Verzeichnis der Abbildungen

Abbildung 2-1: Strukturformel der untersuchten Chloraromaten	33
Abbildung 2-2: Strukturformeln der untersuchten Nicht EPA PAK.....	34
Abbildung 2-3: Strukturformel der 16 EPA PAK.....	35
Abbildung 2-4: Abhängigkeit physiochemischer Eigenschaften vom Chlorierungsgrad	36
Abbildung 2-5: Strukturformel 2,3,7,8-TCDD.....	37
Abbildung 2-6: Mögliche PCDF Bildungswege ausgehend von Perylen unter Abbau, Chlorierung und Sauerstoffinsertion und die daraus resultierenden Hauptkongenere nach Weber 2001	49
Abbildung 2-7: Schema kohlenstoffhaltiger Rußschichten mit Bildung von PCDD/F und PAK nach gestörten Verbrennungsbedingungen nach Zimmermann [11].....	51
Abbildung 3-1: Schematischer Aufbau der Hausmüllverbrennungsanlage 1 mit den Probenahmestellen (P) für das Rohgas (nach Abhitzekegel, vor Sprühadsorber) und Kesselasche.....	70
Abbildung 3-2: Schematischer Aufbau der Hausmüllverbrennungsanlage 2 mit den Probenahmestellen (P) für das Rohgas (vor und nach E-Filter) und Kessel- und E- Filterasche.....	71
Abbildung 3-3: Schematischer Aufbau der Hausmüllverbrennungsanlage 3 mit den Probenahmestellen (P) für das Abgas (vor und nach E-Filter) und für Kessel- und E-Filterasche.....	72
Abbildung 3-4: Schematischer Aufbau der Pilotverbrennungsanlage mit der Probenahmestelle P	73
Abbildung 3-5: Schematischer Aufbau des Chargenrostes mit der Probenahmestelle P75	
Abbildung 3-6: Schematischer Aufbau der Kleinf Feuerungsanlage zur Holzverbrennung mit Probenahmestelle P	77
Abbildung 3-7: Schematischer Aufbau der Gasprobenahme an der Hausmüllverbrennungsanlage 1	80

Abbildung 3-8: Foto des Probenahmeaufbaus an der Hausmüllverbrennungsanlage 1.	82
Abbildung 3-9: Schematischer Aufbau der Gasprobenahme an Hausmüllverbrennungsanlage 2	84
Abbildung 3-10: Foto des Probenahmeaufbaus nach E-Filter an der Hausmüllverbrennungsanlage 3	86
Abbildung 4-1: Variationsbreite der PCDD/F-Konzentrationen im rohen bzw. entstaubten Abgas der untersuchten Anlagen.....	100
Abbildung 4-2: Graphische Darstellung der Variationsbreite der PCDD/F in der Kesselasche der Hausmüllverbrennungsanlage 1.....	103
Abbildung 4-3: Graphische Darstellung der Variationsbreite der Kesselaschen und Filteraschen der Anlage 2 (*: aus Knorr, W., Hentschel, B. et al. 1999).....	105
Abbildung 4-4: Graphische Darstellung der Variationsbreite der Kesselaschen (KA) und E-Filteraschen (FA) der Anlage 3	107
Abbildung 4-5: Graphische Darstellung der PCDD/F-Konzentrationen im Rohgas (Kesselende) bei verschiedenen Betriebsbedingungen der Anlage 1.....	110
Abbildung 4-6: Graphische Darstellung der Messwerte aus Tabelle 6.....	112
Abbildung 4-7: PCDD/F-Konzentrationen für die Kesselasche bei SNCR-Betrieb....	114
Abbildung 4-8: PCDD/F-Konzentrationen im entstaubten Abgas der Anlage 2: Messwerte für verschiedene Betriebsbedingungen und zugehörige Bezugspunkte	115
Abbildung 4-9: PCDD/F-Konzentrationen in Filterasche (FA) der Anlage 2: Messwerte für verschiedene Betriebsbedingungen und zugehörige Bezugspunkte	116
Abbildung 4-10: PCDD/F-Konzentrationen in der Kesselasche (KA) der Anlage 2: Messwerte für verschiedene Betriebsbedingungen und zugehörige Bezugspunkte	117
Abbildung 4-11 (a-c): Einfluss von Kesselreinigung und Klinikmüllverbrennung (KM) auf die PCDD/F-Konzentrationen im entstaubten Rohgas, in Kessel- und in E-Filteraschen der Anlage 3.....	119

Abbildung 4-12: 5 min- und 10 min-Mittelwert der CO-Konzentration bei einem Versuch zur Auswirkung gestörter Verbrennungsbedingungen.....	123
Abbildung 4-13: Memory-Verhalten im Rohgas (CO, PCDD/F) bei gestörter Verbrennung. Anlage 1, Versuch 1	125
Abbildung 4-14: Memory-Verhalten im Rohgas (PCDD/F, PAK, PCPh und PCBz) bei gestörter Verbrennung. Anlage 1, Versuch 1 (*: kein PCPh-Wert vorhanden) ...	126
Abbildung 4-15: Memory-Verhalten im Rohgas (CO, PCDD/F) bei gestörter Verbrennung. Anlage 1, Versuch 2	127
Abbildung 4-16: Memory-Verhalten im Rohgas (PCDD/F, PAK, PCPh, PCBz) bei gestörter Verbrennung. Anlage 1, Versuch 2	128
Abbildung 4-17: Memory-Verhalten im Rohgas (CO, PCDD/F) bei gestörter Verbrennung. Anlage 1, Versuch 3	129
Abbildung 4-18: Memory-Verhalten im Rohgas (PCDD/F, PAK, PCPh, PCBz) bei gestörten Verbrennungsbedingungen. Anlage 1, Versuch 3	130
Abbildung 4-19: Konzentrationen von Σ PCDD/F als I-TEQ, Σ PAK > 200 amu, Σ PCBz (Cl ₂ -Cl ₆) und Σ PCPh (Cl ₁₁ -Cl ₁₅) während des Anfahrvorgangs an der Pilotverbrennungsanlage zur Holzverbrennung.	132
Abbildung 4-20: Memory-Verhalten im Rohgas (PCDD/F I-TEQ, Σ PAK > 200 amu, Σ PCBz (Cl ₂ -Cl ₆) und Σ PCPh (Cl ₁₁ -Cl ₁₅)) bei gestörter Verbrennung an der Pilotverbrennungsanlage zur Holzverbrennung.	132
Abbildung 4-21: Kesselaschequalität bei Versuch 2 zu gestörten Verbrennungsbedingungen. Anlage 1, Linie 2 (*: kein PAK Wert vorhanden [**]: erster Klopfzyklus nach CO-Spitze).....	134
Abbildung 4-22: Kesselaschequalität bei Versuch 3 zu gestörten Verbrennungsbedingungen. Anlage 1, Linie 2 [**]: erster Klopfzyklus nach CO-Spitze	135
Abbildung 4-23: Auswirkung gestörter Verbrennungsbedingungen auf die PCDD/F-Konzentrationen in der Kesselasche. Anlage 1, Linie 1.....	137

Abbildung 4-24a-k: FR-Temp.(Feuerraumtemperatur), CO und HCl Rohgaskonzentrationen, Stützbrennerleistung- und Müllzuführung, Konzentration der PAK>200 amu, PCBz (Cl2-Cl6), PCPh (Cl1-Cl5), Summe PCDD, Summe PCDF und PCDD/F (I-TEQ) im Rohgas, PAK>3 Ringe und PCBz (Cl2-Cl6) in der Elektrofilterasche (FA) und PCDD/F (I-TEQ) in der Kesselasche (KA) während des Anfahrvorgangs an einer MVA (PCDD/F und PIC Konzentrationen als Mittelwert über die Probenahmeperiode, während der Aufheizphase kein Anfallen von Asche).....	144
Abbildung 4-25 a-c: Signifikante Unterschiede zwischen den einzelnen Phasen des Anfahrvorgangs im Rohgas	146
Abbildung 4-26 a-j: PCDD/F Homologenprofile während des Anfahrvorgangs im Rohgas	147
Abbildung 4-27: Homologenprofile der PCDD/F (Cl4-Cl8) während des Anfahrvorgangs, einer CO Spitze und während normaler Betriebsbedingungen	150
Abbildung 4-28a-f: Isomerenmuster von Tetrachlordibenzodioxin und Tetrachlordibenzofuran im Rohgas während eines Anfahrvorgangs, während gestörter Verbrennungsbedingungen und unter normalen Betriebsbedingungen	151
Abbildung 4-29 a-b: PCBz und PCPh Homologenprofile im Rohgas während eines Anfahrvorgangs	153
Abbildung 4-30: PAK Muster während im Rohgas während des Anfahrvorgangs	154
Abbildung 4-31 a-b: PAK Konzentrationen im Rohgas während des Anfahrprozesses	154
Abbildung 4-32: PCDD/F-Konzentrationen im Rohgas, FA und KA relativ zu Referenzproben (vor der Müllaufgabe keine Aschen erhältlich; PCDD/F-Konzentrationen als Mittelwert über Probenahmeperiode).....	156
Abbildung 4-33: PCDD/F I-TEQ, PAK>200 amu und PCBz (Cl2-Cl6) nach dem Anfahrvorgang in der Elektrofilterasche	157
Abbildung 4-34 a-f: PCDD/F Homologenprofile in der Elektrofilterasche während des Anfahrvorgangs	158

Abbildung 4-35 a-b: PCBz Profile und PAK Muster in der Elektrofilterasche nach der Müllaufgabe.....	159
Abbildung 4-36 a-b: PAK Konzentrationen in der Elektrofilterasche nach der Müllaufgabe.....	159
Abbildung 4-37: Konzentrationen von PCDD/F, PCBz (Cl2-Cl6) und PCPh (Cl1-Cl5) als Vielfache zum Mittelwert aus 5 Referenzproben	162
Abbildung 4-38: PCDD/F Homologenmuster im Rohgas (nach E-Filter und Economizer) nach Kurzzeitstillstand.....	163
Abbildung 4-39: PCDD/F Homologenmuster in der Filterasche nach Kurzzeitstillstand	164
Abbildung 4-40: Zeitversetzte CO-Korrelation zur Konzentration PCDD/F	173
Abbildung 4-41: <i>Loading plot</i> des Datensatzes der Hausmüllverbrennungsanlage 1 (erklärte Varianzen der Hauptkomponenten HK 1:41%, HK 2: 40%, n= 26)	197
Abbildung 4-42: <i>Score plot</i> des Datensatzes der Hausmüllverbrennungsanlage 1 (erklärte Varianzen der Hauptkomponenten HK 1:41%, HK 2: 40%, n= 26)	199
Abbildung 4-43: <i>Loading plot</i> des Datensatzes der Hausmüllverbrennungsanlage 2 (erklärte Varianzen der Hauptkomponenten HK 1:38%, HK 2: 25%, n= 17)	201
Abbildung 4-44: <i>Score plot</i> des Datensatzes der Hausmüllverbrennungsanlage 2 (erklärte Varianzen der Hauptkomponenten HK 1:38%, HK 2: 25%, n= 17)	202
Abbildung 4-45: <i>Loading plot</i> des Datensatzes der Hausmüllverbrennungsanlage 3 (erklärte Varianzen der Hauptkomponenten HK 1:39%, HK 2: 39%, n= 30)	203
Abbildung 4-46: <i>Score plot</i> des Datensatzes der Hausmüllverbrennungsanlage 3 (erklärte Varianzen der Hauptkomponenten HK 1:39%, HK 2: 39%, n= 30)	204
Abbildung 4-47: <i>Loading plot</i> des Datensatzes der Holzverbrennungsanlagen (erklärte Varianzen der Hauptkomponenten HK 1:51%, HK 2: 31%, n= 13).....	206
Abbildung 4-48: <i>Score plot</i> des Datensatzes der Holzverbrennungsanlagen (erklärte Varianzen der Hauptkomponenten HK 1:51%, HK 2: 31%, n= 13).....	206

Abbildung 4-49: <i>Loading plot</i> des Datensatzes für die untersuchten Summenkonzentrationen aller Proben (erklärte Varianzen der Hauptkomponenten HK 1: 46%, HK 2: 29%, n= 89)	208
Abbildung 4-50: <i>Score plot</i> des Datensatzes für die untersuchten Summenkonzentrationen aller Proben (erklärte Varianzen der Hauptkomponenten HK 1: 46%, HK 2: 29%, n= 89)	208
Abbildung 5-1: Mittlere absolute Summenkonzentrationen der untersuchten Substanzgruppen an den drei Hausmüllverbrennungsanlagen während normaler Betriebsbedingungen	219
Abbildung 5-2: Mittlere Homologensummen der PCDD/F an den drei Hausmüllverbrennungsanlagen während normaler Betriebsbedingungen.....	220
Abbildung 5-3: Mittlere PCDD-Isomerenverteilung in der Gasphase von Hausmüllverbrennungsanlage 2 (n= 5) und Hausmüllverbrennungsanlage 3 (n= 12) während normaler Verbrennungsbedingungen.....	222
Abbildung 5-4: Mittlere PCDF-Isomerenverteilung in der Gasphase von Hausmüllverbrennungsanlage 2 (n=5) und Hausmüllverbrennungsanlage 3 (n=12) während normaler Verbrennungsbedingungen.....	223
Abbildung 5-5: Mittlere PCDD-Isomerenverteilung von Gasphase (n= 11), E-Filterasche (n=10) und Kesselasche (n= 10) von Hausmüllverbrennungsanlage 3 während normaler Verbrennungsbedingungen.....	225
Abbildung 5-6: Mittlere PCDF-Isomerenverteilung von Gasphase (n= 11), E-Filterasche (n=10) und Kesselasche (n= 10) von Hausmüllverbrennungsanlage 3 während normaler Verbrennungsbedingungen	226
Abbildung 5-7: PCDD-Isomerenverteilung von Gasphase und Flugstaub von Hausmüllverbrennungsanlage 3 während normaler Verbrennungsbedingungen.	228
Abbildung 5-8: : PCDF-Isomerenverteilung von Gasphase und Flugstaub von Hausmüllverbrennungsanlage 3 während normaler Verbrennungsbedingungen.	229
Abbildung 5-9: Mittlere Isomerenkonzentrationen der polychlorierten Benzole an den drei Hausmüllverbrennungsanlagen während normaler Verbrennungsbedingungen	231

Abbildung 5-10: Mittlere Isomerenkonzentrationen der polychlorierten Phenole an den drei Hausmüllverbrennungsanlagen während normaler Verbrennungsbedingungen	232
Abbildung 5-11: Mittlere Konzentrationen der untersuchten PAK >200 amu der drei Hausmüllverbrennungsanlage während normaler Verbrennungsbedingungen....	233
Abbildung 5-12 a-e: Mittlere absolute Summenkonzentrationen der PCDD/F, PAK >200 amu, PCBz und PCPh an den Anlagen zur Holzverbrennung	236
Abbildung 5-13: Schadstoffbildungsmuster der PCDD/F, PAK > 200 amu, PCBz und PCPh während normaler Verbrennungsbedingungen bei der Hackschnitzelverbrennung an der Pilotverbrennungsanlage	237
Abbildung 5-14: Einfluss unterschiedlicher Leistung und Luftstufung während der Hackschnitzelverbrennung an der Pilotverbrennungsanlage	238
Abbildung 5-15: Schadstoffbildungsmuster der PCDD/F, PAK > 200 amu, PCBz und PCPh während normaler Verbrennungsbedingungen bei der Hackschnitzelverbrennung an der Chargenrostversuchsanlage	240
Abbildung 5-16: Schadstoffbildungsmuster der PCDD/F, PAK > 200 amu, PCBz und PCPh während normaler Verbrennungsbedingungen bei der Hackschnitzelverbrennung an der Kleinf Feuerungsanlage	241
Abbildung 5-17a-c: PCDD/F Homologensummen verschiedener Holzbrennstoffe an der Kleinf Feuerungsanlage	244
Abbildung 5-18: Absolute PAK Konzentrationen verschiedener Holzbrennstoffe an der Kleinf Feuerungsanlage	245
Abbildung 5-19: Absolute PCBz Konzentrationen verschiedener Holzbrennstoffe an der Kleinf Feuerungsanlage	246
Abbildung 5-20: Absolute PCPh Konzentrationen verschiedener Holzbrennstoffe an der Kleinf Feuerungsanlage	247
Abbildung 5-21: PCDD-Isomerenanteil nach dem Anfahrvorgang (erste Abfallaufgabe) und während normaler Verbrennungsbedingungen.....	250

Abbildung 5-22: PCDF-Isomerenanteil nach dem Anfahrvorgang (erste Abfallaufgabe) und während normaler Verbrennungsbedingungen.....	251
Abbildung 5-23: : <i>Loading plot</i> für 42 Isomere der PCDD/F des Datensatzes aller Anlagen (erklärte Varianz der Hauptkomponenten HK 1: 18%, HK 2: 18%, n=48)	253
Abbildung 5-24: <i>Score plot</i> für 42 Isomere der PCDD/F des Datensatzes aller Anlagen (erklärte Varianz der Hauptkomponenten HK 1: 18%, HK 2: 18%, n=48)	253
Abbildung 5-25a-d: Tetra-CDD Isomerenmuster aus Precursor Experimenten, de-novo Experimenten und berechnet nach dem MOPAC/MNDO Modell.....	257
Abbildung 5-26a-f: Tetra-CDD Isomerenmuster in der Gasphase eines CO-Experimentes (a), eines Anfahrvorgangs aus dem kalten Anlagenzustand (b), aus dem Anfahrvorgang nach Kurzzeitstillstand (c), aus der Holzverbrennung (d) und während stationären Verbrennungsbedingungen (e-f)	259
Abbildung 5-27 a-d: Tetra-CDD Isomerenmuster von Elektrofilterasche und Kesselasche nach dem Anfahrvorgang aus dem kalten Anlagenzustand im Vergleich zu den Isomerenmuster während stationärer Verbrennungsbedingungen	261
Abbildung 5-28a-h: Konzentrationsverläufe der PCDD/F, PCPh, PCBz und PAK während eines Anfahrvorgangs aus dem kalten Anlagenzustand und während eines CO-Experiments	262
Abbildung 5-29 a-d: Korrelation zwischen PCDD und PCPh von differenzierten Datensätzen.....	266
Abbildung 5-30 a-e: Tetra-CDD Isomerenmuster während normaler (stationärer) Betriebsbedingungen simultan gesammelter Proben von Rohgas am Kesselende, Abgas nach Elektrofilter, Flugasche nach Kesselende, Elektrofilterasche und Kesselasche.....	268

Verzeichnis der Abkürzungen

ACE	Acenaphten
ACY	Acenaphtylen
AM1	<i>Austin Model 1</i>
ANT	Anthracen
APCI	<i>Athmospheric-Pressure Chemical Ionization</i>
BaP	Benzo(a)pyren
BeP	Benzo(e)pyren
BbF	Benzo(b)fluoranthen
BkF	Benzo(k)fluoranthen
BghiP	Benzo(g,h,i)perylene
BRAM	Brennstoff aus Müll
CHR	Chrysen
ClxBz	Homologengruppe der polychlorierten Benzole
ClxDD/F	Homologengruppe der polychlorierten Dibenzo-p-dioxine/furane
ClxPh	Homologengruppe der polychlorierten Phenole
CO	Kohlenstoffmonooxid
DBahA	Dibenzo(a,h)anthracen
DCM	Dichlormethan
FA	Elektrofilterasche
FLA	Fluoranthen
Flu	Fluoren
FRT	Feuerraumtemperatur
GV	Glühverlust
HK	Hauptkomponente
HKA	Hauptkomponentenanalyse
HRGC/HRMS	Hochauflösende Gaschromatographie/Massenspektrometrie
IcdP	Indeno(1,2,3-c,d)pyren
ITMS	Ion Trap Mass Spectrometer
I-TEF	<i>International Toxicity Equivalency Factor</i>
I-TEQ	<i>International Toxicity Equivalent</i>
KA	Kesselasche
KF	Kleinfeuerungsanlage
LVOX	<i>Low Volatile Organohalogen Compounds</i>
MNDO	<i>Modified Neglect of Diatomic Overlap</i>
MVA	(Haus)Müllverbrennungsanlage
MOPAC	Molekül Orbital Programm
NAP	Naphtalin
PAK	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PCB	Polychlorierte Biphenyle
PCBz	Polychlorierte Benzole
PCDD	Polychlorierte Dibenzo-p-dioxine
PCDF	Polychlorierte Dibenzofurane
PCPh	Polychlorierte Phenole
PHE	Phenantren
PM3	<i>Parametric Model 3</i>

PIC	<i>Products of Incomplete Combustion</i>
PVA	Pilotverbrennungsanlage
PYR	Pyr
PE	Perylen
RE	Reten
REMPI/TOFMS	<i>Resonance Enhanced Multiphoton Ionization-Time of Flight Mass Spectrometry</i>
r ²	Determinationskoeffizient
Sdp	Siedepunkt
Smp	Schmelzpunkt
SMVA	Sondermüllverbrennungsanlage
SNVOX	<i>Semi- and Non-Volatile Organohalogen Compounds</i>
SVOX	<i>Semi Volatile Organohalogen Compounds</i>
SOC	Mittelflüchtige organische Verbindungen
T	Temperatur
TOC	<i>Total Organic Carbon</i>
TP	Triphenylen
VOC	<i>Volatile Organic Compounds</i>
WHO	<i>World Health Organization</i>
WS	Warmstart
XAD-2	Adsorbens (Polystyrol-Divinylbenzol_Kopolymer)

Präfixe:

M = Mono, Di = Di, Tri = Tri, Te = Tetra, Pe = Penta, Hx = Hexa, Hp = Hepta, O = Okta

Danksagung

Der praktische Teil dieser Arbeit wurde im Zeitraum von Februar 2001 bis Juli 2004 am Bayerischen Institut für angewandte Umweltforschung und –technik GmbH, Augsburg, durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. A. Kettrup

danke ich sehr für die Ermöglichung einer Doktorandenstelle am Institut für Ökologische Chemie des GSF-Forschungszentrums für Umwelt und Gesundheit, Neuherberg. Vor allem möchte ich mich für die stets unkomplizierte Hilfe bei organisatorischen Dingen bedanken.

Besonders danken möchte ich

Herrn Prof. Dr. R. Zimmermann

der mit der Themenstellung das Zustandekommen dieser Arbeit erst ermöglicht hat. In besonderem Maße möchte ich ihm für seinen Einsatz mich trotz Überschreitung der Höchstaltersgrenze einzustellen, bedanken.

Herrn Dr. Martin Blumenstock

möchte ich für die effektive und gute Einarbeitung in die Thematik und die Betreuung während der spannenden ersten Messkampagne danken.

Für die Übernahme des Koreferats danke ich Herrn Prof. Dr. H. Parlar.

Allen meinen ehemaligen Kollegen von der GSF, Dr. Fabian Mühlberger, Dr. Thomas Ferge, Dr. Jürgen Maguhn, Dr. Thorsten Streibel, Dr. Thorsten Hauler, Dr. Ralf Dorfner und Dr. Klaus Hafner möchte ich für die gute Zusammenarbeit und die trotz Stress stets gute Stimmung bei den Messkampagnen danken.

Ebenso danken möchte ich meinen ehemaligen Kollegen vom BifA, Dr. Jürgen Schnelle-Kreis, Dr. Martin Sklorz, Hermann Nordsieck, Anita Gottlieb, Nicole Kühner und Jürgen Orasche, die durch hilfreiche Diskussionen, Mitarbeit bei den Messkampagnen und vor allen Dingen Hilfe bei der Aufarbeitung, Vermessung und Auswertung der Proben einen großen Beitrag zum Zustandekommen dieser Arbeit geleistet haben.

Für die Unterstützung bei den Messkampagnen danke ich den Mitarbeitern der Müllheizkraftwerke Coburg, Kempten und Augsburg. Ganz besonders danken möchte ich Herrn Wagner und Herrn Barth vom Müllheizkraftwerk Augsburg, die eine Langzeitprobenahmekampagne ermöglichten und bei der wir jederzeit zu Testzwecken unser Equipment ausprobieren durften.

Großer Dank gilt meinem Mann Dr. Klaus Etscheidt, der mir das Studium ermöglicht hat und mich stets unterstützte, sowie meinen Söhnen Fabi und Max, für die die Mama oftmals keine Zeit hatte. Ganz besonderer Dank gilt meiner Kinderbetreuung Barbara Grabmann, die mich nie im Stich gelassen hat, zu der die Kinder gerne hingingen und die immer außerordentlich flexibel war.

Ganz besonderer Dank gilt dem bayerischen Institut für angewandte Umweltforschung und -technik GmbH für die großzügige Bereitstellung des Arbeitsplatzes.

Ich danke dem Bayerischen Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen für die Finanzierung des Forschungsvorhabens E 106 „Sensorgesteuerte Verbesserung der Reststoffqualität“ in dessen Rahmen große Teile der vorliegenden Arbeit entstanden sind.

Der Firma Martin GmbH danke ich für die Unterstützung bei den Messkampagnen im Rahmen des Sensorprojektes.

Der Max-Buchner-Forschungstiftung danke ich für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit durch ein zweijähriges Forschungsstipendium.

Zusammenfassung

Der Schwerpunkt dieser Arbeit bestand in der Aufklärung der Beziehungen verschiedener aromatischer und chloraromatischer Verbindungen untereinander und in Beziehung zum Toxizitätsäquivalent (I-TEQ) der polychlorierten Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane(PCDD/F) sowohl in den Rauchgasen als auch in den festen Reststoffen von großtechnischen Verbrennungsanlagen wie z.B. Hausmüll- und Holzverbrennungsanlagen. Es wurden unter anderem die Grundlagen zur Entwicklung eines Arrays aus Einzelsensoren zur Bestimmung der Reststoffqualität der festen Reststoffe wie Kesselasche und Elektrofilterasche erarbeitet. Insgesamt wurden an drei Hausmüllverbrennungsanlagen, einer Pilotverbrennungsanlage zur Holzverbrennung, einer Chargenrostversuchsanlage und einer Kleinf Feuerungsanlage zur Holzverbrennung die Rohgase und, soweit erhältlich, die Kesselaschen und Elektrofilteraschen auf Chloraromaten (PCDD/F, PCBz und PCPh) und Aromaten (PAK) untersucht. Insgesamt liegen dieser Arbeit die Daten aus 109 Gasproben, 93 Kesselascheproben und 46 Filterascheproben zugrunde.

Die erhaltenen Datensätze wurden mit Hilfe statistischer Verfahren hinsichtlich möglicher Beziehungen untereinander und zur Ermittlung von Leitparametern zur Abschätzung der PCDD/F-Konzentrationen von Rohgas und festen Reststoffen ausgewertet.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit gliedern sich in folgende Teilbereiche:

1. Ermittlung der Variationsbreite der PCDD/F-Konzentrationen der verschiedenen Matrizes wie Rohgas, Kesselasche und Elektrofilterasche an verschiedenen Hausmüllverbrennungsanlagen und Untersuchung des Einflusses verschiedener Betriebsbedingungen auf die chemische Zusammensetzung der jeweils untersuchten Matrix (Kapitel 4.1, 4.2 und 4.3).

Von den drei Hausmüllverbrennungsanlagen wurde jeweils die Variationsbreite der PCDD/F (I-TEQ), Σ PAK > 200 amu, Σ PCBz (Cl2-Cl6) und Σ PCPh (Cl1-Cl5) unter normalen Betriebsbedingungen ermittelt. Die ermittelten mittleren Summenkonzentrationen der untersuchten Substanzgruppen an den drei Anlagen lagen alle in der gleichen

Größenordnung und unterschieden sich maximal um den Faktor 10. Des Weiteren wurde von den drei Anlagen die Variationsbreite der PCDD/F in den festen Reststoffen, ebenfalls unter normalen Betriebsbedingungen, ermittelt. Die PCDD/F-Konzentrationen lagen bei den Elektrofilteraschen deutlich höher als bei den Kesselaschen. Insgesamt zeigten die PCDD/F-Konzentrationen der festen Reststoffe eine erheblich größere Variationsbreite als die PCDD/F-Konzentrationen in der Gasphase.

Es wurde der Einfluss verschiedener Betriebsbedingungen auf die chemische Zusammensetzung der Gasphase und der festen Reststoffe an allen drei Anlagen untersucht. Neben Betriebsbedingungen die im Normalbetrieb der Anlage variieren, wurden als Sonderfälle von instationären Verbrennungsbedingungen, an einer Hausmüllverbrennungsanlage und an der Pilotverbrennungsanlage der Einfluss von „Memory“-Effekten, hervorgerufen durch induzierte CO-Spitzen, auf die chemische Zusammensetzung der Rauchgase und festen Reststoffe untersucht (**Kapitel 4.2**).

Als Sonderfall von instationären Verbrennungsbedingungen wurde an einer Hausmüllverbrennungsanlage ein Anfahrvorgang nach einer Langzeitrevision detailliert verfolgt und mit den Ergebnissen der CO-Experimente verglichen (**Kapitel 4.3**). Es konnte gezeigt werden, dass bei beiden Prozessen die PCDD/F-Bildung, im Gegensatz zur Bildung während „normaler“ Verbrennungsbedingungen, gleichen oder doch sehr ähnlichen Bildungsmechanismen unterliegt

2. Untersuchungen zu möglichen Leitparametern zu den PCDD/F-Konzentrationen im Rohgas und den festen Reststoffen von Hausmüll- und Holzverbrennungsanlagen (**Kapitel 4.4 und 4.5**).

Mit Hilfe univariater und multivariater statistischer Verfahren konnte gezeigt werden, dass über den Datensatz aller Anlagen (Müllverbrennung und Holzverbrennung) inklusive der Daten mit instationären Verbrennungsbedingungen (CO-Spitzen, Anfahrvorgänge) einzelne aus der Gasphase zu bestimmende Summenparameter mit dem I-TEQ der PCDD/F in der Gasphase sehr gut korrelieren. So korreliert z.B. die Summe der polychlorierten Benzole mit einem Determinationskoeffizienten von $r^2=0,63$ im kompletten Datensatz über alle Anlagen recht gut mit dem I-TEQ der PCDD/F. Bestimmte Betriebsbedingungen scheinen sich zu Gunsten einer erheblich besseren Korrelation dieses Summenparameters auszuwirken. Bei nur gestörten

Verbrennungsbedingungen mit einem Datensatz von $n=24$, korrelieren die Summe der polychlorierten Benzole mit $r^2=0,91$ zum I-TEQ des Rohgases erheblich besser als im kompletten Datensatz, nicht jedoch zu den Kesselaschen.

Bei der univariaten Korrelationsrechnung korrelierten die Gasphasenparameter nur zum I-TEQ der Elektrofilteraschen. Mit einem Satz von 32 Wertepaaren korrelierte die Summe der polychlorierten Phenole aus der Gasphase mit $r^2=0,74$ sehr gut zum I-TEQ der Elektrofilteraschen.

Es konnte mit univariaten Korrelationsrechnungen keine Korrelation eines Gasphasenparameters zum I-TEQ der Kesselaschen festgestellt werden. **(Kapitel 4.4).**

Die Ergebnisse der Hauptkomponentenanalyse, als multivariates Verfahren, ergaben, dass die Substanzprofile der untersuchten Summenkonzentrationen und Homologensummen hauptsächlich durch die Betriebsbedingungen beeinflusst werden. Unterschiedliche Verbrennungsanlagen unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Substanzprofile nicht wesentlich voneinander. Der Einfluss des eingesetzten Brennstoffes ist nach den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit ebenfalls nicht der ausschlaggebende Faktor.

Mit Hilfe multivariater Korrelationsrechnungen konnte gezeigt werden, dass sich die Kesselaschequalität, die im univariaten Ansatz keinerlei Korrelation zu Parametern der Gasphase zeigte, durch Zusammenfassen mehrere Gasphasenparameter beschreibbar ist. Die Auswahl der einzelnen Parameter unterscheidet sich jedoch von Anlage zu Anlage und führt auch nicht für jede Anlage zu gleich guten Ergebnissen. **(Kapitel 4.5).**

3. Untersuchungen zum Bildungsmechanismus der Chloraromaten und aromatischen Verbindungen (PAK) bei der Hausmüll- und Holzverbrennung während normaler und instationärer Verbrennungsbedingungen (Kapitel 5).

Es wurden die Bildungsmuster der untersuchten Substanzklassen für die einzelnen Verbrennungsanlagen in den verschiedenen Matrizes und während verschiedener Verbrennungsbedingungen miteinander verglichen. Die PCDD/F-Isomerenmuster der Gasphase, Kesselasche und Elektrofilterasche unterscheiden sich nicht voneinander. Alle drei Matrizes weisen das gleiche Muster auf. Die Isomerenmuster bzw. das Verhältnis der Einzelsubstanzen der PCDD/F, PAK, PCBz und PCPh können von Anlage zu Anlage etwas variieren, sind aber nicht als grundsätzlich voneinander verschieden

anzusehen. Unterschiedliche Betriebsbedingungen wie instationäre Verbrennungsbedingungen scheinen auf die Muster der untersuchten Substanzgruppen den größeren Einfluss zu nehmen. Die Muster der untersuchten Chloraromaten und aromatischen Verbindungen während instationärer Verbrennungsbedingungen weisen unabhängig vom Brennstoff sehr große Ähnlichkeiten miteinander auf. Während instationärer Verbrennungsbedingungen scheinen insbesondere bei den PCDD bestimmte Isomere wie z.B. das 1,3,6,8-Tetra CDD bevorzugt gebildet zu werden. Dieses Ergebnis, wie auch die starke Abnahme des Quotienten aus PCDF / PCDD bei instationären Verbrennungsbedingungen weisen auf einen Wechsel im Bildungsmechanismus der PCDD/F hin. Ursache hierfür könnte die, bei instationären Verbrennungsprozessen mit erhöhten Phenolkonzentrationen einhergehende vermehrte Bildung der PCDD durch Phenolkondensationsreaktionen sein.

Der Vergleich der bei instationären Verbrennungsprozessen erhaltenen PCDD Muster mit denen aus Laborexperimenten bei denen bestimmte Phenole und Phenolate thermisch umgesetzt wurden, weisen sehr große Ähnlichkeiten auf, so dass vermutlich dieser Bildungsweg der PCDD bei instationären Verbrennungsprozessen eine erhebliche Rolle zu spielen scheint. Desweiteren konnte dieses gegenüber normalen Verbrennungsbedingungen veränderte PCDD Muster auch bei reinen Flugstaubphasen gefunden werden. Möglicherweise trägt ein bei instationären Verbrennungsbedingungen erhöht auftretendes Flugstaubaufkommen zur Musterverschiebung der PCDD bei.

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Um gezielte Maßnahmen zur Schadstoffminderung der Reststoffe wie Abgas, Flugstäube, Aschen und Schlacken aus großtechnischen Verbrennungsanlagen treffen zu können, sind detaillierte Kenntnisse der Bildungsmechanismen der Schadstoffe unabdingbar. Zur Ergreifung effizienter und gezielter Maßnahmen, sollten Messsysteme zur Schadstoffdetektion möglichst schnell, kostengünstig und einfach arbeiten. Ziel der vorliegenden Arbeit war, einen Beitrag zur Aufklärung der unterschiedlichen Bildungsmechanismen verschiedener Substanzklassen bei variierenden Betriebsbedingungen zu leisten und somit zur Entwicklung eines Messsystems zur Abschätzung des Toxizitätsäquivalents (I-TEQ) der polychlorierten Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane (PCDD/F) in den Reststoffen aus thermischen Verbrennungsprozessen beizutragen.

1976 wurde 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-para-dioxin (TCDD) bei einem Chemieunfall in Seveso (Italien) als technische Verunreinigung freigesetzt [1] und erlangte einen großen Bekanntheitsgrad. 1977 wurden die beiden Substanzgruppen der polychlorierten Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane (PCDD/F) erstmals in Flugaschen und Rohgasproben aus niederländischen Müllverbrennungsanlagen detektiert [2]. Der unter dem Namen „Seveso Gift“ bekannteste toxischste Vertreter dieser Substanzklassen, das 2,3,7,8-TCDD zeichnet sich, wie auch andere in diesen Positionen chlorierten Dioxine, durch seine außerordentlich hohe Toxizität, Persistenz und Stabilität aus [3]. Neben der thermischen Abfallentsorgung (Altholzverbrennung, Müllverbrennung) erwiesen sich auch andere industrielle Verbrennungsprozesse wie z.B. die Energieerzeugung (Kraftwerke), die stahl- und metallverarbeitende Industrie [4], [5], [6], [7] und Emissionen aus Dieselmotoren [8] als wichtige Quellen für PCDD/F Emissionen. Neben den PCDD/F entstehen bei industriellen Verbrennungsprozessen als weitere Schadstoffe eine breite Palette an chlorierten Aromaten, wie polychlorierte Benzole (PCBz), polychlorierte Phenole (PCPh) und polychlorierte Biphenyle (PCB). Diese Substanzklassen werden als Leitverbindungen (Surrogate) für die direkte oder indirekte Bildung der PCDD/F diskutiert. Des Weiteren sind hier die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) zu nennen, die nach Störungen in der Verbrennungsführung ein ähnliches sogenanntes „Memory-Verhalten“ wie die PCDD/F zeigen [9], [10], [11], [12]. Unter

Memory Verhalten wird hier, die über den Zeitraum der Störung in der Verbrennungsführung hinausgehende vermehrte Bildung dieser Substanzgruppen verstanden. Es wird vermutet, dass diese Memory Effekte durch thermisch stabile Kohlenstoffablagerungen an den heißen Anlagenwänden, die mit der Zeit oxidiert werden, zustande kommen. Die größte toxische Relevanz haben hierbei die Stoffe, die bei der Berechnung der sogenannten Dioxin-Toxizitätsäquivalente zu berücksichtigen sind (nach WHO: PCDD/F und zu einem geringen Anteil PCB) [13].

Darüber hinaus sind mindestens 250 Komponenten von flüchtigen organischen Substanzen aus Emissionen von Müllverbrennungsanlagen identifiziert, die alle einen Konzentrationsbereich von mindestens 50 ng/m³ aufweisen [14].

Man unterscheidet zwischen brennstoffabhängigen Schadstoffen, d.h. Schadstoffe, die selbst oder deren Vorläufer bereits im Brennstoff enthalten sind (z.B. Schwermetalle) und prozessabhängigen Schadstoffen wie z.B. PCDD/F, PCBz, PCPh und PAK, die je nach Verbrennungsbedingungen in höheren oder niedrigeren Konzentrationen neu gebildet werden. Für eine effiziente Minderung der Emissionen dieser prozessabhängigen Schadstoffe bieten sich prozessintegrierte Verfahren, die sogenannten Primärmaßnahmen an, die durch eine Verbesserung der Prozessführung bereits die Bildung der Schadstoffe minimieren.

Nicht nur die Emissionen aus Verbrennungsprozessen, sondern auch die festen Rückstände, wie Kessel- und Filterstäube sind teilweise hoch schadstoffbelastet und müssen entsprechend entsorgt werden (Deponierung unter Tage).

Die Belastung der Reststoffe aus der thermischen Abfallbehandlung, vor allem der Flugaschen, mit z.B. PCDD/F unterliegt ganz erheblichen Variationen. Hierbei spielen die Anlagenbedingungen der Müllverbrennungsanlagen (MVA) eine entscheidende Rolle. Durch die hoch effektiven, teilweise redundant ausgelegten Filter- und Rückhaltenanlagen wird heutzutage ein Austrag erhöhter Schadstoffkonzentrationen im Rohgas über das emittierte Reingas mit Sicherheit vermieden. Für die anderen Austragspfade (feste Reststoffe) stellt sich die Lage anders dar. Durch prozessbedingte Parameter kann es zu Erhöhungen der Schadstoffkonzentrationen im Rohgas kommen, die bei der Abkühlung der Rauchgase durch Sorption an den Flugaschen zu signifikant erhöhten Belastungen der Reststoffe führen können.

Vorraussetzung für die Entwicklung prozessintegrierter Minderungsverfahren ist allerdings eine detaillierte Kenntnis der chemischen Zusammenhänge zwischen Betriebsbedingungen und Schadstoffbildung, sowie den Korrelationen zwischen den verschiedenen Schadstoffen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird auf aktuellen Ergebnissen, die mit lasermassenspektrometrischen Methoden (REMPI-TOFMS – *Resonance Enhanced Multiphoton Ionization-Time Of Flight Mass Spectrometry*), sowie konventioneller Spurenanalytik gewonnen wurden [15], [16], [17], [18], [19] aufbauend, die Korrelation zwischen verschiedenen Schadstoffen und Betriebsbedingungen untersucht. Zunächst wurde der Variationsbereich der zu untersuchenden Schadstoffe an drei Anlagen zur thermischen Abfallbehandlung, einer Pilotverbrennungsanlage zur Holzverbrennung, einer Chargenrostversuchsanlage und einer Kleinf Feuerungsanlage evaluiert. Erst mit Hilfe dieser Kenntnisse lassen sich mögliche Auswirkungen von bestimmten Betriebsbedingungen auf ihre Signifikanz einschätzen. Der Einfluss verschiedener Betriebsbedingungen auf die Konzentration und die Schadstoffmuster, sowohl im Rohgas als auch in den festen Reststoffen wurde mit Hilfe statistischer Verfahren bestimmt.

An der Pilotverbrennungsanlage sowie an einer der drei Hausmüllverbrennungsanlagen stand die Charakterisierung von länger andauernden Phasen erhöhter Emissionen von PAK und PCDD/F nach kurzzeitigen Störungen der Verbrennungsbedingungen, nicht nur für den Brennstoff Müll, sondern auch für den Brennstoff Holz, im Vordergrund. Die genauere Charakterisierung dieses Memory-Emissions Effektes, der nicht mit Memory-Effekten in den Wäschern der Rauchgasreinigungseinheiten zu verwechseln ist, soll helfen, die Auswirkungen dieses Schadstoffbildungsweges auf die Emissionsbilanzen zu klären und somit einen wichtigen Beitrag zur Minderung der Schadstoffe in den Reststoffen zu leisten.

Als besonderer Betriebszustand wurde an einer Müllverbrennungsanlage der Anfahrvorgang aus dem kalten Betriebszustand detailliert, in einer Langzeitmessung, evaluiert. Der Anfahrvorgang aus dem kalten Anlagenzustand stellt einen besonderen Betriebszustand dar, da jede Anlage turnusmäßig ein bis zweimal im Jahr abgestellt und gewartet werden muss. Die Optimierung des Anfahrprozesses birgt ein großes Potenzial zur Reduzierung der Schadstoffemissionen und der Schadstoffbelastung der Reststoffe [20], [21], [22], [23], da bei einem nicht optimierten Anfahren auch schon mal der durch die

17. Bundes-Immissionsschutzverordnung [24] gesetzlich vorgeschriebene Grenzwert von 0,1 ng I-TEQ/m³ überschritten werden kann.

Die Arbeit beschäftigt sich mit folgenden Hauptaufgabenstellungen:

1. Evaluierung der Variationsbreite der relevanten organischen Schadstoffe in den Emissionen und festen Reststoffen aus der thermischen Abfallbehandlung und der Holzverbrennung
2. Welchen Einfluss haben die verschiedenen Betriebsbedingungen auf die Schadstoffmuster und die möglichen Bildungswege?
3. Kann man Indikatorsubstanzen zur Vorhersage des I-TEQ in den Emissionen und den Reststoffen aus der thermische Abfallbehandlung identifizieren?
4. Lassen sich anhand der Isomerenmuster der Schadstoffe Rückschlüsse auf die Bildungsmechanismen ziehen?

2 Substanzklassen und Schadstoffbildung

2.1 Substanzklassen

Aus der großen Palette, der bei Verbrennungsbedingungen entstehenden organischen Spurenstoffe, befasst sich diese Arbeit mit folgenden ausgewählten Substanzklassen:

- Polychlorierte Dibenzo-para-dioxine (PCDD)
- Polychlorierte Dibenzofurane (PCDF)
- Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)
- Polychlorierte Benzole (PCBz)
- Polychlorierte Phenole (PCPh)

Die Auswahl der in dieser Arbeit untersuchten organischen Spurenstoffe beschränkt sich auf die toxischsten (PCDD/F) und die mit der PCDD/F-Bildung vermutlich direkt oder indirekt in Zusammenhang stehenden organischen Substanzklassen.

Bei den PCDD/F im allgemeinen Sprachgebrauch auch vereinfacht „Dioxine“ genannt, handelt es sich um trizyklische aromatische Ether. Das PCDF-Molekül ist planar gebaut, wohingegen das PCDD-Molekül leicht gewinkelt ist. Bei diesen Verbindungen sind zwischen 1 und 8 H-Atome durch Cl-Atome ersetzt. Die systematische Nummerierung der Substituenten erfolgt nach den Regeln der International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). Einzelverbindungen mit gleicher Anzahl Chlorsubstituenten werden als Homologen bezeichnet. Demzufolge gibt es für die PCDD und PCDF jeweils 8 Homologengruppen. Innerhalb einer Homologengruppe werden verschiedene Stellungsisomere unterschieden. Die einzelnen Vertreter der von einem bestimmten Grundkörper abgeleiteten chemischen Substanzklassen werden unter dem Überbegriff „Kongenerere“ zusammengefasst. Insgesamt gibt es von den PCDD 75 Kongenerere und wegen einer fehlenden Symmetrieachse von den PCDF 135 verschiedene Kongenerere.

Das vergesellschaftete Vorkommen der polychlorierten Benzole und Phenole in Emissionsproben von Verbrennungsprozessen mit den PCDD/F wurde bereits sehr früh erkannt [2] [25], [26].

Im weiteren Verlauf der Forschung befasste sich eine Vielzahl von Arbeiten mit der Korrelation der Konzentrationen der PCBz und PCPh zu den PCDD/F, so dass man in diesem Zusammenhang von den am häufigsten und besten untersuchten Substanzklassen sprechen kann.

Von den PCBz gibt es 6 Homologengruppen mit insgesamt 12 Kongeneren. Von den PCPh gibt es in 5 Homologengruppen 19 verschiedene Kongenerere. In Abbildung 2-1 sind die Strukturformeln für die untersuchten Chloraromaten dargestellt.

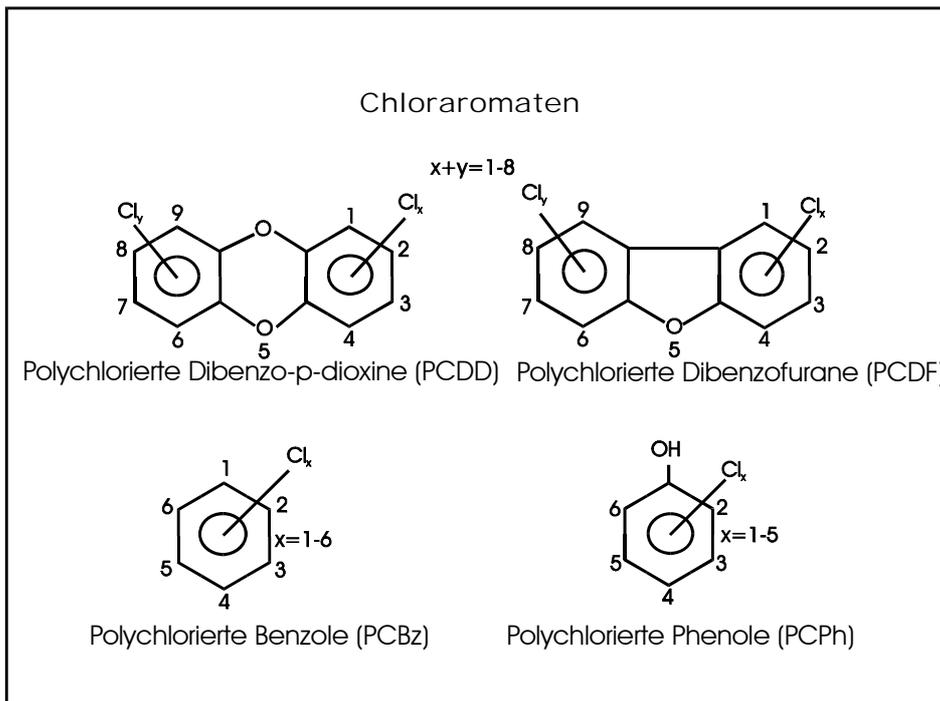


Abbildung 2-1: Strukturformel der untersuchten Chloraromaten

Die Substanzgruppe der polyzyklischen Kohlenwasserstoffe (PAK) umfasst weit mehr als 100 Substanzen, deren Moleküle mindestens zwei miteinander verbundene aromatische Ringe aufweisen. Einzelne Wasserstoffatome können dabei durch funktionelle Gruppen substituiert sein. Die für Tier und Mensch toxikologisch bedeutendsten Vertreter befinden sich in der Gruppe mit 4-7 Ringen. Benz(a)pyren (BaP) wird in der analytischen und regulatorischen Praxis als Leitsubstanz verwendet. Die in dieser Arbeit untersuchten PAK umfassen die 16 von der Environmental Protection Agency (EPA), der Umweltbehörde der USA, benannten PAK [27] und zusätzlich die nicht EPA PAK Reten, Benzo(e)pyren, Perylen und Coronen.

Mittels einer in den letzten Jahren entwickelten lasermassenspektrometrischen Methode (REMPI-TOFMS) ist es unter anderem gelungen polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) on-line zu detektieren. Dabei konnte für die PAK ein Memory-Emissionseffekt beobachtet werden, der mit einer drastischen Änderung des PCDD/F Homologenprofils einhergeht [12], [11]. In diesen Untersuchungen konnte ebenfalls festgestellt werden, dass die Bildung alkylierter PAK temperaturabhängig ist. Im Tieftemperaturbereich wurden vermehrt alkylierte PAK gefunden, während im Hochtemperaturbereich $>700^{\circ}\text{C}$ mehr unalkylierte PAK zu finden waren. Von den alkylierten PAK ist das Reten als wichtige Indikatorsubstanz bei der Holzverbrennung zu nennen. Aus anderen Studien ist bereits bekannt, dass die Bildung der PCDF, mit dem Vor-

kommen von PAK zusammenhängt [28], [29], [30]. Insbesondere scheinen die PAK eine wichtige Rolle zu spielen, in denen bereits die Biphenyl-Struktur als Strukturelement vorliegt, wie z.B. im Fluoren, Biphenyl und Phenanthren [31].

In Abbildung 2-2 und Abbildung 2-3 sind die Strukturformeln der in dieser Arbeit zusätzlich untersuchten 4 Nicht EPA PAK und der 16 EPA PAK dargestellt.

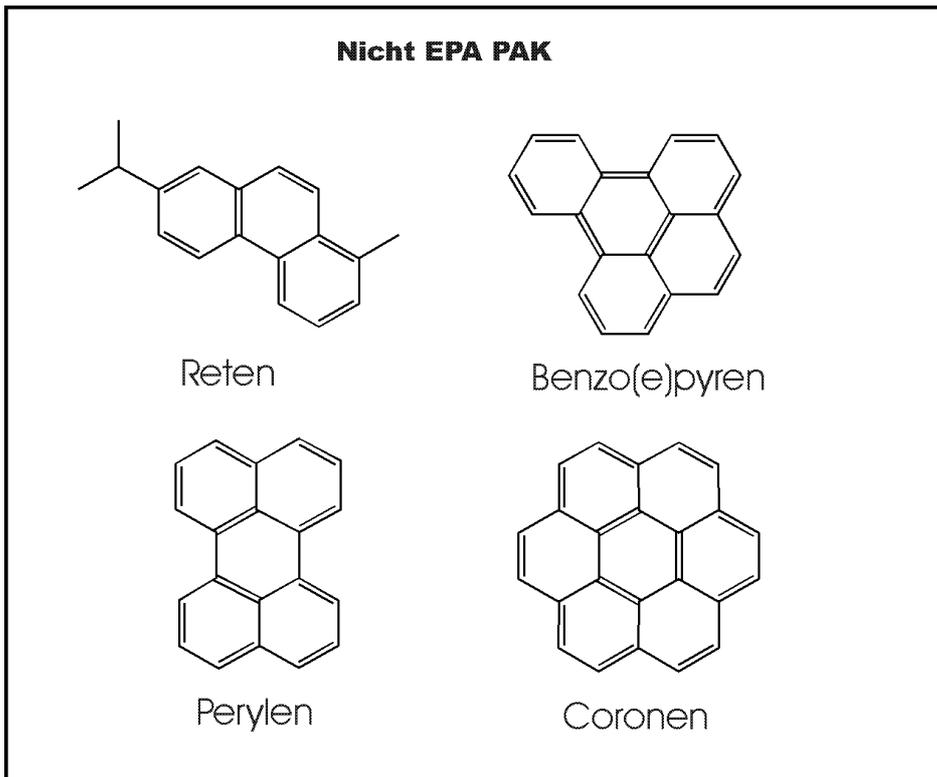


Abbildung 2-2: Strukturformeln der untersuchten Nicht EPA PAK

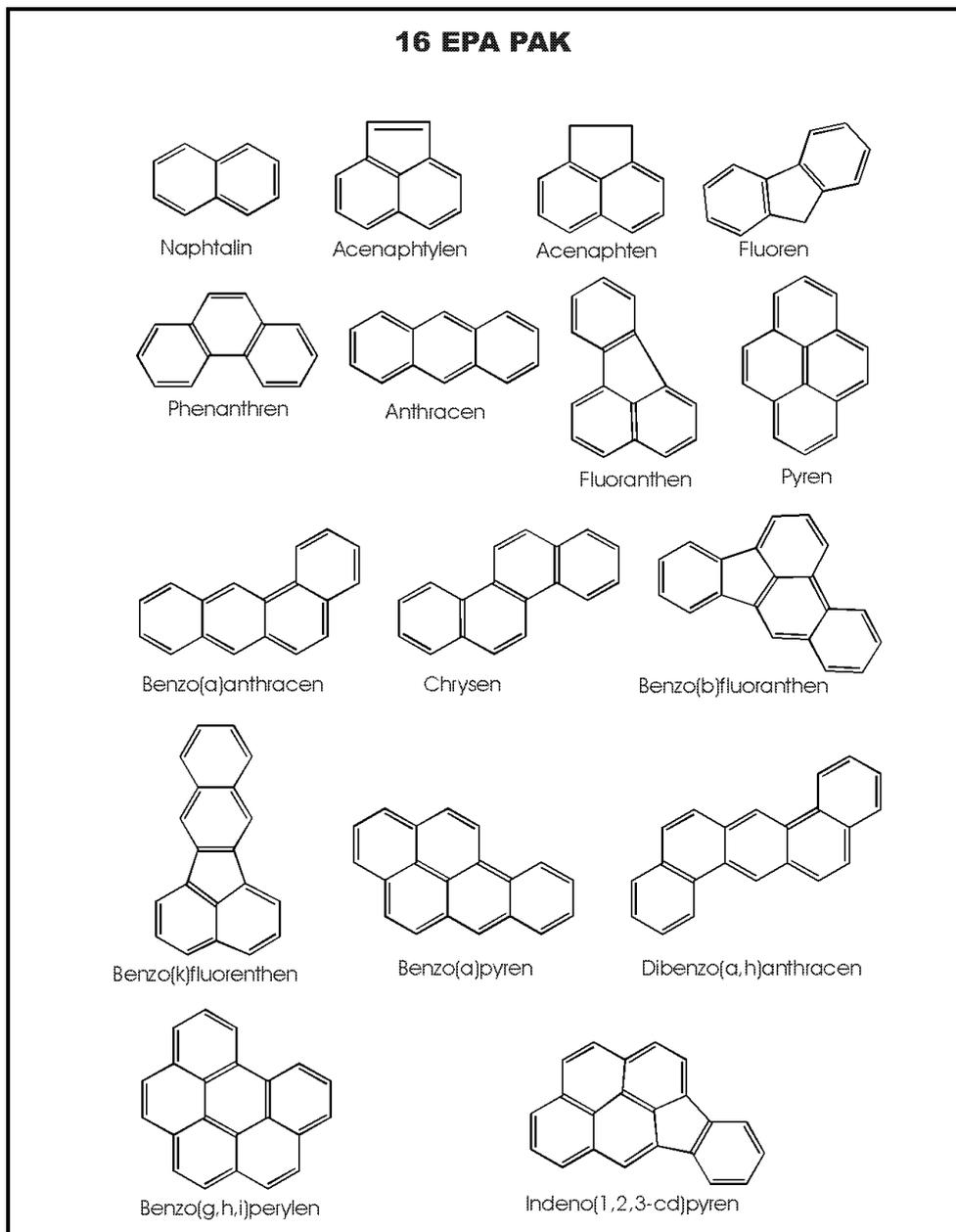


Abbildung 2-3: Strukturformel der 16 EPA PAK

2.2 Eigenschaften der untersuchten Substanzklassen

2.2.1 Polychlorierte Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane (PCDD/F)

Die PCDD und PCDF liegen in reiner Form bei 25°C als farblose, kristalline Festkörper vor. Ihre Schmelzpunkte liegen zwischen 105°C und 330°C, die Siedepunkte zwischen

315°C und 537°C [3]. Sie zeichnen sich durch eine hohe Lipophilie, geringe Wasserlöslichkeit und einen geringen Dampfdruck aus.

Mit zunehmendem Chlorierungsgrad nehmen Wasserlöslichkeit und Dampfdruck ab. Die Lipophilie hingegen nimmt mit zunehmenden Chlorierungsgrad zu (Abbildung 2-4). Die PCDD/F zeigen eine weitgehende Inertheit gegen Säuren und Laugen. Sie sind chemisch reaktionsträge und thermostabil bis zu Temperaturen von 700°C. Sie unterliegen jedoch dem photochemischen Abbau, welches man sich bei Dekontaminierungsmethoden zunutze macht.

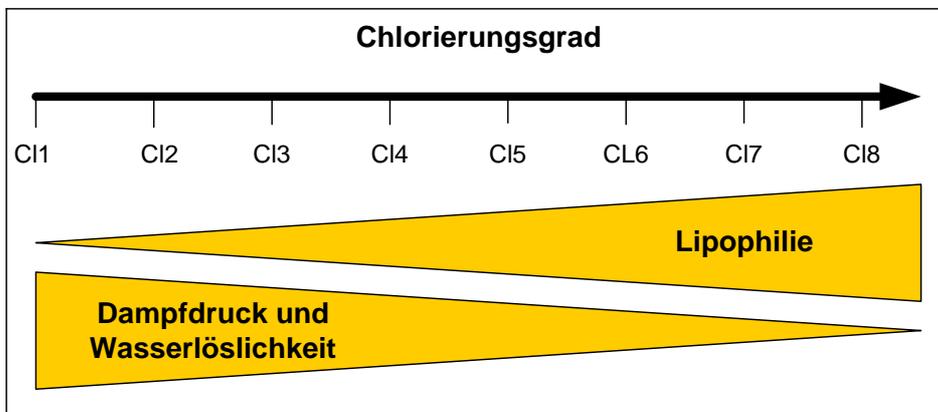


Abbildung 2-4: Abhängigkeit physiochemischer Eigenschaften vom Chlorierungsgrad

Die PCDD/F sind persistent und akkumulieren in der Nahrungskette. Das toxische Verhalten der unterschiedlichen Kongenere ist trotz ähnlicher physikalischer und chemischer Eigenschaften stark unterschiedlich. Das größte toxische Potenzial für den Menschen besitzen die 17 Kongenere, die in 2,3,7,8-Position chloriert sind. Sie reichern sich im menschlichen Körper, insbesondere im Fettgewebe an. Der toxischste Vertreter dieser Substanzklasse ist das 2,3,7,8-p-TCDD (Abbildung 2-5), das als „Seveso Gift“ Geschichte machte.

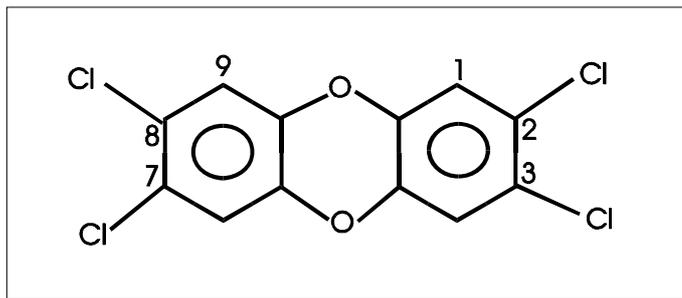


Abbildung 2-5: Strukturformel 2,3,7,8-TCDD

Die toxischen Wirkungen der PCDD/F beim Menschen drücken sich hauptsächlich in Hauterkrankungen (Chlorakne), Leberschäden und psychischen Störungen aus. Der molekulare Wirkmechanismus der PCDD/F im Organismus ist bisher noch nicht vollständig aufgeklärt. Man geht jedoch von der Bindung des 2,3,7,8-p-TCDD an den sog. Ah-Rezeptor (**AhR** „**A**romatic-**h**ydrocarbon-**R**ezeptor“) aus, der ein Rezeptor eines bestimmten Proteins (des sog. „**h**eat-**s**hock-**p**rotein **hsp** 90“) im Zellinnern (Cytosol) ist. Die Bindung des AhR-Dioxin Komplexes an die DNA des Zellkerns bewirkt die Expression verschiedener Gene, die zur Transkription von m-RNA führt, die in das Cytosol eingeschleust wird. Der auf einer Aktivierung der Transkription beruhende Mechanismus wird als Enzyminduktion bezeichnet. Der Hormonstoffwechsel kann nachhaltig beeinflusst werden.

Die akute Toxizität des 2,3,7,8-p-TCDD wird nur noch von einigen wenigen Naturstoffen übertroffen, wie z.B. vom Botulinus Toxin A.

Zur Abschätzung des von PCDD/F-Gemischen ausgehenden Risikos bedient man sich des Konzeptes der Toxizitätsäquivalente (TEQ). Dabei wird die Wirkungsstärke eines Kongeners in Relation zu der des 2,3,7,8-p-TCDD angegeben, dessen Toxizitätsäquivalenzfaktor (TEF) mit 1 festgelegt wurde. Durch Multiplikation der gemessenen Konzentrationen des jeweiligen Kongeners mit dem entsprechenden TEF und anschließender Addition der so gewichteten Konzentrationswerte der 17 2,3,7,8-substituierten Kongenere, ergibt sich der sog. I-TEQ Wert (**I**nternational **T**oxicity **E**quivalent). Der I-TEQ ergibt diejenige Konzentration des PCDD/F-Gemisches, von der die gleiche toxische Wirkung ausgehen würde, wie vom 2,3,7,8-p-TCDD.

Das Konzept beruht auf der Annahme grundsätzlich gleicher Wirkungsprinzipien, jedoch unterschiedlicher Wirkungsstärke.

Leider existiert zur Berechnung des TEQ kein einheitliches Modell, sondern es existieren verschiedene Modelle, die sich hauptsächlich in der Bewertung der Penta-CDF und den Octa-CDD/F unterscheiden. Die in dieser Arbeit genannten Werte beziehen sich auf den Nato/CCMS-ITEQ [32]. Daneben gibt es noch das ältere Modell der BGA/UBA [33] und das neuere Modell der WHO [34]. In Tabelle 2-1 sind die Gewichtungen der drei unterschiedlichen Modelle einander gegenübergestellt.

Tabelle 2-1: Verschiedene Modelle zur Berechnung des TEQ

Kongener/Homologe	TEF (UBA 1985)	TEF (Nato/CCMS 1988)	TEF (WHO 1998)
2,3,7,8-TCDD	1	1	1
Σ TCDD	0,001	-	-
1,2,3,7,8-PeCDD	0,1	0,5	1
Σ PeCDD	0,01	-	-
2,3,7,8-subst. HxCDD	0,1	0,1	0,1
Σ HxCDD	0,01	-	-
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,01	0,01	0,01
Σ HpCDD	0,001	-	-
OCDD	0,001	0,001	0,0001
2,3,7,8-TCDF	0,1	0,1	0,1
Σ TCDF	0,001	-	-
1,2,3,7,8-PeCDF	0,1	0,05	0,05
2,3,4,7,8-PeCDF	0,1	0,5	0,5
Σ PeCDF	0,01	-	-
2,3,7,8-subst.HxCDF	0,1	0,1	0,1
Σ HxCDF	0,01	-	-
2,3,7,8-subst.HpCDF	0,01	0,01	0,01
Σ HpCDF	0,001	-	-
OCDF	0,001	0,001	0,0001

Zusätzlich zu den 17 2,3,7,8-substituierten PCDD/F wurden von einem Großteil der untersuchten Rauchgas- und Feststoffproben auch die niederhalogenierten (Cl1-Cl3) PCDD/F und die Isomere der übrigen Chlorierungsgrade bestimmt.

2.2.2 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoff (PAK)

Bei der ebenfalls in dieser Arbeit untersuchten Stoffklasse der PAK handelt es sich bei zahlreichen Vertretern dieser Gruppe um Substanzen mit einem hohen ökotoxischen Potenzial. Ihre umweltchemische Bedeutung liegt im krebserzeugenden (kanzeroge-

nen), krebserzeugenden (karzinogenen), Missbildungen verursachenden (teratogenen) und anderwärts genotoxischen (mutagenen) Potenzial einiger Einzelsubstanzen.

Ein besonders hohes toxisches Potenzial besitzt das Benz(a)pyren. Um die Toxizität von PAK Gemischen abzuschätzen bedient man sich einer ähnlichen Methode wie bei den PCDD/F, indem man Benz(a)pyren als Bezugssubstanz verwendet [35].

Bei dieser Methode werden die relativen Anteile der 1-16 EPA-PAK-Einzelsubstanzen zu Benzo(a)pyren mit den entsprechenden relativen Potenzen (TEF) nach EPA (**Office of Pesticides, Pollution Prevention and Toxics OPPTS**) einmultipliziert und die erhaltenen Toxizitätsäquivalente aufsummiert [36]. PAK Gemische aus Verbrennungsprozessen werden mit einem 10-25 mal größeren krebserzeugenden Potenzial, als das darin enthaltene Benzo(a)pyren alleine eingeschätzt. Für einige Vertreter dieser Substanzklasse konnte im Tierversuch eine kanzerogene Wirkung nachgewiesen werden. Für Benz(a)anthracen, Benzo(a)pyren und Dibenz(a,h)anthracen wird auch von einer Kanzerogenität für den Menschen ausgegangen. Sie können zu Haut- und Lungenkrebs führen. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass auch für die Toxizitätsabschätzung der PAK mehrere unterschiedliche Modelle existieren. Da in dieser Arbeit jedoch die PAK nicht im Hinblick auf ihre Toxizität untersucht wurden, werden in dieser Arbeit keine Angaben zum TEQ für die PAK gemacht. Bei den Untersuchungen zu den PAK standen mechanistische Aspekte im Hinblick auf die PCDD/F-Bildung im Vordergrund. Tabelle 2-2 zeigt einige physikalisch chemische Eigenschaften der PAK. Der Vollständigkeit halber sind in Tabelle 2-2 die TEF für die PAK nach OPPTS mit tabelliert.

Tabelle 2-2: Physikalisch chemische Eigenschaften der untersuchten PAK

Substanz	Summenformel	Molgewicht [g/mol]	Smp. [°C]	Sdp. [°C]	TEF	Aussehen
Naphtalin	C10H8	128,17	80,6	218		farblos-brauner Feststoff, hygroskopisch
Acenaphtylen	C12H8	152,20	93,5-94,5	265	0,01	
Acenaphten	C12H10	154,21	95	179		weiße Kristalle
Fluoren	C13H10	166,22	116	295		weiße Flocken
Phenanthren	C14H10	178,23	99,5	340		farbloser Feststoff oder monoklinische Kristalle
Anthracen	C14H10	178,23	217,5	340	0,01	weiße kristalline Flocken, blau violette Fluoreszenz
Fluoranthren	C16H10	202,56	110,8	375	0,01	bunte Nadeln
Pyren	C16H10	202,56	156	404		farblos bis gelblicher Feststoff
Benzo(a)anthracen	C18H12	228,29	159,8	437,6	0,1	farblose Blätter oder Blättchen
Chrysen	C18H12	228,29	255,8	448	0,01	weiße Kristalle, orthorhombische bipyramidale Platten
Benzo(b)fluoranthren	C20H12	252,31	167	357	1	Nadeln
Benzo(k)fluoranthren	C20H12	252,31	215,7	480	0,1	blaßgelbe Nadeln
Benzo(a)pyren	C20H12	252,31	176,5	495	1	gelbe Nadeln
Dibenzo(a,h)anthracen	C22H14	278,35	266	524	1	weiße Kristalle
Benzo(g,h,i)perylen	C22H12	276,34	278,3	500	0,01	
Indeno(1,2,3-cd)pyren	C22H12	276,34	162,5	536	0,1	
Reten	C18H18	234,34	99	390-394		Plättchen oder Schuppen (aus Ethanol)
Benzo(e)pyren	C20H12	252,31	178	492		farblose Kristalle
Perylen	C20H12	252,31	273-274			
Coronen	C24H12	300,36	438	525		

Bei der Stoffgruppe der PAK handelt es sich bei Raumtemperatur um feste, kristalline Verbindungen. Sie sind sehr schlecht bis gar nicht wasserlöslich, wobei die Wasserlöslichkeit mit zunehmender Zahl der Ringe abnimmt. Aufgrund ihrer Hydrophobie sind sie wie alle aliphatischen Kohlenwasserstoffe gut löslich in organischen Lösungsmitteln. Die Siedepunktsbereiche liegen zwischen 218°C und über 500°C. Die PAK zeichnen sich durch schwere biologische Abbaubarkeit aus und akkumulieren im Organismus durch Speicherung in Fett und Fettgewebe [37].

2.2.3 Polychlorierte Benzole (PCBz) und polychlorierte –Phenole (PCPh)

Die wie die PCDD/F zu den Chloraromaten zählenden polychlorierten Benzole und polychlorierten Phenole wurden in dieser Arbeit ebenfalls untersucht, da sie bei der Bildung der PCDD/F als Vorläuferverbindungen eine tragende Rolle spielen [25], [38], [39], [40], [41], [42], [43], [44]. Sie zählen zu den Organochlorverbindungen, die in der Natur sehr selten vorkommen. Die als Schadstoffe bedeutsamen Verbindungen dieser Stoffklasse entstammen der chemischen Synthese. Es sind chemisch stabile und gut fettlösliche Stoffe, die sich daher im Organismus gut ansammeln können. Bei den polychlorierten Benzolen handelt es sich bei Monochlorbenzol und den drei isomeren Dichlorbenzolen um farblose bis gelblich zähflüssige, zum Teil flüchtige Substanzen. Ab den trichlorierten Benzolen handelt es sich um weiße bis gelblich weiße Feststoffe,

die als Kristalle, Nadeln oder Flocken vorliegen. Der Siedepunktsbereich der Chlorbenzole liegt zwischen 132°C für Monochlorbenzol und 325°C für Hexachlorbenzol.

Die Wasserlöslichkeit der polychlorierten Benzole nimmt mit steigendem Chlorierungsgrad, von recht gut wasserlöslich beim Monochlorbenzol bis nahezu unlöslich beim Hexachlorbenzol, ab. Ebenso nehmen der Dampfdruck und die chemische Reaktivität mit steigendem Chlorierungsgrad ab.

Die Chlorbenzole sind im Dunkeln stabil und können im Boden durch Sorption irreversibel festgelegt werden. Chlorbenzole wirken auf Mikroorganismen toxisch, weswegen sie auch als Herbizide, Insektizide und Desinfektionsmittel Verwendung finden.

Im menschlichen Organismus können sie die Fortpflanzung beeinträchtigen, Leber und Blut schädigend wirken und sich im Körper anreichern. Sie wirken krebserzeugend ohne genotoxische Effekte.

In Tabelle 2-3 sind einige physikalisch-chemische Eigenschaften der untersuchten Chlorbenzole zusammengestellt.

Tabelle 2-3: Physikalisch-chemische Eigenschaften der untersuchten Chlorbenzole

Substanz	Summenformel	Molgewicht [g/mol]	Smp. [°C]	Sdp. [°C]	Aussehen
Monochlorbenzol	C ₆ H ₅ Cl	112,56	-45,6	132	farbl. Flüssigk. mit arom. Geruch
1,2-Dichlorbenzol	C ₆ H ₄ Cl ₂	147	-17	180	gelblich zähfließende Flüssigkeit
1,3-Dichlorbenzol	C ₆ H ₄ Cl ₂	147	-24,7	173	farblose Flüssigkeit
1,4-Dichlorbenzol	C ₆ H ₄ Cl ₂	147	54-56	174	farblose, stark riechende, flüchtige Masse
1,3,5-Trichlorbenzol	C ₆ H ₃ Cl ₃	181,45	63-65	208	weiße bis gelbe Nadeln
1,2,4-Trichlorbenzol	C ₆ H ₃ Cl ₃	181,45	16	213	farbloser Stoff
1,2,3-Trichlorbenzol	C ₆ H ₃ Cl ₃	181,45	53-55	221	weiße Kristalle
1,2,3,5-Tetrachlorbenzol	C ₆ H ₂ Cl ₄	215,9	54	246	weißer Feststoff, schlecht wasserlös.
1,2,4,5-Tetrachlorbenzol	C ₆ H ₂ Cl ₄	215,9	139	246	weiße Flocken, unlöslich in Wasser
1,2,3,4-Tetrachlorbenzol	C ₆ H ₂ Cl ₄	215,9	43-47	254	weiße Nadeln
Pentachlorbenzol	C ₆ HCl ₅	250,34	86	276	weiße Kristalle, nahezu unlös. in Wasser
Hexachlorbenzol	C ₆ Cl ₆	284,78	230	325	weiße Nadeln, unlös. in Wasser

Die Chlorphenole sind wegen ihrer Hydroxylgruppe gut wasserlösliche Feststoffe, die meist als weiße Kristalle oder Nadeln vorliegen. Die Wasserlöslichkeit nimmt mit steigendem Chlorierungsgrad ab. Sie besitzen sehr niedrige Dampfdrücke die mit steigendem Chlorierungsgrad weiter abnehmen. Die Siedepunktsbereiche liegen zwischen 145°C und 310°C, wobei einige Vertreter nur sublimieren. Chlorphenole können

durch Sorption an Partikel festgelegt, jedoch aufgrund ihrer Wasserlöslichkeit durch Auswaschen wieder freigesetzt werden. Vertreter dieser Stoffgruppe wie z. B. Pentachlorphenol, welches wegen seiner bakteriziden und fungiziden Eigenschaften in entsprechenden Mitteln Verwendung findet, sind altlastenrelevant, persistent, ökotoxikologisch und humantoxikologisch bedenklich.

Tabelle 2-4 gibt einige physikalisch-chemische Eigenschaften der untersuchten Chlorphenole wieder.

Tabelle 2-4: Physikalisch-chemische Eigenschaften der untersuchten Chlorphenole

Substanz	Summenformel	Molgewicht [g/mol]	Smp. [°C]	Sdp. [°C]	Aussehen
2-Monochlorphenol	C ₆ H ₄ OH	128,56	8	175-176	
3-Monochlorphenol	C ₆ H ₄ OH	128,56	33-35	214	
4-Monochlorphenol	C ₆ H ₄ OH	128,56	43-45	220	
2,3-Dichlorphenol	C ₁₂ H ₃ OH	163	58-60	206	Kristalle
2,4-Dichlorphenol	C ₁₂ H ₃ OH	163	42-43	209-210	weißer Feststoff
2,5-Dichlorphenol	C ₁₂ H ₃ OH	163	56-58	211	weiße Kristalle
2,6-Dichlorphenol	C ₁₂ H ₃ OH	163	65-68	218-220	weiße Kristalle
3,4-Dichlorphenol	C ₁₂ H ₃ OH	163	66-68	145-146	weiße Nadeln
2,3,4-Trichlorphenol	C ₁₃ H ₂ OH	197,45	79-81	sublimiert	Nadeln
2,3,5-Trichlorphenol	C ₁₃ H ₂ OH	197,45	57-59	248-249	lange, farblose Nadeln
2,3,6-Trichlorphenol	C ₁₃ H ₂ OH	197,45	55-57	253	farblose Nadeln
2,4,5-Trichlorphenol	C ₁₃ H ₂ OH	197,45	67-69	248	weiße Nadeln, braune Flocken
2,4,6-Trichlorphenol	C ₁₃ H ₂ OH	197,45	64-66	246	gelbe-pink orange Kristalle
2,3,4,5-Tetrachlorphenol	C ₁₄ H ₁ OH	231,89	115	sublimiert	weiß, braune Nadeln
2,3,5,6-Tetrachlorphenol	C ₁₄ H ₁ OH	231,89	114-116	164	Blätter
Pentachlorphenol	C ₁₅ H ₀ OH	266,34	174	310	farbloser Feststoff,

2.3 Bildungsmechanismen der untersuchten Substanzklassen

Die in der vorliegenden Arbeit betrachteten chloraromatischen und aromatischen Verbindungen wurden größtenteils nie gezielt zu industriellen Zwecken synthetisiert. Sie entstehen hauptsächlich als Produkte der unvollständigen Verbrennung (Products of Incomplete Combustion (PIC) bei Verbrennungsprozessen jeglicher Art. Im folgenden Abschnitt wird auf die „natürlichen“ Bildungswege dieser Substanzklassen eingegangen.

2.3.1 Bildung der polychlorierten Dibenzo-p-dioxine/Dibenzofurane (PCDD/F)

Die Stoffgruppe der PCDD/F werden und wurden nie gezielt hergestellt. Sie werden als Verunreinigungen bei verschiedenen Syntheseprozessen zur Herstellung chlorierter Chemikalien gebildet und sie entstehen in Gegenwart von Chlor bei praktisch allen Verbrennungsprozessen. So z.B. bei der Trichlorphenol-Produktion, eines Grundstoffes zur Herbizid-Herstellung, bei der Herstellung von Trichlorphenoxyessigsäure, bekannt geworden unter dem Namen „Agent-Orange“ und bei der Herstellung von Hexachlorphenen zur Hautdesinfektion. Prinzipiell scheint auch die Möglichkeit natürlicher Bildungsprozesse gegeben. In in vitro Versuchen konnten Chlorphenole in einer biochemisch katalysierten Oxidation in Gegenwart von Peroxidasen zu PCDD/F umgesetzt werden [45]. Eine umfassende systematische Übersicht über die Quellen der PCDD/F Entstehung wird in [13] gegeben.

Für die Bildung der PCDD/F aus thermischen Quellen werden 4 Bildungswege verantwortlich gemacht.

- ❖ Gasphasenbildung (homogene Reaktionen in der Gasphase aus Vorläuferverbindungen)
- ❖ Bildung auf Oberflächen (heterogene metallkatalysierte Reaktionen aus Vorläuferverbindungen), z.B. PCPh (als Vorläufer für PCDD), PCBz (als Vorläufer für PCDF), PCB (als Vorläufer für PCDF) und PAK (als Vorläufer für PCDF).
- ❖ De-novo Synthese (heterogene Reaktionen auf Oberflächen) aus den Elementen C, H, Cl und O.
- ❖ PCDD/F, die mit dem Eingangsmaterial in den Verbrennungsprozess gelangen und unter den gegebenen Verbrennungsbedingungen nicht zerstört und mit den Emissionen wieder ausgetragen werden.

2.3.1.1 Gasphasenbildung

Von den hier vorgestellten Bildungswegen spielte die homogene Gasphasenreaktion und der PCDD/F Eintrag mit dem Brenngut nach Fiedler bisher eine untergeordnete

Rolle (Fiedler in [13]). Die beiden Hauptbildungswege für die PCDD/F Emissionen stellen die de-novo Synthese und die heterogene Bildung aus Vorläuferverbindungen dar [13], [46].

Die Bildung der PCDD/F aus polychlorierten Phenolen durch homogene Reaktionen in der Gasphase in einem Temperaturbereich von 500-800°C, wurde auf Grund von Laborversuchen und abgeschätzten Geschwindigkeitskonstanten möglicher Elementarreaktionen als eine zu langsame Reaktion angesehen, als dass sie einen signifikanten Anteil an der Gesamt PCDD/F Emission aus Verbrennungsprozessen darstellen könnte [47]. Aufgrund dieser Ergebnisse konzentrierte sich der Großteil der Forschungsarbeiten zum Bildungsmechanismus der PCDD/F auf oberflächenkatalysierte Bildungsmechanismen. Louw et al. zeigte jedoch, dass möglicherweise ein anderer, schnellerer Bildungsweg in der Gasphase, nämlich die Verknüpfung zweier chlorierter Phenoxyradikale vorliegt [48]. Eine Überprüfung experimenteller Daten mit Ergebnissen aus Modellrechnungen nach dem Shaub und Tsang Mechanismus [47] ergab um 4-8 Größenordnungen niedrigere Werte bei der Modellrechnung im Gegensatz zu experimentellen Daten aus einem Laborreaktor [49]. Auf der Grundlage neuerer Literaturdaten und der Erkenntnis der außerordentlichen Stabilität von Phenoxyradikalen, sind in der jüngeren Literatur neue mechanistische Erklärungsansätze für die PCDD/F-Bildung in homogenen Gasphasenreaktionen entwickelt worden [50], [51], [52], [53]. In diesen Arbeiten konnte gezeigt werden, dass die Bildung der PCDD/F in der Gasphase aus polychlorierten Phenolen als Vorläufersubstanzen grob unterschätzt wurde. Wie Weber et al. zeigte, besteht außerdem für die Bildung der PCDD und der PCDF in der Gasphase aus Phenoxyradikalen eine strenge Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur, dem Substitutionsmuster der Chlorphenole und der Sauerstoffkonzentration [54]. Diese Ergebnisse sind konsistent mit Untersuchungen von Sidhu et al. 1995, in denen ebenfalls im Laborreaktor Chlorphenole mit einem großen Sauerstoffüberschuss in der Gasphase zu nennenswerten Mengen an PCDD reagierten [55]. Von Mulholand et al. konnte für die dichlorierten Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane gezeigt werden, dass nicht nur deren Entstehung als solches, sondern auch die Isomerenverteilung bei der Phenolkondensation in der Gasphase stark temperaturabhängig ist [56]. Neuere Untersuchungen von Babushok et al. bestätigten die Ergebnisse dieser Laborversuche für großtechnische Verbrennungsanlagen. Diesen Untersuchungen ist zu entnehmen, dass die homogene Gasphasenreaktion in Verbrennungsanlagen je nach Betriebszustand der Anlage, insbesondere unter nicht idealen Verbrennungsbedingungen, an Gewicht gewinnen kann

[52]. Ausgehend von der Bildung der PCDF über die Phenolkondensation in der Gasphase entwickelte Ryu et al. ein Modell, welches durch Messen der Verteilung der 19 PCPh eine Abschätzung des Isomerenmusters der polychlorierten Dibenzofurane erlaubt [57].

Neben der Entstehung der PCDD/F in der Gasphase durch Phenolkondensation werden in der Literatur noch andere Vorläufersubstanzen, wie Acetylen diskutiert [58], [59].

Aufgrund dieser neueren Forschungsergebnisse gewinnt der bisher in der Dioxinforschung als nicht relevant für die Gesamtmenge der an den Anlagen gebildeten PCDD/F angesehene Weg der Gasphasenbildung, eine ganz neue Sichtweise. Insbesondere bei nicht stationären Verbrennungsbedingungen ist die Möglichkeit zu bedenken, dass dieser Bildungsweg eventuell einen erheblich größeren Einfluss auf die Gesamtmenge der gebildeten PCDD/F hat als bisher angenommen. Einen Überblick über die Bildungsmechanismen der PCDD/F in Verbrennungssystemen, in dem auch die neueren Forschungsergebnisse mit eingeschlossen sind, wird von Stanmore in einem Übersichtsartikel gegeben [46].

2.3.1.2 Bildung auf Oberflächen aus Vorläuferverbindungen

Die heterogene Bildung der PCDD/F erfolgt auf Oberflächen von zum Beispiel Flugaschen die in jedem Verbrennungsprozess zugegen sind, in einem relativ niedrigen Temperaturbereich von 200-400°C, z.B. in Teilen des Kessels und im Elektrofilter. Man geht davon aus, dass gasförmige Vorläuferverbindungen wie polychlorierte Phenole und Benzole an Oberflächen adsorbieren und unter Metallkatalyse zu PCDD/F umgesetzt werden [60], [46]. Als ein möglicher Bildungsweg wurde dieser Mechanismus erstmals von Dickson und Karasek 1987 in der Literatur erwähnt [61]. Der katalytische Einfluss von Kupfer und Eisen, als Inhaltsstoffe der Flugaschen, konnte anhand vorhandenen Datenmaterials und in Laborexperimenten belegt werden [62], [60, 63], [64]. Kupfer ist seit langem als Oxychlorierungs-Katalysator im sogenannten Deacon Prozeß bekannt und wird für die Niedrig-Temperatur Bildung von Chloraromaten in zahlreichen Laborversuchen verantwortlich gemacht [13], [65]. Der genaue Mechanismus der kupferkatalysierten Bildung der PCDD/F ist nicht bekannt. Aus Laborversuchen weiß man jedoch, dass unter Katalyse von Kupferchlorid vermehrt PCDD gebildet werden

und dass das Isomerenmuster der PCDD zu höher chlorierten Isomeren hin verschoben wird. Ebenso werden innerhalb einer Homologengruppe bestimmte Isomere unter Kupferkatalyse bevorzugt gebildet, welches sich mit einer katalytisch aktivierten Ringkondensation möglicher Vorläuferverbindungen erklären lässt [66]. In der erneuten Aufarbeitung vorhandenen Datenmaterials konnte von Öberg et al. gezeigt werden, dass auch andere in Flugaschen aus MVA's befindlichen Metalle wie z.B. Chrom, gute Oxychlorierungs-Katalysatoren darstellen können [67]. Die Ergebnisse dieser Arbeit lassen darauf schließen, dass neben Kupfer noch andere Metalle wie z.B. Chrom bei der Chloraromatenbildung katalytische Aktivität aufweisen. Zwischen Chrom und insgesamt 52 verschiedenen Chloraromaten konnte eine bessere Korrelation gezeigt werden, als im Vergleich der gleichen Chloraromaten mit Kupfer. Besonders im Hinblick der primärseitigen Schadstoffminimierung in Anlagen zur thermischen Abfallbehandlung ist hier ein wichtiges Potenzial zu sehen.

Neben dem Einfluss des Katalysators spielen noch eine Reihe andere Faktoren sowohl auf die PCDD/F Entstehung als solches, als auch auf das Isomerenmuster eine erhebliche Rolle.

Viele dieser Einflussgrößen wie Chlorgehalt, Sauerstoffgehalt, Temperatur, Verweilzeit und nicht zuletzt die Zusammensetzung der verschiedenen Aschen und Filterstäube wurden in Laborversuchen unter Verwendung von Aschen aus Verbrennungsanlagen oder mit Hilfe von Modellaschen genauer untersucht. Als Modellaschen dienen meistens Mischungen aus Aluminium-, Silicium-, Magnesium- und Calciumoxiden, Kupfer- oder Eisenchlorid als Katalysator und Chlorquelle, sowie Kaliumchlorid [43], [68], [63], [69].

Die Schwierigkeit der Übertragbarkeit der Ergebnisse aus Laborversuchen auf die Gegebenheiten an realen Verbrennungsanlagen, lässt sich allein aus der Vielzahl der unterschiedlichen Anlagen mit ihren zum Teil ebenso differenten Rauchgasreinigungsmaßnahmen ersehen. Ergebnisse aus Laborversuchen können daher immer nur Hinweise in eine bestimmte Richtung geben, die an großtechnischen Verbrennungsanlagen aber möglicherweise durch andere Einflussfaktoren überdeckt werden.

Der Einfluss der Temperatur und des Sauerstoffgehaltes auf die Bildung der PCDD/F wurde von Chang et al. mit drei verschiedenen Aschen (Zyklonasche, Kesselasche und Elektrofilterasche) im Laborversuch untersucht. Dabei zeigten sich für die drei Aschen unterschiedliche Temperaturoptima von 250 –300 °C für die PCDD/F-Bildung und e-

benso unterschiedliche Sauerstoffoptima. Aus dieser Arbeit lässt sich schließen, dass die PCDD/F-Bildung unter anderem stark abhängig ist von der physikalischen und chemischen Zusammensetzung der Flugaschen, welches auch die Partikelgröße (aktive Oberfläche) als auch den Gehalt möglicher Katalysatoren beinhaltet [70].

Außer den Chloraromaten als Vorläuferverbindungen werden in der Literatur noch aliphatische und chloraliphatische Verbindungen diskutiert. Von Lemieux konnte im Laborreaktor eine sehr gute Korrelation von z.B. der Konzentration von Trichlorethylen zur PCDD/F-Konzentration gezeigt werden [71]. Chlorierte Ethene und andere kurzket- tige Chloraliphaten konnten als eine der primären Vorläuferverbindungen, die durch Ringwachstum in polychlorierten Benzolen und polychlorierten Phenolen resultieren, ausgemacht werden [72], [73].

2.3.1.3 De-novo Bildung

De-novo Synthese bezeichnet allgemein die Bildung der PCDD/F aus partikulärem Kohlenstoff unter Katalysatorwirkung in Gegenwart von Chlor und Sauerstoff. Erstmals näher beschrieben wurde sie von Vogg et al. 1986 [74]. Die bei Verbrennungsprozessen entstehenden Flugstäube enthalten unverbrannten Kohlenstoff und stellen bei der de-novo Synthese die Kohlenstoffquelle dar [75], [12], [76], [28], [77]. Flugstäube stellen eine äußerst komplexe Matrix dar, die je nach Verbrennungsbedingungen ganz unterschiedliche Eigenschaften haben können. So weiß man aus Laborversuchen, dass degenerierte graphitische Strukturen wie Aktivkohle, Holzkohle und Ruß zu PCDD/F oxidiert werden können, amorpher Kohlenstoff und Graphit Blätter jedoch nicht als Hauptquelle für die Entstehung der Chloraromaten verantwortlich sind [77]. In einer Vielzahl von Laborversuchen wurde der Bildungsweg über die de-novo Synthese eingehend untersucht [78], [75], [79, 80], [28], [30]. Das Bildungsfenster für diesen Bildungsweg liegt zwischen 250°C und 450°C, je nach Betriebsbedingungen. Einen erheblichen Einfluss spielt je nach eingesetzter Flugasche oder Modellflugasche die Reaktionszeit. Addink et al. fand in seinen Versuchen mit Kohlenstoff auf Flugasche erst nach einer Reaktionszeit von 2 Stunden ein Maximum der PCDD/F-Bildung, welches er damit erklärte, dass erst nach dieser Zeitspanne die Oberfläche eine hinreichende Aktivierung aufweist [78]. Bereits 1991 schreibt Jay , dass aufgrund seiner

Laborexperimente mit Modellflugaschen davon ausgegangen werden muss, dass bestimmte Strukturelemente zur PCDD/F-Bildung bereits im partikulärem Kohlenstoff vorliegen müssen [75]. Iino et al. untersucht diesen Ansatz mit verschiedenen PAK auf Modellflugasche mechanistisch genauer und definiert die de-novo Synthese für seine Experimente als eine direkte Bildung der PCDF unter Aufbrechen der Kohlenstoffmatrix („Breakdown reaction“) [28]. Iino erklärt die Bildung verschiedener PCDF-Isomere eines Chlorierungsgrades mit der Sauerstoffinsertion von der inneren oder der äußeren Seite von z.B. Koronen. Für den Ansatz der PCDF Bildung über ein Aufbrechen der Kohlenstoffmatrix unter Chlorierung und Sauerstoffinsertion werden von Weber et al. Vorschläge über verschiedene Sequenzen bestehend aus Abbau, Chlorierung und Sauerstoffinsertion gemacht [30] (siehe Abbildung 2-6). Diese Arbeit basiert ebenfalls auf Laborexperimenten mit einer Modellflugasche mit Pyren, Perylen und Benzo[ghi]Perylen als typische Inhaltsstoffe von Ruß. Sowohl Iino als auch Weber finden bei ihren Laborversuchen mit PAK als Grundgerüst in der Kohlenstoffmatrix fast ausschließlich PCDF.

Für die Bildung der PCDD sind offensichtlich andere Reaktionswege verantwortlich. Unter den Begriff de-novo Synthese fallen aber nicht nur diese sog. „breakdown-Reaktionen“ der Kohlenstoffmatrix, die eben hauptsächlich zur Bildung von PCDF führen, sondern auch Kondensationsreaktionen aus Vorläuferverbindungen wie polychlorierten Phenolen und Benzolen, wodurch sich die Bildung der PCDD erklären lässt [77]. Die Theorie der zwei verschiedenen Bildungswege bei der de-novo Synthese wurde bereits 1995 von Stieglitz et al. postuliert. Aufgrund der Ergebnisse seiner Laborexperimente mit Flugasche und markiertem Kohlenstoff beschreibt er die Kondensation von 1 Ring Produkten wie z.B. Chlorphenolen, die ihrerseits aus dem Kohlenstoff entstanden sind, zu PCDD. Den Bildungsweg der PCDF beschreibt er als Bildung aus bereits vorhandenen Biphenylstrukturen des Kohlenstoffs, ohne intermediäre Reaktionen von Vorläuferverbindungen [79]. So findet er bei Laborversuchen mit markiertem Kohlenstoff zwar $^{12}\text{C}_6$ - $^{13}\text{C}_6$ gemischte PCDD (aus Kondensationsreaktionen), aber keine entsprechenden PCDF [80].

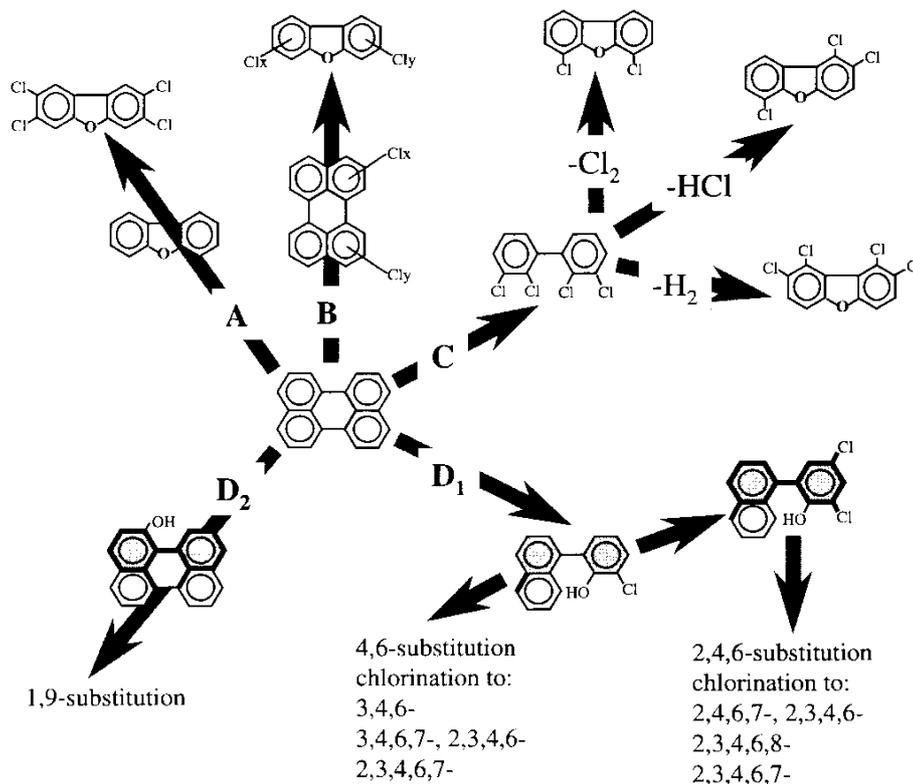


Abbildung 2-6: Mögliche PCDF Bildungswege ausgehend von Perylen unter Abbau, Chlorierung und Sauerstoffinsertion und die daraus resultierenden Hauptkongenere nach Weber 2001

2.3.2 Bildung der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK)

PAK entstehen bei natürlichen und industriellen Prozessen, in der Regel durch unvollständige Verbrennung von organischen Substanzen. Dabei handelt es sich um eine thermische Zersetzung von z.B. Kohle, Zellulose, Tabak und verschiedene Kunststoffmaterialien unter pyrolytischen Bedingungen. PAK natürlichen Ursprungs findet man in Teer, Rohöl und Mineralölprodukten. Die größten PAK Quellen für die Umwelt stellen die Kraftfahrzeuge, Kraftwerke mit Kohle und Ölverbrennung, sowie Müll- und Holzverbrennung dar [81].

Die Bildung der PAK verläuft zumeist über Radikale, die sich bei hohen Temperaturen rasch zusammenfügen. Dabei entstehen hoch reaktive Übergangsspezies, die durch Ringschluß, Kondensation, Dehydrierung, Diels-Alder-Reaktionen und andere Reaktionsmechanismen stabilisiert werden. Liegen im Brennstoff bereits aromatische Systeme vor, so können diese als Vorläufer für höher kondensierte PAK dienen. Eine detaillierte

Beschreibung der möglichen Reaktionsschritte bei der PAK Bildung aus unterschiedlichen Ausgangsmaterialien wird von Frenklach et al. gegeben [82].

Der Hauptbildungsweg der PAK bei Verbrennungsprozessen wird in der Literatur einheitlich diskutiert. Bei der Aromatenbildung wird von Radikalmechanismen ausgegangen, welche bei Verbrennungsprozessen im Temperaturbereich von 700°C-1200°C ablaufen. Bockhorn beschreibt die PAK-Bildung bei Verbrennungsprozessen aus radikalischen C₂-Einheiten bei Temperaturen über 900°C [83]. Aus den gebildeten PAK entstehen dann im Laufe des Abkühlungsprozesses der Rauchgase durch Nukleation und Aggregation Russpartikel. Diese liegen als kohlenstoffhaltige Schichten in Wandablagerungen in der Hochtemperaturzone von Verbrennungsanlagen vor [28], [11], [29]. Die Rußablagerungen an den Innenauskleidungen der Verbrennungsanlagen werden auch für die PAK-Memory-Emissionen nach gestörten Verbrennungsbedingungen, durch pyrolytischen Abbau der kohlenstoffhaltigen Rußschichten, verantwortlich gemacht [11]. Abbildung 2-7 zeigt den Aufbau kohlenstoffhaltiger Schichten mit vermehrter Rußbildung nach gestörten Verbrennungsbedingungen und dem anschließenden pyrolytischen Abbau der Schichten unter Freisetzung von PAK. Die PAK dienen mit ihren biphenylähnlichen Strukturen als Kohlenstoffquelle zur Bildung von chloraromatischen Verbindungen wie die PCDD/F [29].

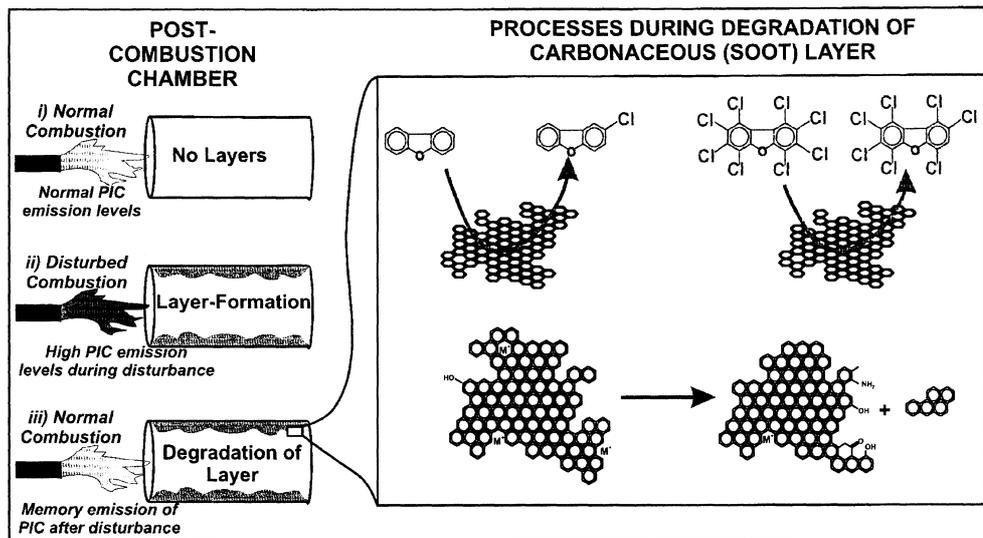


Abbildung 2-7: Schema kohlenstoffhaltiger Rußschichten mit Bildung von PCDD/F und PAK nach gestörten Verbrennungsbedingungen nach Zimmermann [11]

Dass den PAK bei der Rußbildung und –wachstum eine entscheidende Rolle zukommt, konnte von Huang et al. 1996 im Laborversuch mit einer CH_3/CH_4 -Flamme gezeigt werden [84].

Die molekulare Struktur von Kohlenstoff besteht aus Lagen aromatischer Ringe des Typs wie sie im Graphit vorliegen. Diese Struktur kann durch Sauerstoff und Wasserstoffatome gestört werden. Teile der Lagen können ebenfalls aliphatische Ketten tragen. Reiner Graphit liefert im Laborversuch keine aromatischen Grundgerüste, die durch oxidativen Abbau als Kohlenstoffquelle für andere Moleküle wie z.B. PCDD/F dienen können. Erst wenn die Graphitstrukturen gestört sind, kommt es unter pyrolytischen Bedingungen zur Bildung von PCDD/F [69], [31].

Sowohl die Bildung der PAK [85], als auch die Verteilung der PAK auf Partikel und Gasphase [86] kann durch die Wahl des Brennstoffes beeinflusst werden.

2.3.3 Bildung der polychlorierten Benzole (PCBz) und polychlorierten Phenole (PCPh)

Die Bildung der polychlorierten Benzole aus Verbrennungsanlagen wird von Halonen et al. bei Versuchen zur Metallkatalyse in einem 32 kW Versuchsreaktor sowohl für die Partikelphase als auch für die Gasphase beschrieben [62]. Für die Bildung der polychlo-

rierten Benzole sind genauso wie für die polychlorierten Phenole und die PCDD/F metallkatalysierte homogene Gasphasen und heterogene Gas/Partikel Reaktionen verantwortlich. Jedoch scheint die Verteilung auf die unterschiedlichen Matrices differrent. Während der Großteil der polychlorierten Benzole und auch der polychlorierten Phenole in der Gasphase vorliegen, finden sich in der Partikelphase die größeren PCDD/F-Konzentrationen wieder [62]. Von Fröse und Hutzinger wird z.B. die de-novo Bildung von Pentachlorbenzol bei der Verbrennung kleinerer aliphatischer Einheiten wie Ethan, Ethylen und Acetylen unter Metallkatalyse (Aluminium, Kupferoxid) bei Anwesenheit von HCl und Flugaschepartikel beschrieben [72, 87].

Die Entstehung polychlorierter Phenole wurde im Laborversuch auf Flugaschen aus Müllverbrennungsanlagen von Born et al. untersucht. Dabei wurden durch flugaschekatalysierte Oxichlorierung von Phenol, unter Anwesenheit von HCl, in einem Temperaturbereich von 152-452 °C polychlorierte Phenole erhalten [88].

Halonen et al. beschreibt die Bildung von polychlorierten Phenolen bei metallkatalysierten Laborversuchen in einem 32kW Versuchsreaktor sowohl partikelgebunden in der Feststoffphase als auch in der Gasphase. Als die hauptsächlich in der Gasphase entstehenden Isomere werden in diesen Versuchen 2,4-Di, 2,4,6-Tri und 2,3,4,6-Tetrachlorphenol gefunden [62], die auch schon Ballschmiter et al. 1988 als die hauptsächlich in Rohgasproben von Müllverbrennungsanlagen vorkommenden polychlorierten Phenole identifizierte. Ballschmiter erklärte das verstärkte Aufkommen dieser Kongenere mit deren Stabilität gegenüber Oxidation aufgrund der blockierten para Position [41]. Tuppurainen et al. weist eben dieselben Kongenere als die thermodynamisch stabilsten Vertreter dieser Substanzklasse aus [77].

2.4 PCDD/F-Leitparameter- ein Vergleich verschiedener Ansätze

Die toxischen Wirkungen der PCDD und PCDF, auch bei sehr niedrigen Konzentrationen, erfordern besondere Aufmerksamkeit bei der Emissionsüberwachung von industriellen Verbrennungsprozessen. Zur Abschätzung der Toxizität werden in der Regel nur die in 2,3,7,8 Stellung chlorierten Kongenere und die coplanaren Biphenyle

herangezogen. Die standardmäßige Dioxinanalytik mit Probenahme, Probenaufreinigung und Messung mittels hochauflösender Gaschromatographie gekoppelt mit hochauflösender Massenspektrometrie (HRGC/HRMS) ist eine zeitaufwendige und kostspielige Prozedur. Aus diesem Grund und weil keine zeitnahe Erfassung die eine Prozesskontrolle ermöglicht gegeben ist, wurden viele Anstrengungen unternommen die PCDD/F-Konzentrationen aus anderen Größen, z.B. durch Leitparameter (surrogates) abzuschätzen. Unter dem Begriff PCDD/F-Leitparameter werden solche Substanzen verstanden, die eine enge Korrelation mit der PCDD/F-Konzentration aufweisen. Oftmals wird in der Literatur auch der Begriff Indikatoren verwendet. Der Begriff Indikator steht in folgendem Abschnitt für Parameter die, die Möglichkeit einer erhöhten PCDD/F-Konzentration in qualitativer bzw. halb quantitativer Hinsicht anzeigen.

Der folgende Abschnitt gibt einen Überblick über den derzeitigen Stand der Literatur und bezieht sich auf die thermische Bildung der PCDD/F mit dem Ziel möglichst brauchbare Ansätze zur Prozesskontrolle aufzuzeigen.

2.4.1 Allgemeines

Der Einsatz von Leitparametern zur Prozesskontrolle bedingt eine Korrelation zur PCDD/F-Konzentration auch unter variierenden Prozessbedingungen. In den Rauchgasen von Verbrennungsprozessen wurden bis heute eine Vielzahl organischer Substanzen detektiert, von denen einige eng korreliert mit den PCDD/F zu sein scheinen. Viele der in Frage kommenden Leitparameter wurden in Laborversuchen eingehend getestet. Je nach Konfiguration des Laborversuchs wurden zum Teil widersprüchliche Aussagen gefunden. Auch zeigten häufig im Labor recht gut korrelierende Parameter an einer großtechnischen Verbrennungsanlage keine oder nur eine schlechtere Korrelation, da hier unter Umständen andere Einflussgrößen mehr Bedeutung erlangten.

Die meisten Publikationen, die sich mit der Abschätzung der PCDD/F-Konzentration aus Leitsubstanzen beschäftigen beziehen sich auf Roh- oder Reingas aus Verbrennungsanlagen. Berichte über Leitverbindungen für andere Matrices gibt es nur vereinzelt z. B. zur Kontamination von Sportplatzbelägen aus Kupferschlacke dem sog. „Kieselrot“ in Deutschland, bei denen verschiedene chlororganische Substanzen brauchbare Indikatoren darstellten [89], [90].

Die erste Publikation, die sich mit der Entstehung der PCDD/F in Müllverbrennungsanlagen beschäftigte, beschreibt das gleichzeitig mit den PCDD/F auch PCBz und PCPh in den Proben auftreten [2]. In anderen Untersuchungen konnten diese Ergebnisse bestätigt werden und bis heute konnten mehrere hundert andere Komponenten im Rauchgas von Verbrennungsanlagen identifiziert werden [14], [71], [91].

Es wurden verschiedene Ansätze entwickelt, die sich mit der PCDD/F-Abschätzung durch Leitparameter beschäftigten. Die Korrelation der Chlorbenzole als PCDD/F-Vorläuferverbindungen wurde bereits vor über 20 Jahren von Öberg et al. evaluiert [25]. In vielen Publikationen wurden Parameter (wie z.B. Temperatur, HCl und CO) welche die Betriebsbedingungen, sowie die Qualität des eingesetzten Brennstoffes beschreiben diskutiert. Bei optimalen Verbrennungsbedingungen ist die Bildung der PCDD/F durch katalytische Prozesse aus elementarem Kohlenstoff oder durch Konvertierung aus organischem Kohlenstoff als der wichtigere Bildungsweg anzusehen, als durch Vorläuferverbindungen die bereits im Brennstoff enthalten sind. Daher können nicht nur Vorläuferverbindungen, sondern auch andere Komponenten die im Rauchgas auftreten, ebenso wie Summenparameter, die verschiedene Substanzgruppen oder die Isomere einer Substanzgruppe zusammenfassen, als Leitparameter dienen. Aber auch andere Ansätze zur Abschätzung der PCDD/F-Konzentrationen wurden gemacht.

Die verschiedenen Ansätze lassen sich wie folgt differenzieren:

- ❖ Verfolgung der Brennstoffqualität (Chlorgehalt) oder Betriebsparameter [92], [93], [94], [65]
- ❖ Verfolgung von Parametern welche die Effizienz der Verbrennung beschreiben wie z. B: CO oder der Zusatz thermisch stabiler Indikator Additive- wird der Indikator zerstört, dann werden auch PCDD/F und Vorläuferverbindungen unter diesen Verbrennungsbedingungen zerstört [95].
- ❖ Auswahl von Summenparametern wie z.B. die Summe organisch gebundenen Halogens (**Total Organic Halogen TOX**) oder halogenorganischer Kohlenstoff (**Volatile Organic Carbon VOC**) [40].
- ❖ Auswahl von Vorläuferverbindungen oder Nebenprodukten bei PCDD/F-Bildungsreaktionen, als Einzelkomponenten oder aus theoretischen Überlegun-

gen heraus als Gruppe von Komponenten oder aus empirischen screening tests [57], [77].

- ❖ Messen von nicht in 2,3,7,8-Stellung substituierten PCDD/F-Kongeneren oder Homologengruppen z.B. C11-C13-PCDD/F [96], [97].
- ❖ Messen von PCDD/F-Einzelkongeneren, die repräsentativ für die Toxizität der gesamten Stoffgruppe stehen, z.B. 2,3,4,7,8-Cl5DF [40], [96].
- ❖ Multiparametrische Ansätze kombiniert mit z.B. Betriebsbedingungen und Brennstoffqualität [98], [99], [65] oder verschiedene Signale einzelner Komponenten [100], [101], [102].

Das Hauptziel der Suche nach Leitparametern zur Abschätzung der PCDD/F-Belastung ist, ein wirksames, einfach zu handhabendes Instrument zur on-line Überwachung von industriellen Verbrennungsprozessen zur Hand zu haben. Voraussetzung für einen funktionierenden Leitparameter ist zum Einen die strenge Korrelation des Leitparameters zur PCDD/F-Konzentration und zum Anderen sollte diese Korrelation nicht durch unterschiedliche Verbrennungsbedingungen in ihrer Aussagekraft variieren. Eine im Laborexperiment als geeigneter Leitparameter evaluierte Messgröße, muss sich an der großtechnischen Verbrennungsanlage, mit ihrer Vielzahl von Einflüssen noch lange nicht bewähren. Zur Anlagenüberwachung eignen sich nur Methoden die entweder direkt on-line die nötigen Daten liefern oder aber möglichst zeitnah. In der Vergangenheit wurden daher verschiedene Methoden zur on-line Überwachung möglicher PCDD/F-Leitparameter entwickelt und in z.B. Anlagen zur thermischen Abfallbehandlung getestet. Als hoch selektive und sensitive Technik wurde eine laserbasierte, Technik **REMPI-TOFMS** (*Resonance-Enhanced Multi Photon Ionization-Time-Of Flight-Mass Spectrometry*) entwickelt, mit dem sich unter anderem PAK und Monochlorbenzol in Spurenkonzentrationen on-line in den Rauchgasen von großtechnischen Verbrennungsanlagen detektieren lassen [103], [104], [105], [106]. Weiter wurden Messmethoden entwickelt, bei denen es sich meistens um on-line GC mit verschiedenartigen Detektoren handelt [107], [108], [109], *Atmospheric Pressure Chemical Ionization-Mass Spectrometry* **APCI-MS** [110], [111], und on-line Beprobung mit **HPLC** (*High Performance Liquid Chromatography*) Fraktionierung und anschließen-

der Detektion mit Gaschromatographie gekoppelt mit einem Massenspektrometer (GC/MS) [96].

Ein neuartiges System zum on-line Messen von Pentachlor-Dibenzofuran (Cl_5CDF) und Trichlorbenzol (Cl_3Bz) in Echtzeit wurde von Okada et al. entwickelt. Hier wurde, nach automatischer Konzentrierung von Cl_5CDF , ein System bestehend aus einem Vakuum-UV-Ionisations-Flugzeitmassenspektrometer mit Ionenfalle (VUV light ionized IT-TOFMS) eingesetzt [112], [113].

Im Vergleich zu Verbrennungsprozessen ist von anderen industriellen thermischen Prozessen wenig über Emissionen chlororganischer Verbindungen bekannt. In vielen Fällen sind ähnliche Bildungsmechanismen wie bei Verbrennungsprozessen anzunehmen und ebenso mögen ähnliche Substanzen als Leitsubstanzen zur Abschätzung der PCDD/F-Konzentrationen dienen. Von einigen Prozessen jedoch gibt es Informationen wie z.B. von Sinterprozessen von Eisenerz [6], [114], [115], [116], [117], sekundären Eisen und Kupferschmelzprozessen, Nickel [118], Aluminium und Magnesium Produktion [118], [119], und der Altmittelverwertung [4]. In allen diesen Fällen konnten polychlorierte Benzole und polychlorierte Phenole gemeinsam auftretend und in unterschiedlichen Verhältnissen mit den PCDD und PCDF detektiert werden.

Im Hinblick auf mögliche Ansätze zur Prozesskontrolle fokussiert sich dieses Kapitel nur auf Leitparameter und Indikatoren zur Bildung von PCDD/F aus thermischen Prozessen. Biologische Testsysteme werden daher nicht ausführlich betrachtet.

2.4.2 Diskussion nach Substanzen

Wie repräsentativ Untersuchungen zu PCDD/F-Leitparametern und Indikatoren sind, ist stark abhängig von der Vielzahl der untersuchten Verbrennungsanlagen und der Vielfalt der in Betracht gezogenen Betriebsbedingungen. Die lineare Beziehung zwischen zwei Datengruppen wird in der Regel durch den Korrelationskoeffizienten r nach Pearson oder den Determinationskoeffizienten (Bestimmtheitsmaß) r^2 ausgedrückt. Allerdings ist die Aussagekraft eines Regressionsmodells nicht alleine durch den Grad der Korrelation gegeben. Vielmehr sind auch die Größe des Datensatzes, der insgesamt abgedeckte Bereich und die Varianz des Datensatzes zur Beurteilung der Korrelation zu berücksichtigen.

Die vorliegende Übersicht bezieht sich auf Korrelationskoeffizienten, da in den meisten Fällen in der Literatur nur diese zur Abschätzung der Güte des Regressionsmodells angegeben werden. In den meisten Fällen überstreichen die Daten einen Bereich von 1,5-3 Größenordnungen und werden um eine Normalverteilung zu gewährleisten in eine logarithmische Skala übertragen. Die Größe der verwendeten Datensätze variiert beträchtlich von $n = 7$ bis $n > 100$. Tabelle 2-5 zeigt eine Zusammenfassung der in der Literatur diskutierten Leitsubstanzen und Indikatoren, sowie deren Korrelation zur PCDD/F-Bildung.

In Tabelle 2-5 werden wegen der besseren Vergleichbarkeit alle Werte als Determinationskoeffizient r^2 angegeben.

Tabelle 2-5: Zusammenfassung der Literaturdaten von Korrelationen verschiedener Parameter zur PCDD/F-Bildung

Substanz oder Substanzgruppe	Korrelation zu				Anlagentyp	Quelle
	I-TEQ r^2	Σ (PCDD/F) r^2	Σ PCDD r^2	Σ PCDF r^2		
CO	0,45-0,61				Wirbelschichtanlage, SMVA	Lenoir 91, Kaune 94, Weber 02
HCl	0,5-0,99	0,97			MVA, Laborreaktor	Bergström 87, Costner 97, Yasuhara 02
VOC	0,25				Sinteranlage	Fisher 98
SNVOX	0,75-0,83	0,79			verschiedene größtechn. Anlagen,	Kato 01, Kato 00
SLVOX		0,19-0,55			MVA	Takakura 03
Cl1Bz	0,69-0,83				SMVA	Blumenstock 01, 99, 00, Zimmermann 99
Cl2Bz Kongenere	0,52-0,61	0,44			SMVA	Blumenstock 01, 99
Cl3Bz Kongenere	0,58-0,97	0,59-0,97			SMVA, MVA	Blumenstock 01, Kaune 96, Tanaka 01, Nagano 02
Cl4Bz Kongenere	0,66-0,76	0,76			SMVA, MVA	Blumenstock 01, Kaune 96, Tanaka 01, Nagano 02
Cl5Bz	0,4-0,91	0,66-0,88			SMVA, MVA	Blumenstock 01, Fängmark 93, Kato 01, Kaune 93, 94, 98, 96a, 96b, Tanaka 01, Nagano 02
Cl6Bz	0,41-0,93	0,32-0,96			SMVA, MVA	Blumenstock 01, Fängmark 93, Kato 01, Kaune 98, Kaune 96b, Öberg 85, Yoneda 02
Σ (Cl3Bz)			0,37	0,46	MVA	Gass 04
Σ (Cl4Bz)	0,76-0,83		0,8	0,76	Pilotanlage, MVA, SMVA	Fängmark 93, Kato 01, Kaune 96b, Gass 04
Σ (Cl3Bz-Cl6Bz)			0,74	0,8	MVA	Gass 04
Σ (Cl4Bz-Cl6Bz)	0,66-0,77	0,69			MVA	Kato 01, Yoneda 02
Σ (Cl1Bz-Cl6Bz)	0,75-0,96	0,95			verschiedene größtechn. Anlagen,	Oehme 87, Yoneda 02, Öberg 03
2,4-Cl2Ph	0,64	0,23			SMVA	Blumenstock 01
Cl3Ph Kongenere	0,29-0,67	0,21-0,52			SMVA, MVA	Blumenstock 01, Tuppurainen 00
2,3,4,6-Cl4Ph	0,5-0,6	0,46			SMVA, verschiedene größtechnische Anlagen	Blumenstock 01, Öberg 89
Σ (Cl3Ph)			0,79	0,86	MVA	Gass 04
Σ (Cl4Ph)			0,45/0,96	0,9	MVA	Gass 04
Σ (Cl5Ph)	0,62-0,81	0,66	0,75	0,84	SMVA, MVA	Blumenstock 01, Kaune 98, Kaune 93, Gass 04
Σ (Cl3Ph-Cl5Ph)			0,72	0,93	MVA	Gass 04
Σ (Cl1Ph-Cl5Ph)		0,76-0,97			Laborreaktor, SMVA	Hell 01, Yoneda 02
PCB coplanar	0,62				SMVA	Yoneda 02
PCN	-0,6				verschiedene größtechn. Anlagen	Imagawa 95
PAK	0,71				SMVA	Kaune 93
C1-C2 Chloraliphaten		-0,6			Laborreaktor, MVA	Lenoir 91, Watanabe 94
PCDD/F Cl1-Cl3	0,5-0,9	0,5-0,8			Laborreaktor	Gullett 00, Gullett 98
2,3,4,7,8-Cl5DF	0,98				MVA	Kato 01

2.4.3 Einfluss von Kohlenmonoxid (CO)

CO weist eine hohe thermische Stabilität auf und ist ein ausgezeichneter Indikator für die Verbrennungseffizienz [120], [121]. CO steht zu allen Gruppen organischer Substanzen im Rauchgas von Verbrennungsanlagen in Beziehung. Unter stabilen Verbrennungsbedingungen mit minimalen Variationen der CO Konzentration (guter Ausbrand) kann diese Beziehung leicht durch andere Einflussgrößen, wie durch die Rauchgasreinigung maskiert werden. Es sind bisher viele Untersuchungen zur Korrelation des CO Gehaltes in Rauchgasen von Verbrennungsanlagen zur Bildung der PCDD/F gemacht worden. Die Resultate dieser Untersuchungen sind recht widersprüchlich. Während einige Autoren von einer mehr oder weniger guten Korrelation berichten [120], [122], [123], [124], [125], [95], finden andere, selbst bei einem Konzentrationsbereich der CO Emission von mg-g/m^3 keine Korrelation zwischen den Parametern [126].

Dieser Widerspruch kann teilweise durch die Notwendigkeit des Vorhandenseins einer Chlorquelle erklärt werden. Unter Berücksichtigung sowohl von CO als auch von HCl konnte in einem Laborofen gezeigt werden, dass der Korrelationskoeffizient von CO von der HCl Konzentration abhängig ist [127]. Einige Autoren berichten von einer Korrelation der Parameter erst ab einem gewissen Schwellenwert der CO Konzentration. Erst ab CO Konzentrationen in einem Bereich von $>200 \text{ mg/m}^3$ finden sie sowohl für die Summe der PCDD/F als auch für verschiedene Einzelkongenere signifikante Korrelationen [98], [125]. Für einen Großteil der berichteten Korrelationen befindet sich die CO Konzentration in Größenordnungen $>200 \text{ mg/m}^3$ [124], [98]. Auf der anderen Seite wird aber auch von einer guten Korrelation in einem CO Konzentrationsbereich von $10\text{-}280 \text{ mg/m}^3$ berichtet [123].

Bei einer insgesamt guten Verbrennungseffizienz konnte jedoch ein Zusammenhang zwischen der Häufigkeit kurzer Perioden mit erhöhten CO-Konzentrationen und der PCDD/F-Bildung festgestellt werden [120]. PCDD/F-Konzentrationen können noch Stunden nach transienten CO-Spitzen stark erhöht sein, wobei keine direkte Korrelation von CO zur Konzentration der PCDD/F als I-TEQ gefunden werden konnte [128], [16], [99].

CO kann keine Informationen über die Entstehung entlang der Abkühlzone im Kessel geben. Da aber unverbrannter organischer Kohlenstoff die Voraussetzung für der Bildung in den verschiedenen Kesselsektionen ist, kann die CO-Konzentration ein

wichtiger Indikator für die PCDD/F-Bildung sein. Die CO-Konzentration stellt somit eine nützliche Größe bezüglich der Beurteilung der Verbrennungsqualität dar, reicht aber als alleiniger Überwachungsparameter zur PCDD/F-Bildung nicht aus.

2.4.4 Einfluss von Chlor im Brennstoff und HCl im Rauchgas

In der Literatur herrscht Einigkeit darüber, dass bei thermischen Prozessen der Chlorgehalt im Eingangsmaterial einen erheblichen Einfluss auf die PCDD/F-Bildung nimmt. Übereinstimmung herrscht jedoch auch über die Tatsache, dass wie auch immer der Einfluss des Chlors auf die PCDD/F-Bildung ist, dieser Einfluss an einer großtechnischen Anlage oft durch andere Parameter, wie durch die Rauchgasreinigung, die Zusammensetzung der Asche, Verbrennungsbedingungen, Meßungenauigkeiten, sowie durch Effekte lokaler Strömungsbedingungen überlagert wird [129], [130], [65]. Die genaue Rolle des Chlors ist bis heute nicht vollständig geklärt. Im Laborreaktor unter konsistenten Bedingungen konnte von Yasohara et al. eine starke Korrelation vom Chlorgehalt zur PCDD/F-Bildung und zum I-TEQ gezeigt werden [131]. Allerdings wurde keine Korrelation zum I-TEQ gefunden, wenn unterschiedliche Verbrennungsmaterialien eingesetzt wurden. Ebenso im Laborversuch wurde von Katami et al. bei der Verbrennung verschiedener Kunststoffe (PVC, PE, PS, PET) eine starke Abhängigkeit vom Chlorgehalt des Verbrennungsmaterials zur Konzentration der PCDD/F gefunden. Bei der Verbrennung von PVC mit anderen Materialien stieg die PCDD/F-Konzentration signifikant an [122]. Ebenfalls bei der Verbrennung von Müll mit PVC im Laborversuch in einer Wirbelschichtanlage konnte von Hatanaka et al. eine gute Korrelation vom Chlorgehalt zur Summe der PCDD/F gezeigt werden [132].

Für großtechnische Anlagen wurden von Costner die Daten aus einer vorhergehenden Studie aus 169 großtechnischen Anlagen überarbeitet, mit dem Ergebnis, dass 2/3 der untersuchten Anlagen eine gute Korrelation von Chlor zur Summenkonzentration der PCDD/F zeigen [133]. In einem weiteren Übersichtsartikel zeigt Costner, dass unter Berücksichtigung der komplexen Einflüsse bei großtechnischen Verbrennungsanlagen durch Reduzierung des Chlor im Brennstoff eine Minderung der PCDD/F-Emissionen erreicht werden kann [134].

Andere Autoren hingegen fanden sowohl für den Laborreaktor [135], als auch aus Daten von 169 verschiedenen großtechnischen Anlagen [129] keine Korrelation zwischen dem Chlorgehalt im Brennstoff und der PCDD/F-Konzentration im Rauchgas.

Eine Vielzahl von Studien beschäftigt sich damit, welchen Einfluss die Art und Weise in der das Chlor chemisch gebunden im Eingangsmaterial vorliegt, auf die PCDD/F-Bildung hat. Die Ergebnisse der unterschiedlichen Studien, die größtenteils in Laborreaktoren durchgeführt wurden zeigen, dass die chemische Form in der das Chlor im Eingangsmaterial gebunden vorliegt, keine erhebliche Rolle zu spielen scheint [136], [137], [127], [62], [93], [138], [120], da unter den Bedingungen im Feuerraum alles Chlor zu HCl umgewandelt wird [138]. Untersuchungen von Rauchgasproben aus einer schwedischen Müllverbrennungsanlage ergaben ähnliche Resultate [120]. Jedoch gibt es auch hier kontroverse Aussagen. So berichtet Yasohara et al., dass die PCDD/F-Bildungsraten mit unterschiedlichen Metallsalzen (CaCl_2 , KCl und NaCl) im Brennstoff bei NaCl am höchsten seien [131]. Das unterschiedliche Verhalten im Ausmaß der PCDD/F-Bildung erklärt Yasohara mit den unterschiedlichen Metall-Cl Bindungsenergien, die beim NaCl am geringsten sind. Ein Vergleich der unterschiedlichen Versuche mit organischem und anorganischem Chlor im Brennstoff, legt nahe, dass bei der Zugabe von organisch gebundenem Chlor mehr höher substituierte PCDD/F gebildet werden [132].

Wikström et al. fand im Laborversuch mit Cl_2 , HCl, Chlorradikalen und an Asche gebundenes Chlor, dass für die de-novo Bildung an Asche gebundenes Chlor die wichtigste Chlorquelle darstellt. Addition von 200 ppm zum Aschezuführungssystem resultierte in einem starken Anstieg der PCDD/F-Konzentrationen, insbesondere der hepta- und octa-chlorierten Kongenere, wohingegen Addition von HCl (schlechtes Chlorierungsagens) weder die Bildung noch den Chlorierungsgrad der PCDD/F beeinflusste [139].

Ähnlich der Diskussion wie beim CO findet man in der Literatur zum Teil kontroverse Aussagen über den Konzentrationsbereich des Chlors, ab welchem ein signifikanter Einfluss bzw. eine Korrelation zu der PCDD/F-Bildung zu verzeichnen ist. Einige Autoren berichten von Chlorgehalten ab ca. 1% als eine Art Schwellenwert, ab welchem erst ein signifikanter Einfluss auf die PCDD/F-Bildung beobachtet werden kann [98], [137], [131], [140]. Auf der anderen Seite sind aber auch Sinteranlagen als Dioxinquell-

len bekannt und in diesen liegt der Chlorgehalt weit unter dem „Schwellenwert“ von 1% [6], [114].

In Anbetracht der Tatsache, dass bei der Müllverbrennung an einer großtechnischen Anlage viele andere Parameter wie Temperatur und Verbrennungseffizienz einen erheblichen Einfluss auf die PCDD/F-Bildung nehmen, ist die Korrelation zwischen Chlor im Brennstoff und PCDD/F-Bildung eher als sehr schwach anzusehen. Bei konstantem Chlorgehalt im Brennstoff, instabilen Verbrennungsbedingungen oder einer hoch effizienten Rauchgasreinigung wird eine mögliche Korrelation von Chlor und der PCDD/F-Emission durch andere wichtige Einflussgrößen überlagert. Dies konnte auch von Lemieux et al. bei Versuchen in welchem Hausmüll mit verschiedenen Chlorgehalten in offenen Fässern verbrannt wurde, gezeigt werden. Da hier die typischen Parameter die bei einer großtechnischen Anlage die Korrelation zwischen dem Chlorgehalt und der PCDD/F-Bildung maskieren können, wegfielen, wurde eine gute Korrelation von HCl zur Summe der PCDD/F gefunden [141].

In zwei Übersichtsartikeln von Costner wird ein Überblick über den Kenntnisstand der Literatur zur Korrelation von Chlor im Eingangsmaterial (Brennstoff) und Dioxinemission gegeben [133, 134].

2.4.5 Summenparameter

Ähnlich der CO-Konzentration stellt der unverbrannte (flüchtige) organische Kohlenstoff (*Volatile Organic Carbon VOC*) einen wichtigen Parameter zur Beurteilung der Qualität der Verbrennung dar. Nachdem entweder organischer oder elementarer Kohlenstoff zur de-novo Bildung der PCDD/F entlang der Abkühlungszone des Rauchgasweges benötigt wird, scheint VOC als Leitparameter dienen zu können. Jedoch konnte für eine Sinteranlage nur eine sehr schlechte Korrelation von VOC zum I-TEQ von $r^2 = 0,25$ gefunden werden [142].

Im Gegensatz zu VOC zeigt ein Summenparameter für Organo-Halogenkomponenten (*Semi- and Non Volatile Organohalogen compounds SNVOX*) eine enge Korrelation zur PCDD/F-Konzentration in verschiedenen Müllverbrennungsanlagen ($r^2 = 0,75-0,83$) [143], [144]. Probenahme und Analytik der SNVOX erfolgte durch Lösungsmittelabsorption, Verbrennung der Probe und Mikrocoulometrische Cl⁻-Detektion, wobei eine Automatisierung des Vorgangs möglich erscheint.

Ein neueres Verfahren, welches mit weniger analytischem Aufwand auskommt und sowohl sensitiver als auch selektiver arbeitet, wurde von Takakura et al. entwickelt. Dieses Verfahren beruht auf einem mit Heliumplasma basierendem Spektrometer, welches eine gasförmige Probenuntersuchung von **SLVOX** (**S**emi and **L**ow **V**olatile **O**rganic **H**alogen) erlaubt. Eine Unterscheidung zwischen schwer- (LVOX) und leichtflüchtigen (SVOX) Organohalogenkomponenten ist mit diesem Verfahren möglich. Für LCOCl wurde ein Korrelationskoeffizient von $r^2 = 0,55$ zu SPCDD/F und für SVOCl $r^2 = 0,19$ zu SPCDD/F gefunden [145].

2.4.6 PCBz und PCPh

Viele Studien zu PCDD/F-Indikatoren beschäftigen sich mit den als Vorläuferverbindungen bekannten polychlorierten Benzolen und polychlorierten Phenolen. Es liegen Ergebnisse von Laborversuchen [141], Pilotanlagen [43], Hausmüllverbrennungsanlagen [146], [147], [148] und Sondermüllverbrennungsanlagen [101], [149], [150], [151], sowie von anderen thermischen Prozessen [100] vor.

Generell wird in all diesen Studien von recht hohen Korrelationskoeffizienten zwischen polychlorierten Phenolen und PCDD/F berichtet. Dies gilt sowohl für die Summe der Phenole [43], [146], [148], als auch für verschiedene Einzelkongenere [101], [150], [151], [42]. Jedoch findet man auch hier für verschiedenen Anlagen unterschiedliche Beziehungen einzelner Kongenere zu den PCDD und PCDF. So wird zum Beispiel für eine Sondermüllverbrennung für viele polychlorierten Phenole eine gute Korrelation zu PCDD berichtet [101], wohingegen in einer Pilotanlage die gleichen Kongenere besser mit den PCDF korrelierten [42]. Ebenso zeigten verschiedene Kongenere an einer Anlage überhaupt keine Korrelation zu den PCDD/F während sie an einer anderen Anlage Korrelationskoeffizienten von $r^2 > 0,6$ erreichten. Nach den Ergebnissen der Literatur scheint die Korrelation der polychlorierten Phenole stark anlagenabhängig zu sein.

Die Messung bestimmter PCBz und PCPh oder Homologengruppen ist ebenso wie die Messung der PAK on-line möglich mit REMPI-TOFMS. Besonders Monochlorbenzol eignet sich mit dieser analytischen Methode zur Abschätzung des PCDD/F I-TEQ in den Rauchgasen von großtechnischen Verbrennungsanlagen [152], [11], [101]. Eine weitere on-line Methode zur Messung von PCPh ist eine Kombination von APCI (At-

mospheric-Pressure Chemical Ionization) und ITMS (Ion Trap Mass Spectrometer). [153], [111].

Die Korrelation der polychlorierten Benzole zu den PCDD/F in Verbrennungsanlagen wurde ebenfalls von vielen Autoren detailliert untersucht. In einer Sondermüllverbrennung wurde für Cl₁Bz, 1,2-Cl₂Bz, 1,2,3-Cl₃Bz, 1,2,3,4-Cl₄Bz, Cl₅Bz und Cl₆Bz signifikante Korrelationen zu den PCDD/F-Konzentrationen gefunden [101]. Ebenso konnten sowohl für die Holzverbrennung [39], als auch für die Hausmüllverbrennung [19] für Monochlorbenzol sehr hohe Korrelationen zu den PCDD/F-Konzentrationen festgesetzt werden.

Cl₅Bz und Cl₆Bz wurden von vielen Autoren und für verschiedene Anlagentypen als PCDD/F-Leitparameter beschrieben (siehe Tabelle 2.4-1). Kato und Urano fassten Daten aus fünf verschiedenen Hausmüllverbrennungsanlagen und Literaturdaten zu einem Datenset zusammen und fanden für die verschiedenen Anlagen keine signifikanten Unterschiede [40, 143].

Dahingegen wurde von Öberg et al. große Unterschiede zwischen der Hausmüll- und Sondermüllverbrennung gefunden [25]. Cl₄Bz – Cl₆Bz wurden sowohl für die Sondermüllverbrennung [154] als auch für die Hausmüllverbrennung [40], [147], [148] als gute Indikatoren für die PCDD/F-Bildung beschrieben. Sie sind als on-line messbare Größen zur Optimierung der Verbrennungsparameter in großtechnischen Anlagen nutzbar [154].

Aufgrund der guten Korrelation der polychlorierten Benzole zum I-TEQ der PCDD/F und der relativ einfachen Messbarkeit werden in den meisten on-line Überwachungssystemen PCBz, wie Dichlorbenzole und Monochlorbenzol als Leitparameter eingesetzt [152], [11], [101], [108], [111], [155].

Für die verschiedenen Substanzklassen wie die PCB, PAK, PCPh, HCl, CO, und SO₂ wird von Ruuskanen et al. aus Datenmaterial einer Pilotverbrennungsanlage eine Übersicht über Korrelationskoeffizienten dieser Substanzklassen zu den einzelnen PCDD/F-Homologensummen angegeben [125]. Signifikante Korrelationen findet er bei PCB, PAK und CO.

2.4.7 PCDD/PCDF Kongenere

Aus einigen Untersuchungen geht hervor, dass niedrig chlorierte (C11-C13) PCDD mit dem I-TEQ der PCDD/F korrelieren [101], [156], [157]. Ergebnisse von Regressionsanalysen niedrig chlorierter PCDD/F zeigen, dass die C11-C13DF keine guten Leitparameter für den I-TEQ im Rauchgas der untersuchten Anlage darstellen. Wohl zeigen aber ein dichloriertes und mehrere trichlorierte PCDD-Isomere einen hohen Korrelationskoeffizienten zum I-TEQ [101].

Analyse einzelner PCDD/F (sog. Fingerprints) ermöglicht die Abschätzung des I-TEQ aus der Konzentration des oder der dominierenden Kongenere [92]. In den meisten thermischen Prozessen wird der I-TEQ zu 30 – 60% von einem einzelnen Kongener bestimmt z.B. 2,3,4,7,8-Cl₅DF. Die Korrelation dieses Kongeners zum I-TEQ konnte für verschiedene Müllverbrennungsanlagen als sehr gut ($r^2 = 0,98$) beschrieben werden [40]. Ein on-line Analysegerät für dieses und andere einzelne Isomere im Rauchgas mittels Prozess *High Performance Liquid Chromatography* (HPLC) wurde von Ludwig et al. entwickelt [96].

Von Iino et al. wird für zur Abschätzung des PCDD/F I-TEQ die Summe der einzelnen Homologenkonzentrationen in einem Rechenprogramm bearbeitet (IIG isomer-distribution model) [97]. Er berichtet von einer sehr guten Korrelation zum I-TEQ der PCDF mit $r^2 > 0,99$ sowohl für Versuchsanlagen als auch für eine großtechnische Müllverbrennungsanlage. Für den entsprechenden PCDD I-TEQ findet er jedoch keine gute Korrelation, was er darauf zurückführt, dass die PCDD äußeren Einflüssen (z.B. unterschiedliche Verbrennungsbedingungen) gegenüber empfindlicher reagieren als die PCDF.

2.4.8 Andere Komponenten

Verschiedene andere Komponenten wie Chloralkane und Chloralkene sind als vielversprechende Leitparameter Gegenstand diverser Untersuchungen: Tetrachlorethylen z.B. ist durch REMPI-TOFMS mit hoher Sensitivität detektierbar [11], [158]. Tetrachlorethylen scheint daher ein attraktiver Indikator oder Leitparameter zur kontinuierlichen Messung verschiedener anderer, in den Rauchgasen von Verbrennungsanlagen vorkommenden, chlorierten Kohlenwasserstoffe zu sein.

In einer Untersuchung zu Zielkomponenten für Produkte unvollständiger Verbrennung wurde Trichlorethylen als brauchbarer Indikator zur Abschätzung der PCDD/F-Bildung herausgearbeitet [71]. Aus Datenmaterial von verschiedenen Sondermüllverbrennungsanlagen konnte für Trichlorethylen ein Korrelationskoeffizient von $r^2 = 0,65$ zur Summe der PCDD/F gefunden werden.

Ebenso werden niedriger chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie CHCl_3 , CCl_4 , C_2HCl_3 und C_2Cl_4 als Schlüsselvorläuferverbindungen bei der PCDD/F-Bildung in Verbrennungsanlagen diskutiert [73]. Es wurden für C_2Cl_4 und C_2HCl_3 Korrelationskoeffizienten zur Summe der PCDD (oder Summe der PCDF) von $r^2 \sim 0,6$ gefunden.

Eine weitere Substanzklasse, die in der Literatur diskutiert wird, sind die polychlorierten Naphtaline (PCN). In Daten aus verschiedenen Verbrennungsanlagen wurde eine gute Korrelation der PCN zur Summenkonzentration der PCDD/F gefunden [159]. Jedoch haben die PCN den Nachteil, dass sie in recht geringer Konzentration vorkommen und überdies ähnlich schwierig wie die PCDD/F zu analysieren sind. Daher eignen sich die PCN trotz guter Korrelation in der Praxis eher nicht als Leitparameter der PCDD/F Abschätzung.

Verschiedene Studien beschäftigen sich mit polychlorierten Biphenylen (PCB) und polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) als Indikatoren für die PCDD/F-Bildung [29], [82], [150], [26], [31]. Ähnlich wie CO und VOC werden die PAK vermehrt bei instationären Verbrennungsbedingungen gebildet. Eine Korrelation zur PCDD/F-Bildung ist daher wahrscheinlich stark von den Betriebsparametern des beobachteten Prozesses abhängig.

2.4.9 Multiparametrische Ansätze

Zur Vorhersage der PCDD/F-Konzentrationen wurden verschiedene Modelle aus einer Vielzahl individueller Konzentrationen von polychlorierten Benzolen und Phenolen benutzt [100, 160]. Diese Art von Modellen wurden angewandt um sowohl für Verbrennungsanlagen als auch für die metallverarbeitende Industrie (r^2 zwischen 0,92-0,98) die Emissionen abschätzen zu können. Mit anlagenspezifischen Modellen wurden die gleichen Ergebnisse, wie sie aus direkten Messungen der PCDD/F erhalten wurden, erzielt.

Ebenso wurden für multiparametrische Ansätze mit C₁DD-Cl₃DD bessere Resultate erzielt als mit einzelnen Kongeneren allein. Für ein Modell konnte mit drei Kongeneren zusammen ein Korrelationskoeffizient von $r^2 = 0,99$ erreicht werden, wohingegen mit einem individuellen Kongener nur ein Korrelationskoeffizient von $r^2 \sim 0,8$ erzielt wurde [102], [157].

Die Interaktion verschiedener Betriebsparameter wurde bereits bei der Diskussion der Korrelation der PCDD/F zu CO und HCl erwähnt.

2.4.10 Zusammenfassung

Es gibt eine Vielzahl von Einzelkomponenten die als Indikatoren für erhöhte PCDD/F-Emissionen in Betracht kommen. Jedoch sind die meisten Korrelationen anlagenspezifisch und stark abhängig von den jeweiligen Betriebsbedingungen, sowie von der jeweiligen Probenahmestelle. Nur in wenigen Ausnahmefällen erlaubt die Korrelation eines einzelnen Parameters eine reelle Abschätzung der PCDD/F-Konzentrationen, so dass diese als Leitverbindung benutzt werden können. Die vielversprechendsten Leitverbindungen sind SNVOX, Chlorbenzole und einzelne PCDD/F-Kongeneren wie z.B. 2,3,4,7,8-Cl₅DF.

Die thermische Bildung der PCDD/F ist ein äußerst komplizierter Prozess, in den die unterschiedlichsten Bildungsmechanismen mit eingehen. Dieser Komplexität trägt am ehesten ein Messsystem in Form einer „elektronischen Nase“, in welcher die Informationen verschiedener Substanzen kombiniert mit Betriebsparametern eingehen, Rechnung. Anlagenspezifische Modelle zeigten unter Zuhilfenahme multipler Parameter sehr gute Ergebnisse in der Abschätzung der PCDD/F-Konzentrationen.

Die Anwendung des Leitparameterprinzips in der on-line Überwachung, der Prozessoptimierung und der Prozesskontrolle, auch in anderen thermischen Prozessen, sieht vielversprechend aus. Jedoch ist hier noch sehr viel Informationsbedarf über die in Frage kommenden Substanzen und deren Verhalten unter wechselnden Betriebsbedingungen notwendig.

3 Methoden und Konzepte

Im folgenden Kapitel werden die untersuchten Anlagen und die verschiedenen Probenahmestellen vorgestellt. Es wurden drei Hausmüllverbrennungsanlagen, eine Pilotverbrennungsanlage zur Holzverbrennung, eine Chargenrostversuchsanlage und eine Kleinf Feuerungsanlage beprobt. Die drei Hausmüllverbrennungsanlagen unterschieden sich hinsichtlich ihrer Rauchgasreinigung. Eine Anlage hatte als ersten Rauchgasreinigungsschritt einen Sprühadsorber, so dass an dieser Anlage die Gasprobenahme direkt nach dem Kessel, also vor dem Sprühadsorber, stattfand. Zusätzlich wurde an dieser Anlage als Feststoff Kesselasche beprobt. Die beiden anderen Anlagen hatten als ersten Rauchgasreinigungsschritt einen Elektrofilter. Hier fand die Gasprobenahme nach dem Elektrofilter statt und als Feststoffe wurden Elektrofilterasche und Kesselasche beprobt. An allen drei anderen Anlagen fand die Probenahme direkt, sofern überhaupt vorhanden, vor der Rauchgasreinigung statt. Feststoffproben fielen an diesen Verbrennungsanlagen nicht an.

3.1 Untersuchte Anlagen

Um Aussagen über die Bildungsprozesse organischer Spurenstoffe im Rauchgas treffen zu können wurden in dieser Arbeit alle Gasprobenahmen im Rohgas durchgeführt. Die Probenahmen wurden im Rohgas durchgeführt um das Zeitverhalten (Retention) der untersuchten Spurenstoffe in der Anlage weitestgehend zu eliminieren. Desweiteren sollten mögliche Effekte der Rauchgasreinigungsschritte durch z. B. Folgereaktionen der untersuchten Spurenschadstoffe ausgeschlossen werden. Entweder wurden die Proben direkt nach dem Kessel (Pilotverbrennungsanlage, Chargenrostversuchsanlage, Kleinf Feuerungsanlage und Hausmüllverbrennungsanlage 1) oder nach dem ersten Rauchgasreinigungsschritt (Elektrofilter) (Hausmüllverbrennungsanlage 2 und 3) genommen. An Anlage 2 und 3 war es anlagentechnisch bedingt, nicht möglich die Probenahme direkt nach dem Kessel durchzuführen. Zusätzlich zur Gasprobenahme wurden an allen drei Hausmüllverbrennungsanlagen auch die festen Reststoffe wie Kesselasche und, soweit vorhanden, Elektrofilterasche beprobt.

3.1.1 Hausmüllverbrennungsanlage 1

Anlage 1 verfügt über zwei Verbrennungslinien zur thermischen Behandlung von Hausmüll, hausmüllähnlichem Industrie- und Gewerbemüll, sowie Klärschlamm. Jede der Verbrennungslinien hat einen maximalen Durchsatz von 11 t/h Abfall bei einem Heizwert von 7600 kJ/kg und arbeitet mit einem Rückschubrost.

Eine der Verbrennungslinien war mit Einrichtungen zur Durchführung eines sauerstoffangereicherten Betriebes ausgestattet. Diese sind die Möglichkeit zur Anreicherung der Primärluft mit Sauerstoff, eine Infrarotkamera an der Feuerraumdecke kombiniert mit einem Auswertesystem mit Fuzzy-Logik für die Überwachung und Regelung des Verbrennungsprozesses sowie Installationen zur Rückführung des Abgases in den Brennraum. Wegen der gegenüber dem normalen Betrieb um ca. 150 K erhöhten Temperatur im Brennbett gelingt eine bessere thermische Zersetzung von organischen Schadstoffen und wird ein höherer Sintergrad der Schlacke (Rostasche) erreicht. Die Verbrennungsabgase werden in einem Dampferzeuger abgekühlt. Der Hochdruckdampf wird zur Erzeugung elektrischer Energie und zur Einspeisung von Wärme in ein Fernwärmenetz genutzt.

Die Abgasreinigungsanlage arbeitet mit einem mehrstufigen, abwasserfreien Verfahren. Als Ergänzung ist eine schon im Brennraum integrierte **SNCR**-Einheit (*Selective-Non-Catalytic-Reduction*) zur Reduktion von Stickstoffoxiden mit Ammoniak vorgeschaltet. Nach dem Abhitzeessel durchläuft das Rohgas zunächst einen Sprühabsorber, in dem eine absorptive Abscheidung von sauren Schadstoffen wie Chlorwasserstoff und auch organischer Schadstoffe wie PCDD/F erfolgt. Gleichzeitig wird eine grobe Abscheidung der Flugstäube erreicht. Anschließend werden in einem Gewebefilter die restlichen Feststoffe abgetrennt. Danach durchläuft das Abgas einen sauren und einen neutralen Wäscher zur Abtrennung von wasserlöslichen anorganischen Salzen und Schwefeldioxid. Als letzte Komponente der Abgasreinigung dient ein Nasselektrofilter zur Abscheidung ultrafeiner Aerosole. Abbildung 3-1 zeigt das Anlagenschema mit den dazugehörigen Probenahmestellen. Die Gasprobenahme erfolgte bei einer Temperatur von ca. 230°C. An dieser Anlage wurden von 2 Ofenlinien Kesselascheproben genommen.

Für die Versuche zur Rückführung von Schlackefeinfraction und Kesselasche an Anlage 1 waren keine besonderen Einrichtungen vorhanden. Während der Versuchsphasen

mit Rückführung wurden die Schlackefeinfraktion und die Kesselasche in einem Teil des Müllbunkers mit dem Brennstoff vorgemischt.

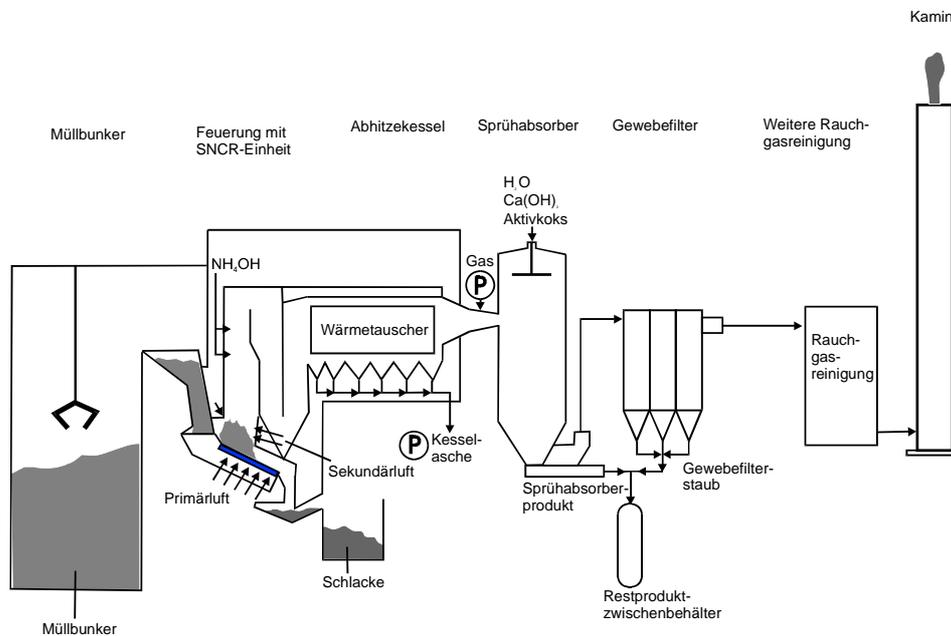


Abbildung 3-1: Schematischer Aufbau der Hausmüllverbrennungsanlage 1 mit den Probenahmestellen (P) für das Rohgas (nach Abhitzeessel, vor Sprühabsorber) und Kesselasche

3.1.2 Hausmüllverbrennungsanlage 2

Die Anlage 2 (vgl. Abbildung 3-2) besitzt eine Verbrennungslinie für die thermische Behandlung von Hausmüll. Der maximale Durchsatz beträgt 8,5 t/h Abfall bei einem Heizwert von 13400 kJ/kg. Diese Anlage ist ebenfalls mit einem Rückschubrost ausgestattet. Der Verbrennungsprozess wird mit einer IR-Kamera überwacht. Das Abgas wird ebenfalls in einem Dampferzeuger abgekühlt und der erzeugte Dampf zur Stromgewinnung und Einspeisung ins Fernwärmenetz genutzt.

Die Abgasreinigung unterscheidet sich stark von derjenigen der Anlage 1. Zuerst durchläuft das ungereinigte Rohgas einen Elektrofilter zur Abscheidung des Flugstaubes. Anschließend werden in zwei Wäschern (sauer bzw. basisch) HCl und andere saure Gase sowie Schwefeldioxid abgetrennt. Danach erfolgt die Reduktion von Stickoxiden mit Ammoniak in einem DeNO_x-Katalysator, gefolgt von einer ebenfalls katalytischen

Oxidation der verbliebenen organischen Schadstoffe, darunter auch verbliebener PCDD/F. Die letzte Reinigungsstufe vor dem Kamin ist ein Gewebefilter, in dem mit Aktivkohle als Adsorbens, letzte Spuren von Schadstoffen abgetrennt werden. Die Gasprobenahme erfolgte bei einer Temperatur von 160 °C. Als Feststoffe wurden an dieser Anlage hauptsächlich Elektrofilterascheproben und zusätzlich 4 Kesselascheproben genommen.

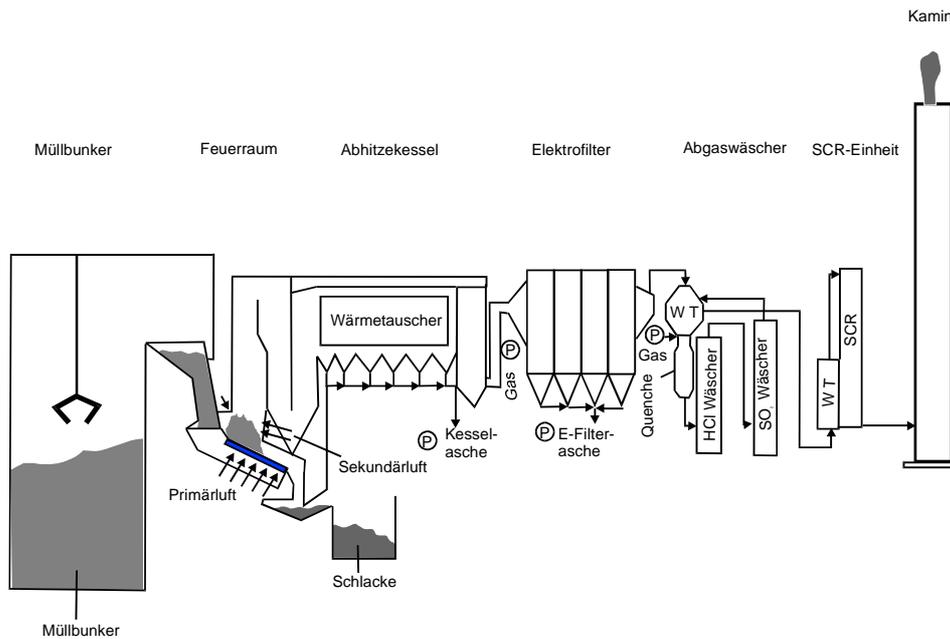


Abbildung 3-2: Schematischer Aufbau der Hausmüllverbrennungsanlage 2 mit den Probenahmestellen (P) für das Rohgas (vor und nach E-Filter) und Kessel- und E-Filterasche

3.1.3 Hausmüllverbrennungsanlage (MVA) 3

Anlage 3 besitzt drei Verbrennungslinien für die thermische Behandlung von Hausmüll, hausmüllähnlichem Gewerbemüll, Sperrmüll, sowie Klärschlamm und Sortierreste. Zusätzlich stehen zwei kleinere diskontinuierlich betriebene Verbrennungsöfen zur Verbrennung von Krankenhausmüll, deren Rauchgase durch den Feuerungsraum der Hausmüllverbrennungsöfen geführt werden, zur Verfügung. Jede der Verbrennungslinien besitzt einen maximalen Durchsatz von 10 t/h bei einem Heizwert von 9200 kJ/kg. Diese Anlage ist mit einem horizontalen Verbrennungsrost ausgestattet. Die Abgasrei-

nigung ähnelt im Prinzip derjenigen der Anlage 2. Als erste Rauchgasreinigungsstufe wird ein Elektrofilter zur Entstaubung eingesetzt, gefolgt von zwei Wäschern (sauer bzw. neutral) zur Abscheidung von HCl, HF und SO₂. Nach der Feinabscheidung von Aerosol-Tröpfchen wird das Abgas wieder aufgewärmt und schließt sich die Reduktion von Stickoxiden mit Ammoniak im DeNO_x-Katalysator an. Im letzten Rauchgasreinigungsschritt werden in einem Gewebefilter mit Aktivkohle als Adsorbens letzte Spuren organischer Schadstoffe, sowie Reste von Quecksilber und anderen Schwermetallen aus dem Abgas entfernt. Abbildung 3-3 zeigt das Schema der Anlage 3 mit den dazugehörigen Probenahmestellen. Die Gasprobenahme wurde bei 180°C (nach E-Filter) und ca. 220°C (vor E-Filter) durchgeführt. Aufgrund der niedrigen Staubbelastung (weniger als 10 mg/m³) und der sehr komplexen Strömungsverhältnisse an der Probenahmestelle nach E-Filter wurde dort keine isokinetische Probenahme durchgeführt. Von dieser Ausnahme abgesehen wurde die Probenahme gemäß der DIN EN 1948 (Kondensatabscheidung und XAD-2 Adsorptionsmethode) durchgeführt. Simultan zu jeder Gasprobe wurden Kesselasche (KA)- und Elektrofilterascheproben (FA) gesammelt.

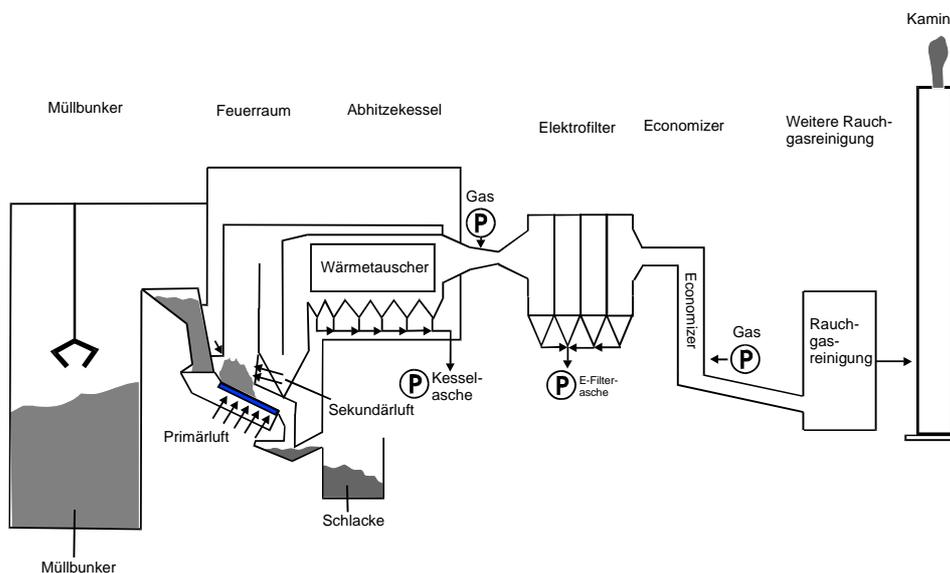


Abbildung 3-3: Schematischer Aufbau der Hausmüllverbrennungsanlage 3 mit den Probenahmestellen (P) für das Abgas (vor und nach E-Filter) und für Kessel- und E-Filterasche

3.1.4 Pilotverbrennungsanlage (PV)

Die Pilotverbrennungsanlage zur Verwertung von Holzabfällen arbeitet mit einer Feuerungswärmeleistung von $P_{\text{therm}} = 0,5 \text{ MW}$ und einem Rückschubrost.

Hier wurden hauptsächlich Hackschnitzel aus Holz, teilweise mit **BRAM** (Brennstoff Aus Müll) und PVC gemischt, verbrannt. Die Rohgasprobenahme erfolgte vor dem Gewebefilter bei einer Temperatur von ca. 180°C . Abbildung 3-4 gibt das Schema der Pilotverbrennungsanlage wieder.

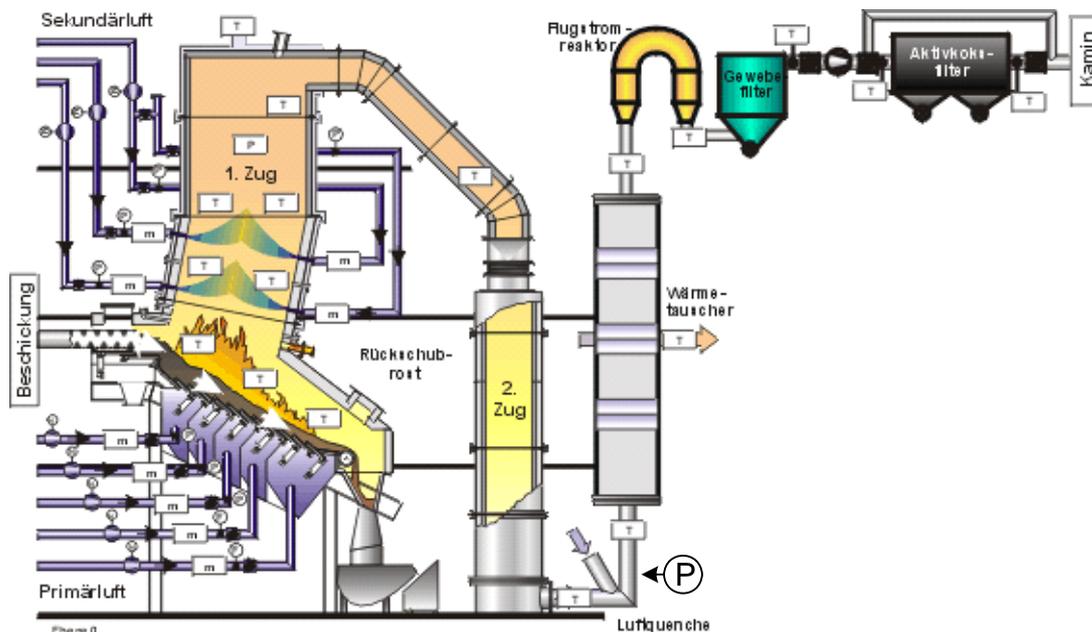


Abbildung 3-4: Schematischer Aufbau der Pilotverbrennungsanlage mit der Probenahmestelle P

3.1.5 Chargenrost-Versuchsanlage (CRV)

In einer Chargenrost-Versuchsanlage wurden verschiedene Brennstoffe eingesetzt und der Einfluss des Brennstoffes auf die chemische Zusammensetzung der Abgase untersucht. Es wurden Hackschnitzel aus Holz, Spanplatten und Bahnschwellen mit Zusätzen von BRAM, Harnstoff und Tiermehl verbrannt. Die Rohgasprobenahmestelle befand sich am horizontalen Abgasrohr bei Temperaturen von ca. 140°C . Bei der Chargenrost-Versuchsanlage wird die Rostretorte mit dem Brennstoff unter den zuvor aufgeheizten Feuerraum geschoben. Zu Beginn des Versuches ist kalter Brennstoff von heißen Feuer-

raumwänden umgeben und die Zündung erfolgt hauptsächlich durch Strahlungsenergie der Feuerraumwände bzw. des Zündgewölbes.

Die durchschnittliche Dauer je Versuch betrug ca. 15 Minuten. Abbildung 3-5 gibt den schematischen Aufbau des Chargenrostes wieder.

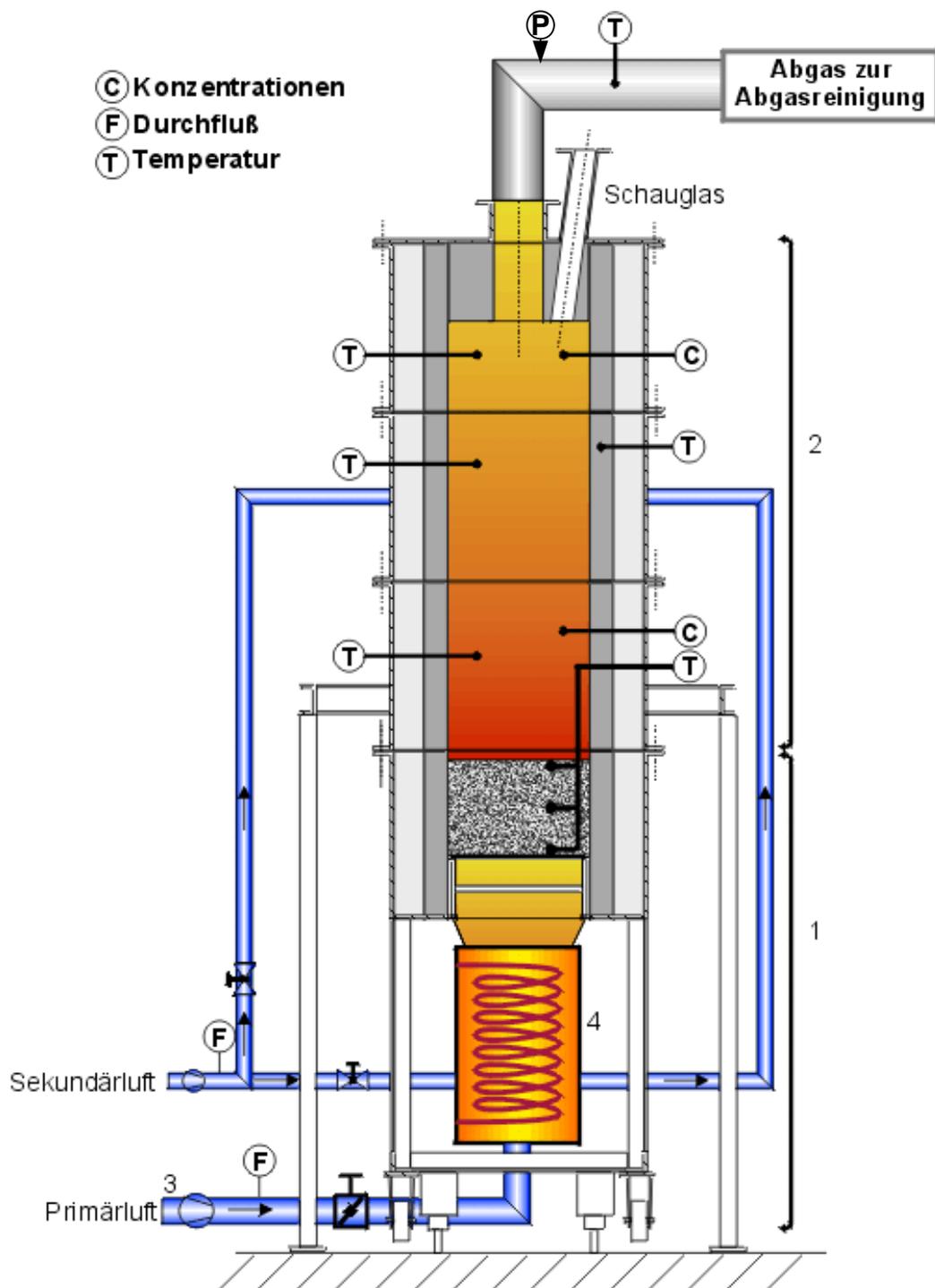


Abbildung 3-5: Schematischer Aufbau des Chargenrostes mit der Probenahmestelle P

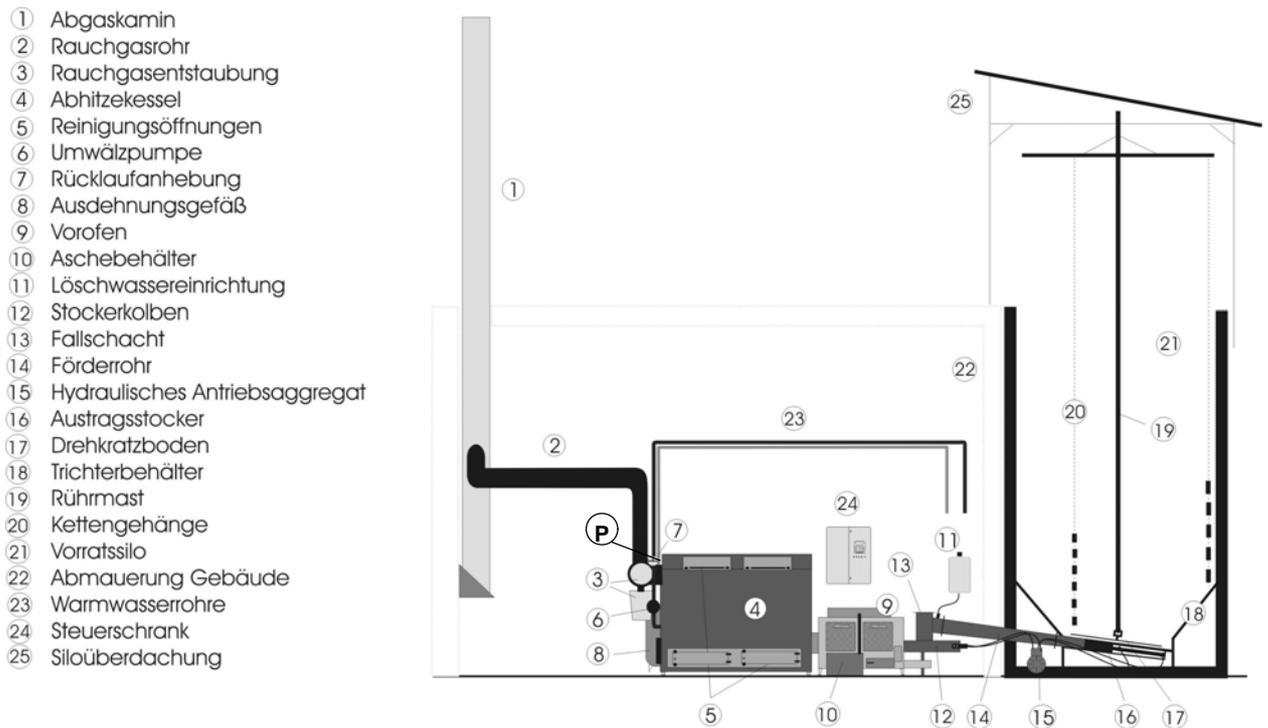
3.1.6 Kleinf Feuerungsanlage (KF) zur Holzverbrennung

Bei der Kleinf Feuerungsanlage zur Holzverbrennung handelte es sich um eine Biomassefeuerungsanlage „ Bioflamm-Integral-Feuerung“ der Firma Bioflamm, Overath, im Kloostergut Scheyern. Die Anlage besteht aus einem Brennstoffvorratssilo, einem Integralbrenner SR-EB 4 mit 174 kW Nennleistung mit einer Kolbenförderanlage, einem Vielzugkessel V4E sowie einem Zyklonfilter und der Abgasleitung. Eine elektronische Steuerung ist für das Erreichen und Halten der maximalen Betriebstemperatur verantwortlich. Die Steuerung nimmt Einfluss auf die diskontinuierliche Brennstoffförderung, welche wiederum den Brennvorgang beeinflusst.

Die Brennstoffzufuhr geschieht automatisch chargenweise. Mit jeder neuen Charge, wenn kaltes Brenngut auf die Glut geschoben wird, geht eine schlagartige Herabsetzung der Verbrennungstemperatur einher. Somit kommt es bei diesem Anlagentyp in regelmäßigen Zeitabständen zu instationären Verbrennungsbedingungen. Die Ergebnisse dieser Anlage, an welcher nur 4 Gasprobenahmen genommen wurden, dienen als Musterbeispiel einer instationären Verbrennung. Die Feuerungsanlage dient der Bereitstellung von Heizung und Warmwasser für den angeschlossenen Gebäudekomplex mit Wohn- und Arbeitsräumen. Abbildung 3-6 zeigt den schematischen Aufbau der Anlage mit der Probenahmestelle P.

Anlagenschema der Hackschnitzelheizung der Versuchsstation Klostergut Scheyern

Bioflamm-Vorofenanlage 174 kW Nennleistung



Das Heizhaus und das Vorratssilo ist im Hang eingebaut, sodaß die Hackschnitzel von obenher eingefüllt werden können

Abbildung 3-6: Schematischer Aufbau der Kleinfeuerungsanlage zur Holzverbrennung mit Probenahmestelle P

Die Probenahmestelle befand sich im Abhitzekeßel nach der Sekundärlufteinmischung. Als Brennstoff dienten Fichten-Holzhackschnitzel, geschredderte Spanplatten und Bahnschwellen.

Zusammenfassend sind in Tabelle 3-1 die untersuchten Verbrennungsanlagen mit ihrer thermischen Leistung und dem eingesetzten Brennstoff dargestellt. Nicht in dieser Tabelle mit aufgelistet ist die Chargerostversuchsapparatur, da hier sehr unterschiedliche Brennstoffe eingesetzt wurden und somit keine genaue thermische Leistung angegeben werden kann.

Tabelle 3-1: Übersicht der Anlagentypen

Typ	Thermische Leistung	Brennstoff
Hausmüllverbrennung 1	7600 kJ/kg	Hausmüll
Hausmüllverbrennung 2	13400 kJ/kg	Hausmüll
Hausmüllverbrennung 3	9200 kJ/kg	Haus-/Klinikmüll
Pilotverbrennungsanlage	0,5 MW	Holz
Kleinf Feuerungsanlage	174 kW	Holz

3.1.7 Probenumfang

Tabelle 3-2 gibt einen Überblick über den Umfang der an den Anlagen genommenen Proben.

Tabelle 3-2: Übersicht über den Probenumfang

untersuchte Anlage	Emissionsproben		Feststoffproben	
	Kesselende	nach E-Filter	Kesselasche	E-Filterasche
MVA1	30		58	
MVA2	4	23	4	15
MVA3	2	31	31	31
Pilotanlage	7			
Chargenrost	6			
Kleinf Feuerungsanlage	4			
Summe	53	54	93	46

Insgesamt wurden in dieser Arbeit 107 Emissionsproben und 139 Feststoffproben auf PCDD/F und größtenteils auf PAK, PCBz und PCPh untersucht. Zusätzlich wurden von einer Reihe Proben die unterschiedlichen Teilproben einer Probenahme, wie Kondensat und abgeschiedener Staub getrennt analysiert. Bei dem Großteil der Proben wurden aufgearbeitetes Kondensat und aufgeschlossene und extrahierte Staubkartusche (bei den Probenahmen am Kesselende) gemeinsam analysiert.

3.2 Probenahme und Analytik

3.2.1 Probenahmetechnik

Für die Untersuchung der PCDD/F, PAK, Polychlorbenzole und Polychlorphenole der Gasphase erfolgte die Probenahme isokinetisch [161] mit einer beheizten Lanze, um die partikelgebundenen Anteile der Analyten richtig zu erfassen. Bei der isokinetischen Probenahme wird die Gasprobe in der Geschwindigkeit des strömenden Rauchgases aus dem Rauchgaskanal entnommen. Zur Berechnung der isokinetischen Probenahme wird die Abgasdichte, aus Abgasfeuchte und Abgaszusammensetzung errechenbar, die Abgastemperatur und der dynamische und statische Druck im Abgaskanal, die mittels eines sogenannten Prandtl Rohres bestimmt werden können, benötigt. Die im Probenahmesystem steuerbaren Größen sind der Unterdruck und der Durchmesser der Probenahmedüse (8-12 mm). Für einen Teil der isokinetischen Probenahme wurde das vollautomatische System MRU 4000 der Firma Ströhlein eingesetzt. Eine Beschreibung der vollautomatischen isokinetischen Probenahme findet sich in der Literatur [162].

An Abfallverbrennungsanlagen sind u.a. aus Platzgründen die Probenahmestellen für Rohgas und entstaubtes Abgas in der Regel nicht so eingerichtet, dass die Vorgaben der VDI 2066 für die isokinetische Probenahme bezüglich der Ein- und Auslaufstrecken zur Beruhigung der Strömung eingehalten werden. Daher ist mit einem gegenüber dem Idealfall erhöhten Fehler bei der isokinetischen Probenahme zur Staubmessung zu rechnen.

Wegen des Aufbaus der Rauchgasreinigung wurden an den drei Hausmüllverbrennungsanlagen an unterschiedlichen Punkten Proben genommen. Die Lage der Probenahmestellen an den drei Anlagen ist bei den Anlagenbeschreibungen skizziert.

An der Pilotverbrennungsanlage und an der Chargenrost-Verbrennungsanlage erfolgte die Probenahme ebenfalls isokinetisch, jedoch mit einer gekühlten Lanze.

An der Kleinf Feuerungsanlage zur Hackschnitzelverbrennung wurde die Probenahme an eine schon bestehende Messeinrichtung als Bypass angeschlossen. Im Folgenden werden die Probenahmetechniken daher für jede Anlage gesondert dargestellt.

3.2.1.1 Hausmüllverbrennungsanlage 1

Die Gasprobenahme erfolgte an dieser Anlage an einer Verbrennungslinie. Feststoffproben (Kesselaschen) wurden von zwei Verbrennungslinien erhoben.

Die Probenahmestelle für das Rohgas lag außerhalb des Kesselhauses an dem Verbindungsstück zwischen Kessel und Sprühabsorber bei einer durchschnittlichen Abgastemperatur von 220°C. Ein- und Auslaufstrecken des horizontal liegenden Rechteck-Kanals entsprechen nicht den Anforderungen der VDI 2066. Für die Untersuchung auf die organischen Spurenstoffe wurden Proben in Anlehnung an VDI 3499 (Filter/Kühler-Methode) genommen. Der Aufbau der Probenahme an der Hausmüllverbrennungsanlage 1 ist in Abbildung 3-7 dargestellt.

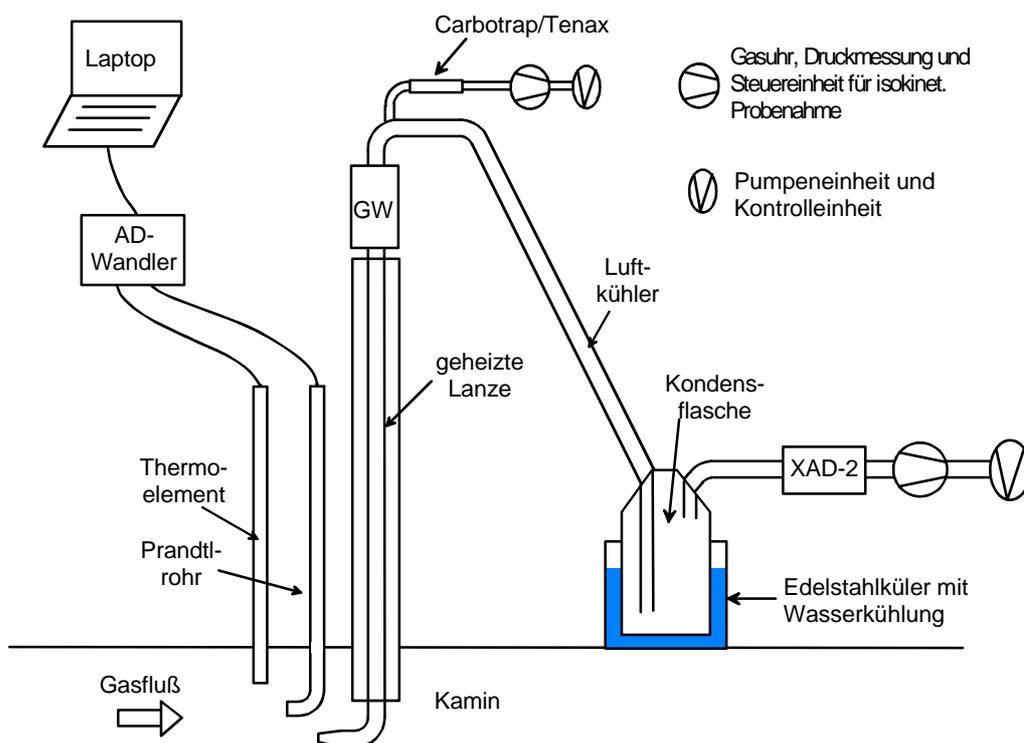


Abbildung 3-7: Schematischer Aufbau der Gasprobenahme an der Hausmüllverbrennungsanlage 1

Eine geheizte Probenahmelanze mit Glasinlet (ca.200°C), sowie ein Thermo-element und Prandtlrohr zur Messung des statischen und dynamischen Drucks wurden senkrecht in den Abgaskanal gebracht. Im Anschluss an die Probenahmelanze befand sich eine mit Glaswolle befüllte Glaskartusche zur Abscheidung der PCDD/F, PAK, PCPh und PCBz auf der Partikelphase. Vor der Analytik der auf der Partikelphase befindlichen

Substanzen wurde die Staubmasse gravimetrisch zu 1-2 g/m³ ermittelt. Nach Abkühlung des Rauchgases wurde das Gas zur Abscheidung des im Gas befindlichen Wassers durch eine auf ca. 10° C gekühlte Kondensatflasche geleitet. Mit dem Kondenswasser scheiden sich außer PCDD/F noch HCl, leichterflüchtige PCBz und PCPh ab. Im Anschluss zur Kondensatflasche befand sich eine Glaskartusche mit einem Adsorbermaterial (XAD-2, ein vernetztes Polystyrol-Divinylbenzol-Kopolymer) zur Abscheidung der SVOC (*Semi Volatile Organic Compounds*), wie die leichterflüchtigen PCDD/F, PAK, PCPh und PCBz.

Zusätzlich wurden nach der Partikelabscheidung durch die Glaswollekartusche im Bypass ein Probenahmestrom zur Adsorption der leichterflüchtigen Verbindungen wie PCBz, PCPh und BTX (Benzol, Toluol, Xylol) auf Carbotrap- und Tenaxröhrchen abgezweigt. Die abgesaugten Volumina für die SVOC betragen durchschnittlich 2,5-3 m³.

Die Volumina der leichterflüchtigen Komponenten auf die Carbotrap- und Tenaxröhrchen lagen wegen der im Gegensatz zu den PCDD/F um mehrere Größenordnungen höheren Konzentrationen, bei 1-2 l. Beim Probenahmewechsel verblieb die Lanze mit dem Glasinlet im Kanal und wurde vor der nächsten Probenahme mit Druckluft durchgespült. Die Luftkühler wurden mit Aceton gespült und alle anderen Glasgeräte wie Adsorberkartuschen, Kondensatflasche und Anschlussstücke wurden, um Verschleppungen der untersuchten Substanzen von einer Probe zur anderen zu vermeiden, durch saubere Glasteile ersetzt.

Informationen über gasförmige Rauchgasinhaltsstoffe (O₂, CO, SO₂, NO_x) wurden teilweise von Betriebsmessungen (u.a. Temperaturen, Volumen- und Massenströme) übernommen, teilweise am Kesselende im Rahmen einer parallel laufenden Messkampagne gemessen.

Abbildung 3-8 zeigt ein Foto des Probenahmeaufbaus an der Hausmüllverbrennungsanlage 1.



Abbildung 3-8: Foto des Probenahmeaufbaus an der Hausmüllverbrennungsanlage 1

Als Feststoff wurde an dieser Anlage die Kesselasche von zwei Verbrennungslinien beprobt. Die gesamte, während der Probenahmen anfallende Kesselasche wurde in offene Stahlbehälter ausgetragen, die nach der vorgesehenen Probenahmezeit gewechselt wurden. Vor Entnahme der Teilproben wurde der Inhalt des Behälters sorgfältig durchmischt.

3.2.1.2 Hausmüllverbrennungsanlage 2

Die Haupt-Probenahmestelle für organische Spurenstoffe im Rohgas lag hinter dem Elektrofilter und dem danach angeordneten Gas/Gas-Wärmetauscher an einem senkrechten Rundkanal. Ein- und Auslaufstrecken waren kürzer als in VDI 2066 gefordert. Wegen der geringen Staubgehalte (typisch $< 10 \text{ mg/Nm}^3$) stellt dies aber für die untersuchten Substanzgruppen keine relevante Fehlerquelle dar. Für die Untersuchung auf gasförmige Abgasinhaltsstoffe erfolgte die Probenahme nicht isokinetisch mit einer beheizten filtrierenden Sonde (siehe Abbildung 3-9) bei einer durchschnittlichen Abgastemperatur von 160°C . Die Abscheidung der Partikelphase wurde mit einer an der Spitze der Probenahmelanze, im Abgaskanal liegenden mit Quarzwolle gefüllten Titanhülse durchgeführt. Der weitere Aufbau entsprach im Wesentlichen dem Aufbau an der Hausmüllverbrennungsanlage 1.

Zusätzlich wurden einige Rohgasproben an der Überleitung des Abgases vom Kessel zum Elektrofilter gezogen. Diese Probenahmestelle liegt an einem senkrechten Rechteckkanal. Ein- und Auslaufstrecken entsprechen VDI 2066, allerdings wird das Abgas beim Eintritt in die Verbindungsleitung und beim Austritt jeweils um 90° umgelenkt. Die dadurch ungleichmäßige Staubverteilung wurde durch Probenahme in unterschiedlichen Tiefen des Kanals berücksichtigt. Der Probenahmeaufbau dieser Messungen entsprach dem an der Hausmüllverbrennungsanlage 1 mit einer Glasfaserkartusche außerhalb des Abgaskanals zur Staubabscheidung.

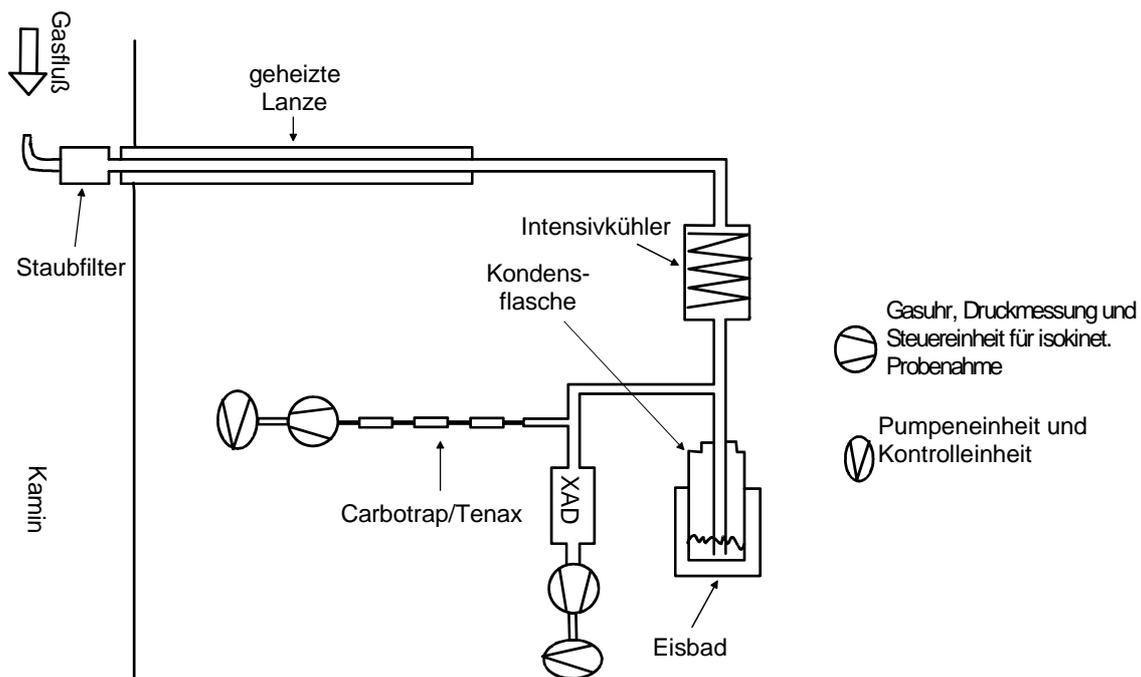


Abbildung 3-9: Schematischer Aufbau der Gasprobenahme an Hausmüllverbrennungsanlage 2

Ergänzend wurden Daten von Betriebsmessungen (u.a. Temperaturen, Volumen- und Massenströme, HCl) übernommen.

Als Feststoffe wurden an Anlage 2 hauptsächlich E-Filteraschen beprobt. Diese sind wesentlich feinkörniger als Kesselaschen, so dass es nicht in Frage kam, die gesamte E-Filterasche in einem offenen Probenahmegefäß aufzufangen und so eine echte Mischprobe zu gewinnen. Nach dem Austrag über Doppelpendelklappen wird die E-Filterasche über eine Schnecke in einen Transmitter und dann pneumatisch in ein Silo gefördert, so dass auch keine Möglichkeit bestand, größere Mengen aus dem geschlossenen System entnommener Asche wieder zurückzuschleusen. Zur Entnahme von Proben wurde ein Auffangblech durch eine Revisionsöffnung zwischen den Pendelklappen geschoben und das Material, das in einem Bewegungszyklus der Pendelklappen abgeworfen wurde, aufgefangen. Zeitgleich zu den Abgasprobenahmen wurden so in je 5 Minuten Abstand Stichproben gewonnen und zu einer zeitproportionalen Mischprobe vereinigt. Soweit an Anlage 2 Kesselaschen beprobt wurden, wurden Stichproben an einem Probenahmestutzen unter einer nach der Zusammenfassung der Aschen aus verschiedenen Kesselabschnitten angeordneten Förderschnecke gezogen. Analog zur Beprobung der E-Filterasche wurden aus den Stichproben zeitproportionale Mischproben zusammengestellt.

3.2.1.3 Hausmüllverbrennungsanlage 3

An dieser Anlage wurden an zwei Verbrennungslinien Probenahmen durchgeführt. Die Haupt-Probenahmestelle lag hier hinter dem Elektrofilter und dem sich daran anschließenden Economizer bei einer Solltemperatur von 180 °C. Auch hier wurden wie an Anlage 2 einige Rohgasproben an der Überleitung des Abgases vom Kessel zum Elektrofilter genommen. An beiden Probenahmestellen entsprechen die Ein- und Auslaufstrecken nicht den Anforderungen der VDI 2066.

Für die Probenahme nach Elektrofilter wurde mit einer Glassonde ein Teilgasstrom ebenfalls nicht isokinetisch entnommen, von welchem ein Teil zum Anschluss eines FTIR (Fourier Transform Infrarotspektrometer) zur on-line Analyse infrarotaktiver Substanzen, abgezweigt wurde. Aufgrund der Größe der Probenahmeöffnung im Kamin konnte hier nur mit einer einfachen Glassonde gearbeitet werden. Die Aufarbeitung und Analytik der bei einer Probenahme benutzten Glasgeräte (Glassonde, Verbindungsstücke) ergaben für die PCDD/F einen I-TEQ im pg Bereich. Aufgrund dieses Ergebnisses wurden um Substanzverluste bei der Probenahme zu minimieren nach jeder Probenahme sämtliche Glasteile mit Aceton ausgespült und die Spüllösung mit dem Extrakt der XAD-2 Kartusche und dem Kondensat zusammen analysiert. Abbildung 3-10 zeigt den Aufbau der Probenahmeeinrichtung an der Hausmüllverbrennungsanlage 3.

Für die Untersuchung auf gasförmige Abgasinhaltsstoffe wurde vor Elektrofilter mit einer beheizten filtrierenden Sonde nicht isokinetisch ein Teilgasstrom entnommen. Der Probenahmeaufbau ähnelte im Prinzip dem Aufbau an Anlage 1. Auch hier wurde die Lanze senkrecht in den Abgaskanal eingebaut. Unterschied zur Anlage 1 war jedoch die Staubfiltereinheit, die sich hier an der Spitze der Lanze im Abgaskanal befand. Die beheizte Filtereinheit im Abgasrohr bestand aus einer Titankartusche mit Quarzwolle zur Abscheidung von Grobstaub und einem nachgeschalteten Planfilter aus Glasfaser zur Abscheidung von Feinstaub. Außerdem wurde statt der Luftkühlung, die wegen der Länge des Glasrohres erheblichen Platz einnimmt, mit einem Intensivkühler gekühlt. Zur Ermittlung der Verteilung der untersuchten Substanzen auf die Partikelphase und die reine Gasphase wurden jeweils Quarzwolle und Planfilter gemeinsam, getrennt von der XAD-2 Kartusche und dem Kondensat aufgearbeitet und analysiert.

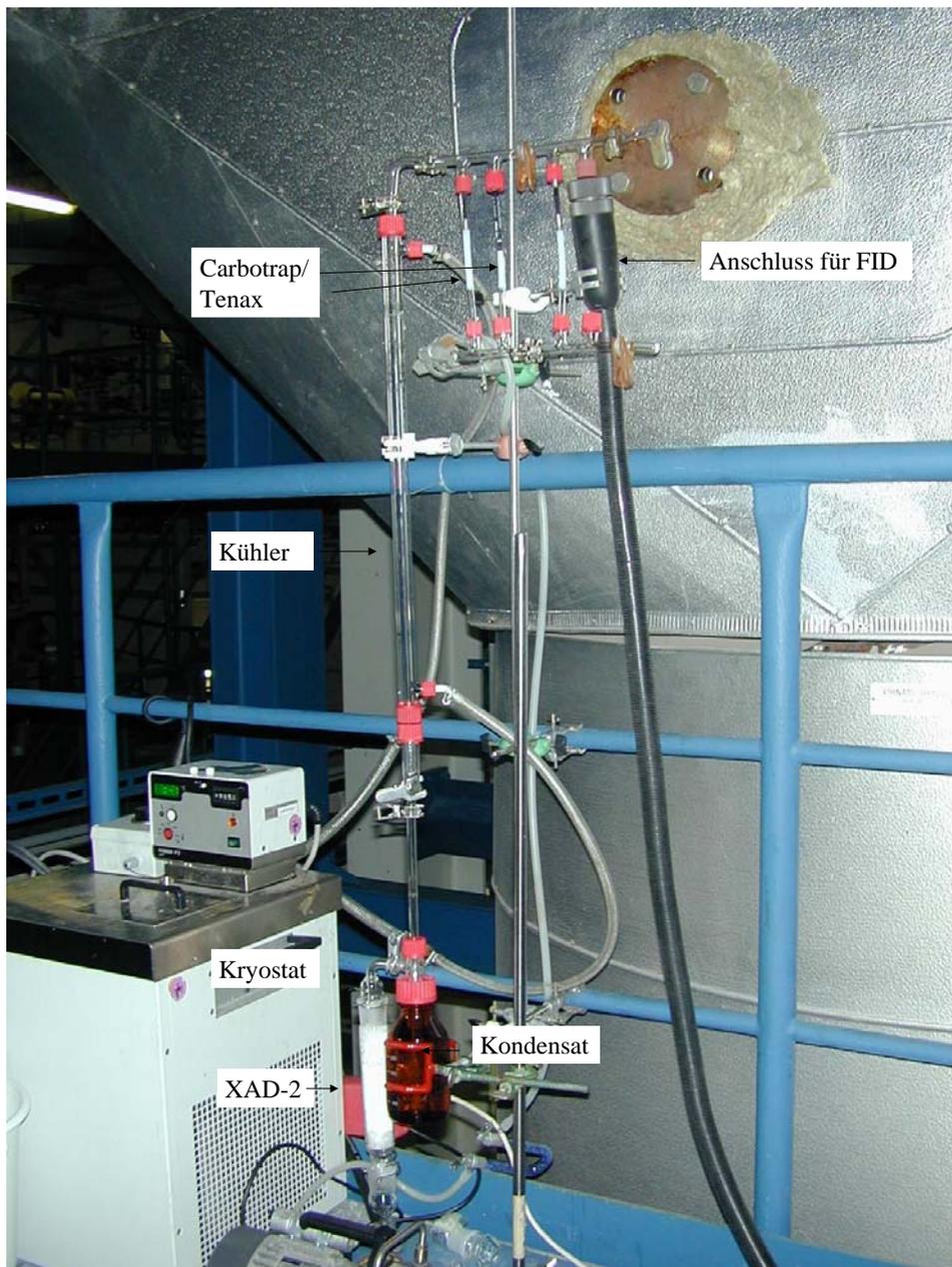


Abbildung 3-10: Foto des Probenahmeaufbaus nach E-Filter an der Hausmüllverbrennungsanlage 3

Ergänzend wurden Daten von Betriebsmessungen (u.a. Temperaturen, Volumen- und Massenströme, Stickoxide, HCl etc.) übernommen.

An Anlage 3 wurden sowohl E-Filteraschen als auch Kesselaschen von zwei Verbrennungslinien zeitgleich zu den Abgasproben genommen. Zur Entnahme der Kesselaschen wurde der Trogkettenförderer kurzzeitig außer Betrieb gesetzt und mittels eines Staubsaugers jeweils eine Probe von ca. 500 g entnommen. Die Proben wurden jeweils zu Ende eines entsprechenden Abschnitts der drei Bereiche der Kesselreinigung durch

Abklopfen, genommen. Hierdurch wurde gewährleistet, dass Kesselascheproben aus allen Bereichen des Kessels erhalten wurden. Die so während einer Gasprobenahme genommenen Stichproben wurden zu zeitproportionalen Mischproben zusammengestellt. Im gleichen Zeitraum wie die Kesselaschen wurden E-Filterascheproben durch Anhalten des Kettenförderers und Entnahme mittels einer kleinen Schaufel entnommen und zu Mischproben zusammengestellt.

3.2.1.4 Pilot- und Chargenrostversuchsanlage

Die Gasprobenahme an der Pilot- und Chargenrostversuchsanlage erfolgte isokinetisch mit einer mit einer gekühlten Lanze gemäß den Vorschriften der VDI DIN 3499 Blatt 1-3 bzw. VDI DIN 2066 1-8 [161] und entsprach dem Probenahmeaufbau an Hausmüllverbrennungsanlage 1 mit Staubkartusche und nachfolgender XAD-Kartusche.

3.2.1.5 Kleinf Feuerungsanlage

Die Gasprobenahme an der Kleinf Feuerungsanlage erfolgte nicht isokinetisch als Bypass einer bereits bestehenden Gasprobenahmeverrichtung mit einer beheizten Lanze und entsprach dem Probenahmeaufbau der Hausmüllverbrennungsanlage 1.

3.2.2 Aufreinigung und Analytik

Probenhandhabung, Aufreinigung und Analytik wurden streng nach DIN EN 1948 durchgeführt. Alle zur Analytik verwendeten Glasgeräte wurden vor dem Spülen mit Toluol und anschließend mit Dichlormethan gespült. Nach anschließender Reinigung in der Spülmaschine wurden die Glasgeräte mit entmineralisiertem Wasser nachgespült und im Trockenschrank bei 300°C 24 h ausgeheizt. Offene Glasgeräte wurden mit Aluminiumfolie verschlossen und im Schrank aufbewahrt.

3.2.2.1 Extraktion der Gasproben

An Haumüllverbrennungsanlage 1 und bei den Proben an den Anlagen 2 und 3 die am Kesselende durchgeführt wurden, war unter anderem die Staubbeladung Gegenstand der Untersuchungen. Die Bestimmung der Staubbeladung erfolgte in dem die entsprechende Glasfaserkartusche ohne Stopfen und Verschlussbecher gewogen wurde. Zur Trocknung der Kartusche wurde ein Löffel Sikapent unten in den Verschlussbecher der Kartusche gegeben und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der gesamte Trocknungsprozess dauerte ca. 4 Wochen. Anschließend erfolgte der Aufschluss der Glasfaserkartuschen mit 150 ml HCl (1N) nachdem zuvor das Sikapent aus dem Verschlussbecher entnommen wurde. Im Überkopfschüttler wurden die Kartuschen schließlich 1 Stunde bei Stufe 4 geschüttelt. Die in der Kartusche befindliche HCL vom Aufschluss wurde mit Stickstoff ausgetrieben und später mit dem Kondensat zusammen extrahiert. Vor Extraktion wurden die Kartuschen bis zur Temperaturkonstanz ca. 3 Tage gefriergetrocknet. Anschließend erfolgte eine Extraktion mit Toluol, bei einer Extraktionsdauer von mindestens 100 Zyklen.

Die Menge des während der Probenahme angefallenen Kondensates wurde zunächst gravimetrisch bestimmt. Anschließend wurde der Inhalt der Kondensatflasche sowie der HCl Extrakt aus der Glaswollekartusche in einen 2 l Scheidetrichter überführt. Extraktion erfolgte mit Dichlormethan (DCM). Das erhaltene DCM Extrakt wurde zur Extraktion der zugehörigen XAD-2 Kartusche verwendet. Die XAD-2 Kartuschen wurden für mindestens 24 h mit Dichlormethan (aus der Kondensatextraktion) extrahiert.

Aufgrund des erheblichen analytischen Aufwandes wurden nur für einen kleinen Teil der Gasproben die Staubkartusche und XAD-2 Kartusche getrennt analysiert. Bei allen anderen Proben wurden die beiden Extrakte (Glaswolle und XAD-2) gravimetrisch exakt 1:1 geteilt. Jeweils ein Teil der Aliquote wurde vereinigt und zur Analyse der PCDD/F verwendet. Aus den beiden anderen Aliquoten wurden die PCPh, PCBz und PAK im bestimmt.

An den Hausmüllverbrennungsanlagen 2 und 3, an denen nach Entstaubung durch einen Elektrofilter Proben genommen wurden und somit keine Glaswollekartusche zur Staubabscheidung nötig war, wurden neben dem Kondensat nur XAD-Kartuschen zur Aufarbeitung erhalten. Die XAD-Kartuschen wurden zuerst 24 h mit DCM extrahiert und anschließend 24 h mit Toluol nachextrahiert. Getrennte Analytik der beiden Extrakte zeigte für die PCDD/F eine nahezu vollständige Extraktion mit DCM. Für die PCPh,

PCBz und PAK war die DCM Extraktion alleine jedoch nicht ausreichend. Die Extraktion zuerst mit DCM und anschließend mit Toluol wurde durchgeführt um Verluste bei den niedriger chlorierten PCPh und PCBz bei der zur Aufreinigung nötigen Volumenreduzierung mit dem schwerer flüchtigen Toluol zu vermeiden. Aus diesem Grund wurde für die Bestimmung der PCPh, PCBz und PAK zuerst der Toluol Extrakt konzentriert und erst dann mit dem DCM Extrakt zur weiteren Aufarbeitung und Analytik vereinigt.

Die Gasprobenahmen an der Pilotverbrennungsanlage und an der Chargenrostversuchsanlage wurden mit einer gekühlten Probenahmelanze durchgeführt. Bei diesen Proben wurde der Staubmengenanteil zusammen mit dem Kondensat abgeschieden. Der Feststoffanteil wurde über einen Büchnertrichter abfiltriert und im Stickstoffstrom getrocknet. Aufgrund des niedrigen pH-Wertes des Kondensates wurde kein Aufschluss mit HCl durchgeführt. Der Staubmengenanteil wurde zusammen mit der XAD-Kartusche mit Toluol für 24 h extrahiert.

Die Gasprobenahme an der Kleinf Feuerungsanlage erfolgte mit einer beheizten Probenahmelanze mit Staubkartusche und nachgeschalteter XAD-2 Kartusche. Diese Proben wurden wie an Hausmüllverbrennungsanlage 1, der Pilotverbrennungsanlage und der Kleinf Feuerungsanlage extrahiert und gemeinsam analysiert.

3.2.2.2 Extraktion der Feststoffproben

Die Kesselaschen wurden zunächst bis zur Gewichtskonstanz gefriergetrocknet oder luftgetrocknet bei 40°C. Anschließend wurden die Proben mit einer Planetenkugelmühle 15 Minuten bei 150 U/Min. gemahlen. Zur Bestimmung des Wassergehaltes der gemahlene Probe wurde ein Teil bei 105°C getrocknet und nach DIN 18121 T1 bestimmt. Zum Aufschluss der Kesselaschen wurde eine Einwaage von 5 bis 10 g in einem 100 ml Glaszentrifugenbecher mit 10% HCl überstaut (20 ml -als Faustregel für Aschen gilt: 20 mmol HCl pro g Einwaage) und mit Alufolie abgedeckt 1 h abreagieren lassen. Der pH-Wert sollte nach dem Aufschluss < 3 sein, ggf wurde mit HCl nachgestellt und erneut 1 h behandelt. Anschließend wurden die Proben abzentrifugiert (10 min bei 6000 U/min) und der klare Überstand in einen Scheidetrichter überführt. Das Sediment wurde noch zweimal mit MilliQ-Wasser gewaschen und die Überstände im Scheidetrichter vereinigt. Das gewaschene Sediment wurde einen Tag lang gefrierge-

trocknet. Der im Scheidetrichter gesammelte Überstand wurde dreimal mit 50 ml Toluol „nanograde“ extrahiert. Die vereinigten Toluol-Phasen (obere Phase) wurden über einen mit Glaswolle/5 g Na₂SO₄ (fein, gegläht, Fa. Merck) gefüllten Trichter getrocknet und direkt in einen 250 ml Rundkolben überführt. Der Toluolextrakt wurde zu weiteren Extraktion der Kesselasche verwendet.

Zur Extraktion der Kesselasche wurden 50 ml Na₂SO₄ (grob) mit der Kesselasche homogenisiert und in eine Glassoxhlethülse überführt. Zum Schluß wurden ca. 10 ml Na₂SO₄ als oberste Schicht, in die Glashülse gegeben. Extraktion erfolgte über 24 h mit mindestens 100 Zyklen. Wie auch bei der Extraktion der Gasproben erfolgte eine 1:1 Teilung der Extrakte, von welchen ein Aliquot zur Bestimmung der PCDD/F und das zweite zur Bestimmung der PCBz, PCPh und PAK verwendet wurde.

Die Elektrofilteraschen wurden analog den Kesselaschen aufgearbeitet, mussten jedoch zuvor nicht gemahlen werden.

3.2.2.3 Aufreinigung und Analytik der polychlorierte Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane (PCDD/F)

Zu dem oder den vereinigten Extrakten wurde vor der weiteren Bearbeitung ein Aufarbeitungsstandard bestehend aus einem Gemisch ¹³C-markierter PCDD/F (je ein Vertreter pro Chlorierungsgrad) zugegeben um etwaige Verluste bei der Aufarbeitung abschätzen zu können. Anschließend wurde zur Bestimmung der PCDD/F vorsichtig an einer Rotavap-Einheit auf ein Volumen von ca. 1 ml eingengt.

Zur Aufreinigung des Extraktes wurde eine Aluminiumoxidsäule (Aluminiumoxid, ICN Biomedicals, B Super I für die Dioxinanalytik) nach Hagenmaier verwendet (bei sehr dunkel gefärbten Proben wurde vor der Aluminiumoxidsäule eine Aufreinigung über eine saure-basische-Säule durchgeführt). Auf die Durchführung der sauren Säule wurde bei den meisten Proben verzichtet, da ansonsten Einbußen bei den Wiederfindungsraten der niedrig chlorierten PCDD/F- und PCBz-Homologen zu verzeichnen waren. Dieser Effekt wurde auch in der Literatur schon von Blumenstock beschrieben [18].

Ein Großteil der Proben wurde mit folgenden drei Fraktionen eluiert: Fraktionen: (1) Benzol, 80 ml; (2) Dichlormethan(DCM)/Hexan (Volumenanteile 2/98), 200 ml; (3) DCM/Hexan 1 / 1, 200 ml)

Aufgrund der Toxizität des verwendeten Benzols wurde im Verlauf dieser Arbeit eine neue Variante, die auf den Einsatz von Benzol verzichtet, erarbeitet.

Bei der Aufreinigung der Proben ab Hausmüllverbrennungsanlage drei wurde mit folgenden Fraktionen eluiert: (1) Hexan/DCM (96/4), (2) Hexan/DCM (50/50), 200 ml. Für Variante 1 mit Benzol wurden die Benzol- und DCM/Hexanfraktion (2/98) vereinigt. In dieser Fraktion befinden sich PAK und PCBz. Für die Analytik der PCDD/F wurde die DCM/Hexanfraktion (1/1) verwendet.

Nach der Aufreinigung über die Aluminiumoxidsäule wurde von Variante 1 die dritte Fraktion (DCM/Hexan 1/1) und von Variante 2 die zweite Fraktion (Hexan/DCM 50/50) auf ein Volumen von ca. 1ml eingengt und in ein Probenvial mit Insert überführen, in das 10 µl ³⁷Cl 2,3,7,8-TCDD vorgelegt wurden (Spritzenstandard). Um eine Abschätzung möglicher Verluste während der Probenaufreinigung zu erhalten, wurden für jede Probe mit Hilfe des vor der Aufreinigung zur Probe gegebenen Aufarbeitungsstandard (¹³C-markiertes Gemisch der PCDD/F mit je einem Vertreter je Chlorierungsgrad) und dem ³⁷Cl-markierten Spritzenstandard die Wiederfindungsraten berechnet. Die Wiederfindungsraten berechnen sich aus dem Verhältnis zwischen dem Probenaufarbeitungsstandard und dem vor der Detektion zugesetzten Spritzenstandard. Nach Einengen im Stickstoffstrom auf ein Endvolumen von 20 - 50 µl wurden die PCDD/F-Konzentrationen mit einem hochauflösendem Gaschromatographen, gekoppelt mit einem hochauflösendem Massenspektrometer (HRGC-HRMS) im Einzelionenmodus (SIM) mit der Isotopenverdünnungsmethode mit wenigstens einem ¹³C-markiertem Isomer pro Chlorierungsgrad für jede Substanzklasse zur Identifizierung, gemessen. Die HRGC-HRMS Analytik wurde mit einem Massenspektrometer MAT 95 der Firma Finnigan gekoppelt mit einem Gaschromatographen GC 3400 der Firma Varian, durchgeführt. Das Spektrometer arbeitet mit der Elektronenstoß Ionisationsmethode und einer Auflösung > 5000. Die gaschromatographische Analytik erfolgte mit einer DB-Dioxin Säule (60 m) und einer DB-5 MS Säule (60 m). Der Großteil der Proben wurde mit der DB-5MS Säule analysiert. Die Auswertung der Proben hinsichtlich aller Isomeren je Chlorierungsgrad erfolgten mit der DB-5 MS Säule. Nicht 2,3,7,8-substituierte PCDD/F-Kongenere wurden anhand von Literaturdaten identifiziert [163], [164], [165], [166], [167]. Quantifizierung erfolgte über die zur entsprechenden Homologengruppe gehörenden 2,3,7,8-substituierten ¹³C₁₂ markierten internen Standards.

3.2.2.4 Aufreinigung und Analytik der PAK, PCBz, und PCPh

Die Aliquote der Soxhletextraktion, die nicht zur Dioxinanalytik verwendet wurden, wurden zunächst am Rotationsverdampfer getrennt eingeengt, vereinigt und in Cyclohexan als Lösungsmittel überführt. Beim Einengen der Extrakte wurde Decan als Keeper verwendet. Durch dieses Vorgehen ist es möglich, Verluste an leicht flüchtigen Analyten wie z.B. Chlorbenzol auf ein Minimum zu beschränken und trotzdem bei schwer extrahierbaren Komponenten wie OCDD, OCDF und Coronen gute Wiederfindungsraten zu erreichen. Ein Viertel des rohen Extrakts wurde für die Bestimmung von PCPh, PCBz und PAK eingesetzt, dabei wurde derselbe Analysengang wie für die Feststoffe angewandt.

Zu dem Cyclohexanextrakt wurden als Aufarbeitungsstandards deutereierte PAK, $^{13}\text{C}_6$ PCPh und $^{13}\text{C}_6$ PCBz gegeben. Aus dem Cyclohexanextrakt wurden anschließend mit 0,1 molarer Kaliumcarbonatlösung in einem Scheidetrichter die Phenole in die wässrige Phase überführt und abgetrennt. Die organische Phase wurde über Na_2SO_4 getrocknet, auf 1 ml eingeengt und am GC-MS die Benzole analysiert.

Nach Messung der Benzole wurde der restliche Extrakt über eine Kieselgelsäule (5g 3% H_2O desakt.) aufgereinigt. Als Elutionsmittel wurden 1. 15 ml Hexan (diese Fraktion wurde verworfen) und 2. 70 ml Hexan/DCM (9:1) verwendet. Die zweite Fraktion wurde auf 100 μl eingeengt und am GC-MS auf PAK analysiert.

Der zuvor abgetrennte wässrige Phenolextrakt wurde mit Essigsäureanhydrid derivatisiert und in Hexan als Lösungsmittel überführt und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Einengen auf ein Volumen von 500 μl wurden die Phenole am GC-MS analysiert.

Die Analytik der PCPh, PCBz und PAK erfolgte auf einem HP 5890 Series II (GC) und einem HP 5972 (MSD). Für die gaschromatographische Trennung wurde eine SGE BPX 5 (60 m) Säule eingesetzt.

3.2.2.5 Zusätzliche Analytik der Feststoffe

Zusätzlich zu PCDD/F, PAK, PCBz und PCPh wurden für einen Großteil der Feststoffproben noch Glühverlust, Trockenrückstand und Gesamtkohlenstoff (**TOC Total**)

Organic Carbon) bestimmt. Die Analysen der Feststoffproben wurden nach einschlägigen Normen durchgeführt, soweit solche vorhanden waren.

Tabelle 3-3 gibt einen Überblick über die Analysemethoden der Feststoffproben, die bis auf Glühverlust, Trockenrückstand und TOC mit denen der Gasproben identisch sind.

Tabelle 3-3: Analysemethoden für die Untersuchung der Feststoffe

Analysenparamete	Analysenvorschrift
Glühverlust	DIN 38414-S3
Trockenrückstand	DIN 38414-S2
TOC	Verbrennung (1200°C) und Bestimmung des CO ₂ (Infrarotspektrometrie), Austreiben des Carbonat-C vor der Untersuchung mit Mineralsäure
PCDD/PCDF	In Anlehnung an VDI 3499, Bl. 1, Pkt. 11 (März 1990), EN 1948 Teil 2
PCPh	Aufschluss mit HCl, Extraktion der Aufschlusslösung mit Dichlormethan, sequentielle Soxhlet-Extraktion des Aufschlussrückstands mit Dichlormethan und Toluol, separates Einengen der Extrakte und Lösungsmittelwechsel zu Cyclohexan. Bestimmung der PCPh nach Abtrennen durch flüssig/flüssig-Extraktion mit K ₂ CO ₃ -Lösung (0,1M) durch extraktive Derivatisierung mit Acetanhydrid und Bestimmung über GC-MS (Isotopenverdünnung)
PAK	Aufschluss mit HCl, Extraktion der Aufschlusslösung und des gefriergetrockneten Rückstands mit Dichlormethan und Toluol. Bestimmung nach Aufreinigung an Kieselgel mit GC-MS (Isotopenverdünnung)
PCBz	Bestimmung der PCBz aus der nach Abtrennen der PCPh verbleibenden Lösung nach Einengen über GC-MS (Isotopenverdünnung)

3.2.3 Qualitätskontrolle

Um die Qualität und Aussagekraft des erhaltenen Datensatzes hinsichtlich der Analytik und somit auch die Vergleichbarkeit beurteilen zu können, wurden während der Aufarbeitung verschiedene Maßnahmen der Qualitätssicherung durchgeführt. Die einzelnen Maßnahmen werden im Folgenden kurz erläutert.

3.2.3.1 Wiederfindungsraten

Um die Qualität der Aufarbeitung und etwaige Substanzverluste abschätzen zu können, wurde mit Hilfe von isotopenmarkierten Standards, die vor der Aufarbeitung zu den Extrakten gegeben wurden, die Wiederfindungsraten ermittelt. Die Wiederfindungsrate berechnet sich aus dem Verhältnis dieses Standards zu einem weiteren direkt vor der Detektion zugesetztem Standard. Da nicht jede quantifizierte Substanz als Standard zugegeben wird, benötigt man zu deren Berechnung sogenannte Responsefaktoren. Die Wiederfindungsraten in der Spurenanalytik sollten zwischen 40 und 120 % liegen.

3.2.3.2 Blindwerte Referenzproben und Ringtest

Zur Kontrolle, dass es bei der Aufarbeitung im Labor nicht zu Substanzverschleppungen durch Glasgeräte oder sonstigen Verbrauchsmaterialien kommt, wurde regelmäßig jede fünfte Aufarbeitung als Blindwert durchgeführt. Ausschlusskriterium war, dass der Messwert größer als der dreifache Blindwert sein musste. Während dieser Arbeit mussten keine Daten wegen erhöhter Blindwerte ausgeschlossen werden.

Als weitere Qualitätssicherungsmaßnahme wurde die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse durch regelmäßiges Aufarbeiten einer bekannten Kesselasche als Referenzprobe überprüft. Zwischen parallel aufgearbeiteten Proben wurden in der Regel Abweichungen von 2 % bis maximal 10 % gefunden. Insgesamt wichen die Ergebnisse der Referenzprobe maximal 20 % voneinander ab, was auch aus der Literatur im Rahmen der Meßgenauigkeit von +/- 15% für HRGC/HRMS Messungen bekannt ist [18].

Somit war die Reproduzierbarkeit der Referenzprobe bei allen in dieser Arbeit verwendeten Datensätze gegeben.

Die Referenzprobe wurde auch bei der Erarbeitung einer neuen Elutionsfolge bei der Aufreinigung über die Aluminiumoxidsäule als Qualitätsmerkmal eingesetzt.

Die Vergleichbarkeit der Daten mit anderen Instituten wurde im Rahmen von erfolgreich abgeschlossenen Ringtests unter Beweis gestellt.

3.2.3.3 Sonstige Qualitätssicherungsmaßnahmen

Um mögliche Substanzverschleppungen von einer Probenahme zur nächsten durch Glasgeräte zu evaluieren, wurden von einigen Proben nach erfolgter Probenahme sämtliche Glasgeräte extrahiert und auf die in dieser Arbeit untersuchten Substanzgruppen analysiert.

Die Vollständigkeit der Extraktion wurde regelmäßig durch Nachextraktionen überprüft.

3.2.3.4 Überprüfung der Repräsentativität von Filterasche Mischproben

Bei einem Großteil der untersuchten Feststoffproben handelte es sich um Mischproben die aus Einzelproben zusammengestellt wurden.

Um die Repräsentativität der Mischproben zu überprüfen wurden 4 Einzelproben getrennt aufgearbeitet und die PCDD/F analysiert und das arithmetische Mittel dem Ergebnis der Mischprobe aus den 4 Einzelproben gegenübergestellt. Es wurde eine Abweichung der Ergebnisse von 15 % ermittelt. Da Abweichungen von bis zu 15 % durchaus im Rahmen der Messungenauigkeit liegen, kann davon ausgegangen werden, dass die Daten der in dieser Arbeit verwendeten Filterasche Mischproben repräsentative Ergebnisse darstellen.

4 Ergebnisse und Diskussion

Im folgenden Kapitel wird zur Abschätzung möglicher Effekte auf die untersuchten Substanzgruppen zunächst deren Variationsbreite während normalen Anlagenbetriebs dargestellt. Anschließend wird der Einfluss verschiedener Betriebsbedingungen auf die untersuchten Stoffe, sowohl in der Gasphase als auch in den festen Reststoffen, wie Kesselasche und Elektrofilterasche, dargestellt. Ein Schwerpunkt wird dabei auf die Memory-Effekte nach gestörten Verbrennungsbedingungen und die detaillierte Untersuchung eines Anfahrvorgangs aus dem kalten Anlagenzustand nach einer Anlagenrevision gelegt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen legen nahe, dass es sich bei der Schadstoffbildung während dieser Prozesse um einander sehr ähnliche und vom normalen Anlagenbetrieb abweichende Bildungsmechanismen zu handeln scheint.

4.1 Variationsbreite und Einfluss von Betriebsbedingungen

Die Emissionen von polychlorierten Dioxinen und Furanen (PCDD/F) mit dem Abgas aus Anlagen der thermischen Abfallbehandlung sind in den letzten Jahren signifikant gesenkt worden. Diese Reduktion ist hauptsächlich durch sekundäre Maßnahmen wie den Bau von Abgasreinigungsanlagen erreicht worden. Dadurch wird allerdings ein großer Teil der Dioxinfrachten aus den Rauchgasen in feste Rückstände transferiert. Die hoch belasteten Filterstäube und festen Rauchgasreinigungsprodukte sowie die Kesselaschen werden in der Bundesrepublik Deutschland zumeist unter Tage verbracht. Für einen nachhaltigen Betrieb von Müllverbrennungsanlagen (MVA) ist es geboten, die Qualität dieser festen Reststoffe zu verbessern.

Große Teile dieser Arbeit entstanden im Rahmen eines durch das Bayerische Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen geförderten Projektes E 106 „Sensorgesteuerte Verbesserung der Reststoffqualität“. Ziel dieses Projektes war die Entwicklung und Erprobung eines Verfahrens, das durch selektive Rückführung von Teilfraktionen des Kessel- und Flugaschestroms in die Feuerung zur Verminderung der Dioxinbelastung in diesen festen Rückständen führt. Zum Erreichen dieses Zieles wurden unter anderem in dieser Arbeit die chemischen Grundlagen dazu erforscht. Grundgedanke dieses Forschungsprojektes war ein multiparametrischer Ansatz, von

leicht zugänglichen Messgrößen, die ein am besten on-line verfügbares Meßsystem zur Abschätzung der PCDD/F-Belastung der Gasphase und der festen Reststoffe erlaubt. Um geeignete Parameter für ein solches System zu evaluieren wurde zunächst der Variationsbereich der PCDD/F-Belastung und der in Frage kommenden Parameter an verschiedenen Verbrennungsanlagen bestimmt.

Es wurden Zusammenhänge zwischen verschiedenen Betriebsbedingungen der Verbrennungsanlagen (Hausmüllverbrennungsanlagen, Pilotverbrennungsanlage zur Holzverbrennung, Chargenrostverbrennungsanlage und Kleinf Feuerungsanlage) und den Konzentrationen organischer Schadstoffe im Rohgas und, soweit vorhanden, den Flugaschen untersucht. Des weiteren wurden Memory Effekte nach CO-Spitzen und Anfahrvorgängen als besondere Betriebszustände untersucht. Um eine korrekte Abschätzung der erhaltenen Ergebnisse zu gewährleisten, wurde zunächst der Variationsbereich der untersuchten Substanzen während des normalen Anlagenbetriebes evaluiert. Damit sind Variationen in der Verbrennungsführung innerhalb des Normalbetriebes, wie z. B. unterschiedliche Auslastung, Absenkung oder Erhöhung der Sauerstoffkonzentration sowie das Betrachten von Klopffzyklen eingeschlossen. Von der Pilotverbrennungsanlage, der Chargenrostverbrennungsanlage und der Kleinf Feuerungsanlage gibt es keine Messungen zum Variationsbereich, da bis auf die Pilotverbrennungsanlage keine konstanten Verbrennungsbedingungen vorherrschten und bei fast jeder Messung ein anderer Brennstoff eingesetzt wurde. Von der Pilotverbrennungsanlage, bei der auch Memory-Versuche durchgeführt wurden, gibt es jeweils nur einen Bezugswert vor Versuchsbeginn.

4.1.1 Variationsbreite der PCDD/F, PAK, PCBz und PCPh im Rohgas von Hausmüllverbrennungsanlagen

Um eine sichere Abschätzung der gewonnenen Untersuchungsergebnisse zum Einfluss verschiedener Betriebsbedingungen und das Memory-Verhalten nach transienten Betriebsbedingungen abschätzen zu können, wurde zunächst die Variationsbreite der PCDD/F, PAK, PCBz und PCPh unter normalen Betriebsbedingungen ermittelt. An Anlage 1 wurde das Rohgas von der Linie 2 beprobt, an welcher auch die verschiedenen Versuche zum Memory-Verhalten und der Einfluss der Betriebsweise untersucht wurden. Hier fand die Probenahme direkt am Kesselende vor der Rauchgasreinigung statt. Die Staubgehalte in den Rohgasproben lagen im Mittel bei ca. 1 g/Nm³. Die Probenah-

mestellen an den Anlagen 2 und 3 befanden sich nach der Entstaubung durch den Elektrofilter. Anhand der Staubgehalte im Rohgas und der Konzentrationen in den E-Filteraschen lässt sich der im Elektrofilter abgeschiedene Anteil an der PCDD/F-Fracht auf etwa 1-2 ng/Nm³ abschätzen. Beim Vergleich der Werte der Anlagen untereinander ist also zu berücksichtigen, dass die Messwerte der Anlagen 2 und 3 um diesen staubgetragenen Anteil geringer sind als die Konzentrationen am Kesselende.

An Anlage 1 Linie 2 wurden Versuche zur Auswirkung gestörter Verbrennungsbedingungen durchgeführt, indem absichtlich zu viel Müll auf den Verbrennungsrost aufgegeben wurde bzw. kurzzeitig die Luftzufuhr gedrosselt wurde. Dabei traten erhöhte PCDD/F-Gehalte im Rohgas auf. Die Messwerte dieser Versuche wurden bei der Auswertung der Variationsbreite ausgeschlossen, so dass Tabelle 4-1 nur Werte von den Versuchstagen enthält, an denen keine Versuche zu gestörten Verbrennungsbedingungen durchgeführt wurden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden an Anlage 3 auch ein Abfahrvorgang und zwei Anfahrvorgänge (nach Langzeitrevision und nach Kurzzeitabschaltung) untersucht. Weil sie nicht den normalen Anlagenbetrieb beschreiben, wurden auch diese Messwerte bei der Untersuchung der Variationsbreite ausgeschlossen.

Tabelle 4-1: Variationsbreite der PCDD/F-, PAK-, PCBz- und PCPh-Konzentrationen im Rohgas bzw. entstaubten Abgas der untersuchten Anlagen

Variationsbreite PCDD/F I-TEQ	Proben- anzahl	Mittelwert [ng I-TEQ/Nm³]	Minimum [ng I-TEQ/Nm³]	Maximum [ng I-TEQ/Nm³]	Faktor
Anlage 1 Linie 2 (Kesselende)	21	4,4	1,9	10,7	5,6
Anlage 2 (nach E-Filter)	16	2,2	0,8	3,2	4,0
Anlage 3 Linie 1+3 (nach E-Filter)	17	2,9	1,4	5,7	4,1
Variationsbreite ΣPAK > 200 amu	Proben- anzahl	Mittelwert [ng/Nm³]	Minimum [ng/Nm³]	Maximum [ng/Nm³]	
Anlage 1 Linie 2 (Kesselende)	18	1000	141	5940	42,1
Anlage 2 (nach E-Filter)	16	141,4	14	595	42,5
Anlage 3 Linie 1+3 (nach E-Filter)	17	91,4	12	337	28,1
Variationsbreite ΣPCBz (Cl2-Cl6)	Proben- anzahl	Mittelwert [ng/Nm³]	Minimum [ng/Nm³]	Maximum [ng/Nm³]	
Anlage 1 Linie 2 (Kesselende)	18	3276,3	1601	6223	3,9
Anlage 2 (nach E-Filter)	16	705,7	124	1883	15,2
Anlage 3 Linie 1+3 (nach E-Filter)	17	348,4	74	1654	22,4
Variationsbreite ΣPCPh (Cl1-Cl5)	Proben- anzahl	Mittelwert [ng/Nm³]	Minimum [ng/Nm³]	Maximum [ng/Nm³]	
Anlage 1 Linie 2 (Kesselende)	18	9537,4	2964	21955	7,4
Anlage 2 (nach E-Filter)	10	1767,1	515	3354	6,5
Anlage 3 Linie 1+3 (nach E-Filter)	17	1704,5	947	3277	3,5

Neben den bereits erwähnten Unterschieden durch die Wahl der Probenahmestellen (vor und nach Enstaubung) trägt zu den Unterschieden zwischen den Anlagen auch die Tatsache bei, dass an Anlage 1 Versuche durchgeführt wurden, bei welchen starke Variationen in der Betriebsweise erfolgten, wohingegen die Anlagen 2 und 3 unter weitgehend stabilen Betriebsbedingungen liefen. Für diese Annahme spricht z.B. dass auch an Anlage 1 bei normalem Anlagenbetrieb Werte um 2 ng I-TEQ/Nm³ im Rohgas gemessen wurden [168]. Bei allen drei Anlagen kann jedoch übereinstimmend festgestellt werden, dass das Minimum in der PCDD/F-Konzentration ca. die Hälfte des Mittelwertes ausmacht und das Maximum etwa doppelt so hoch ist wie der Mittelwert. Die in den Anlagen gefundene Variationsbreite entspricht dem in der Literatur genannten Wertebereich für PCDD/F-Konzentrationen im Rohgas von 5 bayerischen Anlagen [169]. Die Variation der PCDD/F-Gehalte im Rohgas/entstaubten Abgas der Anlagen ist ohne Ver-

suche zu gestörten Verbrennungsbedingungen nicht auffällig groß (siehe Abbildung 4-1).

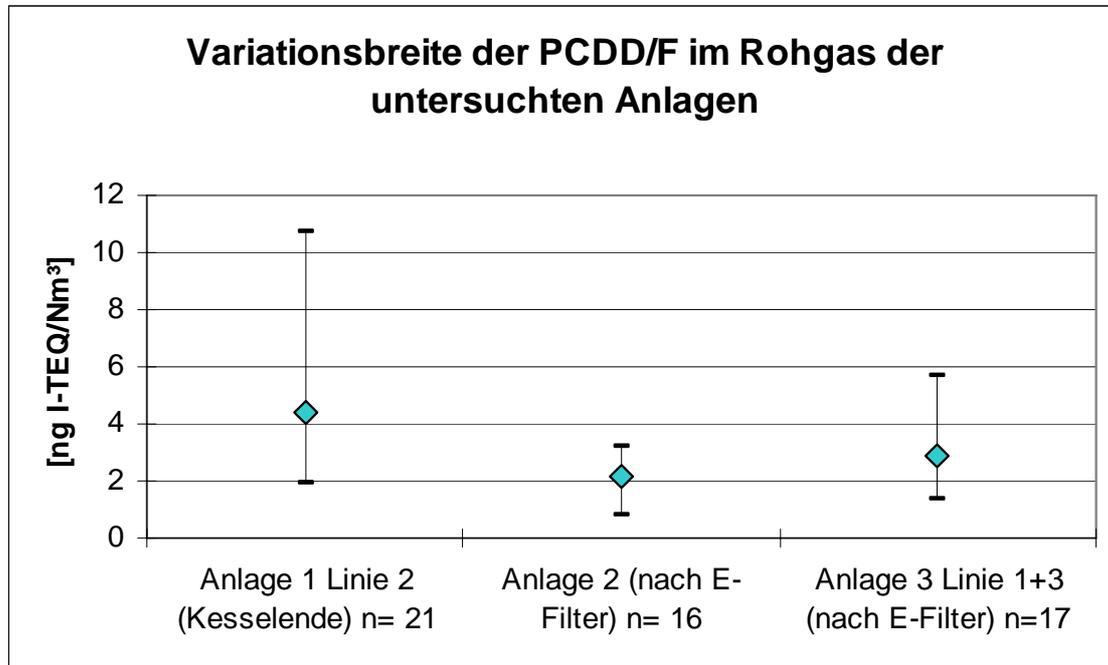


Abbildung 4-1: Variationsbreite der PCDD/F-Konzentrationen im rohen bzw. entstaubten Abgas der untersuchten Anlagen

Ein Vergleich der anderen Substanzgruppen ($\Sigma\text{PAK}>200$ amu, ΣPCBz und ΣPCPh) zeigt, dass hier die Variationsbereich sehr viel größer ist, als bei den PCDD/F. So variiert z. B. die ΣPAK vom Minimalwert zum Maximalwert bis zum Faktor 40, die ΣPCBz bis zum Faktor 20. Die Variationsbreite der PCDD/F mit bis zu Faktor 5 und die ΣPCPh mit Faktor bis zu 7 variieren deutlich weniger. Wie auch bei der Summe der PCDD/F als I-TEQ zeigt sich bei den PAK, PCBz und PCPh der gleiche Trend innerhalb der drei Anlagen. An Anlage 2 und insbesondere an Anlage 3 wurde ein erheblich niedrigerer Konzentrationsbereich der untersuchten Substanzgruppen festgestellt als an Anlage 1 (siehe Tabelle 4-1).

4.1.2 Variationsbreite der PCDD/F für Feststoffe von Hausmüllverbrennungsanlagen

Neben der auf dem Rost verbleibenden, teilweise versinterten (Rost-)Asche fallen in Verbrennungsanlagen Aschen im Kessel (Kesselasche) und bei der Entstaubung des Abgases (Filterstaub bzw. Filterasche) an. Die bei Verbrennungsanlagen anfallenden Aschen und Stäube sind mit ihrer teils erheblichen PCDD/F-Fracht bei PCDD/F-Minderungsmaßnahmen gegenüber dem Rauchgas nicht zu vernachlässigen.

Ein Teilaspekt dieser Arbeit besteht darin, den Zusammenhang der chemischen Struktur der Rauchgase und /oder möglichen Betriebsparametern zu denen in den festen Reststoffen zu untersuchen. Mit Kenntnis dieser Zusammenhänge besteht die Möglichkeit ein System zur schnellen Detektion hochbelasteter Reststoffe zu entwickeln, welches dann selektive Sekundärmaßnahmen wie z.B. erneutes Verbrennen durch Rückführung in den Feuerraum und somit Zerstörung der PCDD/F, ermöglicht.

Die Kesselasche setzt sich zusammen aus ursprünglich relativ groben Partikeln, die im Kessel aus dem Abgasstrom sedimentieren und aus dem Material, das sich an Rohrleitungen durch Impaktion abgesetzt hat und beim Reinigen des Kessels durch Klopfen oder Ruß blasen abgelöst wird und sich dann in Austragstrichtern am Kesselboden sammelt. Die Filterstäube sind feinkörniger. Sie bestehen aus den Staubpartikeln, die mit dem Abgasstrom über das Kesselende hinaus mitgetragen werden.

Kesselaschen und Filterstäube unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und hinsichtlich des Schadstoffgehalts dadurch, dass die Filterstäube entsprechend ihrer größeren Oberfläche größere Anteile von solchen Stoffen enthalten, die beim Abkühlen des Abgases aus der Gasphase auskondensieren. Das bedeutet, dass in der Regel sowohl die Schwermetallgehalte als auch die Gehalte an organischen Schadstoffen in den Filterstäuben höher sind.

Die Mengen an Kesselasche und Filterstäuben können zwischen verschiedenen Anlagen deutlich variieren, sie sind auch stark von der Brennstoffzusammensetzung abhängig. Nach Thomé-Kozmiensky [170] fallen je Mg Abfall im Mittel zwischen 250 und 350 kg Rostasche, 1-12 kg Kesselasche und 20-40 kg Filterasche an. Die von Reimann [171] angegebenen Mengen liegen in dem selben Bereich.

Untersuchungen zu den PCDD/F-Gehalten in den Kesselaschen und Filterstäuben finden sich nur vereinzelt. Knorr et al. [169] beschreiben anhand von Tagesmischproben

die im Verlauf mehrerer Probenahmetage auftretenden Schwankungen an fünf modernen bzw. nach Inkrafttreten der 17. BImSchV modernisierten Anlagen. Dabei zeigt sich, dass die PCDD/F-Gehalte stark variieren. Die Konzentrationsbereiche von Kesselaschen (87-1125 ng I-TEQ/kg) und Filterstäuben (311-1010 ng I-TEQ/kg) überlappen, dabei sind die Gehalte in den Kesselaschen im allgemeinen niedriger als in den Filterstäuben. Aus den von Knorr et al. [169] angegebenen Konzentrationen und dem spezifischen Anfall von Kesselaschen und Filterstäuben lässt sich eine PCDD/F-Fracht von ca. 1800 ng I-TEQ/Mg Abfall für die Kesselasche und von ca. 15000 ng I-TEQ/Mg Abfall für die Filterasche abschätzen.

Im Gegensatz zur Variationsbreite in der Gasphase werden im Folgenden auch die Werte der Aschen, die bei gestörten Verbrennungsbedingungen erhalten wurden, mit dargestellt. Aus der Literatur ist bekannt, dass die PCDD/F-Konzentrationen nach gestörten Verbrennungsbedingungen in der Gasphase teilweise über längere Zeiträume stark erhöht sind [9], [101], [172], [124], [173].

Detaillierte Untersuchungen zu dem Verhalten in den Filterstäuben und Kesselaschen liegen jedoch dagegen nicht vor.

4.1.2.1 Hausmüllverbrennungsanlage 1

An Anlage 1 befand sich statt eines Elektrofilters, wie an den beiden anderen Anlagen, ein Gewebefilter. Der im Gewebefilter der Anlage 1 abgeschiedene Reststoff besteht aus einem Gemisch von abgeschiedenem Staub und Sprühadsorberprodukt. Somit fällt keine reine Filterasche an. Der gemischte Reststoff aus dem Gewebefilter ist wegen der höheren Chlorid- und Sulfatgehalte z.B. für Rückführungsmaßnahmen nicht geeignet. Daher wurde an Anlage 1 nur Kesselasche als fester Reststoff beprobt.

In Tabelle 4-2 sind die Messwerte der PCDD/F-Konzentrationen der Kesselaschen beider Ofenlinien der Anlage 1 zusammengefasst. Damit sind die Kesselaschen von Linie 1, die nach einer betriebsbedingten Unregelmäßigkeit der Verbrennungsbedingungen ausgetragen worden waren, in dem in Zeile 1 dargestellten Datensatz enthalten. Diese Kesselaschen enthielten an mehreren aufeinander folgendem Tagen erhöhte PCDD/F-Gehalte. Dieser Memory-Effekt wird in Kapitel 4.2.3-1 gesondert diskutiert.

Zur weiteren Auswertung wurden die Werte der Proben ausgeschlossen, die von „gestörten Verbrennungsbedingungen“ beeinflusst waren und nur die Variationsbreite bei ungestörtem Betrieb betrachtet. Die beobachtete Variationsbreite war etwas höher als die in der Literatur berichteten Werte, die 1997 an der gleichen Anlage gemessen wurden [169]. Abbildung 4-2 stellt die Variationsbreite des PCDD/F I-TEQ der Hausmüllverbrennungsanlage 1 graphisch dar.

Tabelle 4-2: Variationsbreite der PCDD/F-Konzentrationen der Kesselaschen für Anlage 1

Betriebszustand	Probenanzahl	Mittelwert [ng I-TEQ/kg]	Minimum [ng I-TEQ/kg]	Maximum [ng I-TEQ/kg]	Faktor
Anl. 1 Linien 1+2 Kesselaschen alle Werte	51	859	121	8922	74
Anl. 1 Linien 1+2 Kesselaschen Werte mit gest. Verbrennungsbed.	10	2616	156	8922	57
Anl. 1 Linien 1+2 Kesselaschen ungestörte Verbrennungsbed.	41	422	121	814	7
Anl.1 Linie 1 Kesselaschen ungestörte Verbrennungsbed.	11	425	269	814	3
Anlage 1 Linie 2 Kesselaschen ungestörte Verbrennungsbed.	30	421	121	654	5

Variationsbreite der PCDD/F in der Kesselasche der Anlage 1

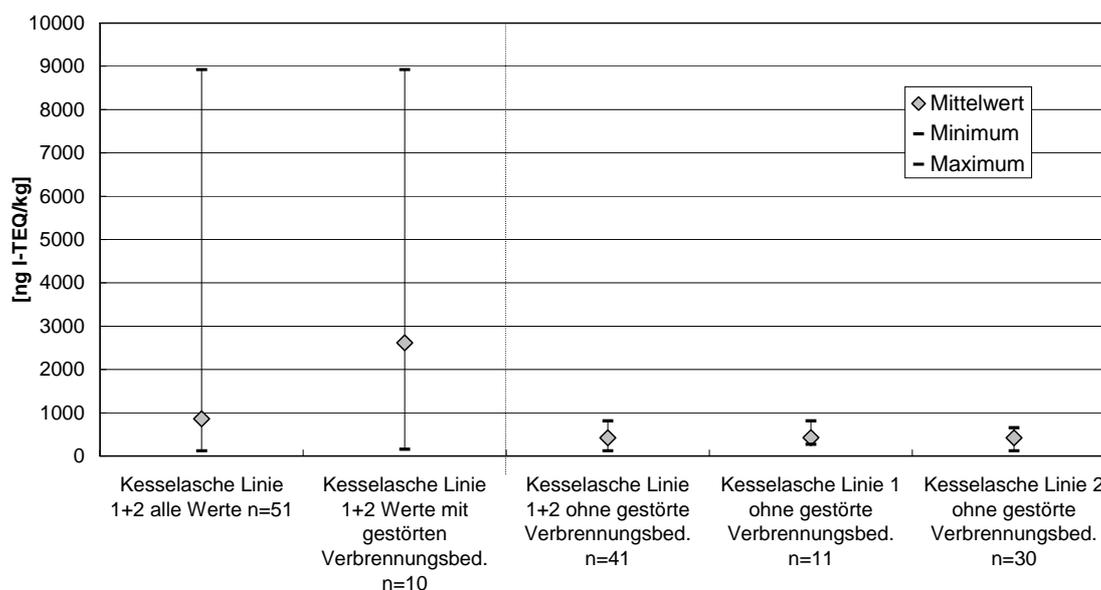


Abbildung 4-2: Graphische Darstellung der Variationsbreite der PCDD/F in der Kesselasche der Hausmüllverbrennungsanlage 1

Um zu veranschaulichen wie stark die PCDD/F-Konzentrationen aus Kesselaschen von gestörten Verbrennungsbedingungen den Variationsbereich beeinflussen, sind in Tabelle 4-2 und Abbildung 4-2 diese Werte mit aufgenommen und den Ergebnissen aus den Messungen bei normalem Anlagenbetrieb gegenübergestellt. Bei gestörten Verbrennungsbedingungen in den Kesselaschen wurden sehr viel höhere Werte für die PCDD/F-Konzentration und auch ein größerer Streubereich als bei ungestörtem Betrieb gefunden. Hier lag auch der Mittelwert fast doppelt so hoch wie im ungestörten Betrieb. Das Minimum der PCDD/F-Gehalte betrug bei Betrachtung beider Linien im ungestörten Betrieb ca. die Hälfte des Mittelwertes, und das Maximum hatte einen etwa doppelt so hohen Wert wie der Mittelwert. Der Variationsbereich der PCDD/F-Konzentrationen in den Kesselaschen war also ähnlich groß wie im Rohgas.

Die gemessenen Konzentrationen der PCDD/F in den Kesselaschen während normalen Anlagenbetriebes lagen im Bereich der Ergebnisse anderer Messungen an der gleichen Anlage [169]. Bei Ausschluss der Kesselaschen, die unter dem Einfluss gestörter Verbrennungsbedingungen standen, ist zu erkennen, dass zwischen den Kesselaschen der Linien 1 und 2 kein signifikanter PCDD/F-Konzentrationsunterschied bestand.

4.1.2.2 Hausmüllverbrennungsanlage 2

An Anlage 2 ist die Entstaubung im E-Filter der erste Schritt der Rauchgasreinigung. Daher konnten hier sowohl E-Filterascheproben als auch Kesselascheproben genommen werden. Tabelle 4-3 und Abbildung 4-3 zeigen die Variationsbreite der PCDD/F-Konzentrationen in den Reststoffen der Anlage 2.

Die Kesselasche von Anlage 2 war während der Untersuchung relativ gering mit PCDD/F belastet. Die gemessenen Werte lagen deutlich niedriger als die Werte von Anlage 1 (ca. 1/8 des Mittelwertes der Anlage 1) und am unteren Ende des in der Literatur genannten Wertebereichs.

Tabelle 4-3: Variationsbreite der PCDD/F-Konzentrationen der Reststoffe für Anlage 2

Betriebszustand	Proben- anzahl	Mittelwert [ng I-TEQ/kg]	Minimum Maximum [ng I-TEQ/kg]	Faktor
Anl.2 Kesselaschen	4	55	40 63	2
Wertebereich Literatur		289	87 1125	13
Anl.2 Filteraschen	15	429	279 574	2
Wertebereich Literatur		518	311 1010	3

*: aus Knorr, W., Hentschel, B. et al. 1999

Variationsbreite der PCDD/F in Reststoffen Anlage 2

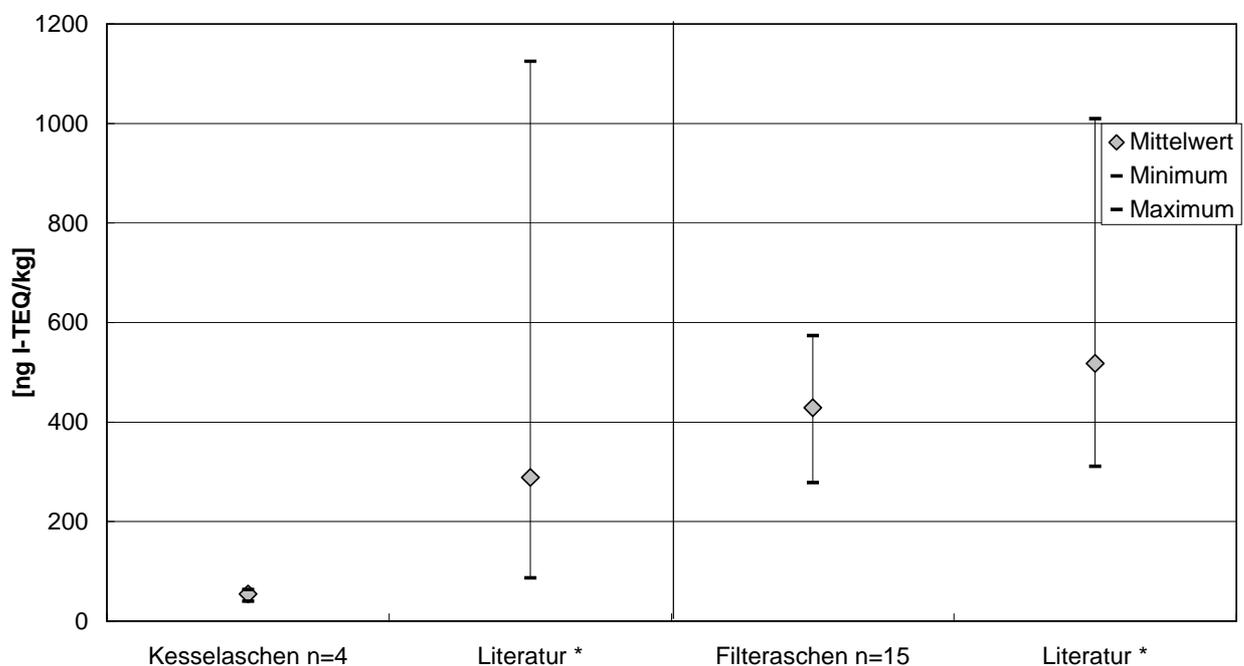


Abbildung 4-3: Graphische Darstellung der Variationsbreite der Kesselaschen und Filteraschen der Anlage 2 (*: aus Knorr, W., Hentschel, B. et al. 1999)

Bezüglich der E-Filteraschen wurde beobachtet, dass die PCDD/F-Konzentrationen zwischen den einzelnen Messtagen um den Faktor 2 variierten. Bei Untersuchungen an 5 bayerischen Abfallverbrennungsanlagen variierten die Konzentrationen zwischen Tagesmischproben einer Anlage um den Faktor 3 [169]. Bei der Betrachtung der Betriebsbedingungen (siehe Kapitel 4.1.3) wurde dieser Tatsache Rechnung getragen und als Bezugspunkt zu einem bestimmten Betriebszustand jeweils nur der Wert des Be-

zugs-Zustandes (Messung vor Änderung der Betriebsbedingungen) vom selben Messtag herangezogen.

Wie auch in der Literatur [169] beschrieben, lagen die PCDD/F-Konzentrationen in den E-Filteraschen um ca. den Faktor 5 höher als in den Kesselaschen. Die PCDD/F-Gehalte der E-Filteraschen bewegten sich am unteren Ende des in der Literatur genannten Wertebereiches. Die Streubreite der PCDD/F-Konzentrationen in den Kesselaschen an Anlage 2 bewegte sich in einem sehr engem Rahmen. Mit 4 Einzelwerten für die Kesselaschen ist die Anzahl der Proben allerdings zu gering, um eine statistisch abgesicherte Aussage treffen zu können. Die Streubreite der E-Filteraschen bewegte sich ebenfalls in einem geringeren Rahmen als die Daten aus der Literatur, was jedoch darauf zurückgeführt werden kann, dass in den Literaturdaten Messwerte verschiedener Anlagen zusammengefasst sind.

4.1.2.3 Hausmüllverbrennungsanlage 3

An der Anlage 3 bestand die Möglichkeit, an einer Ofenlinie (Line 1) Proben sowohl vor der jährlichen Hauptrevision als auch kurz nach der Revision zu nehmen. Damit gab es Anhaltspunkte für den Einfluss des Verschmutzungsgrads des Kessels auf die Qualität der Kesselasche und der E-Filterasche. Als Bezugspunkte dienten zeitgleiche Probenahmen an einer zweiten Ofenlinie (Line 3) der Anlage, die im untersuchten Zeitraum nicht in Revision war. Als ein Übergangszustand der Anlage, bei dem erhöhte PCDD/F-Konzentrationen auftreten können, wurde der Anfahrvorgang aus dem kalten Zustand nach der Revision in die Untersuchung einbezogen.

Wie Tabelle 4-4 und Abbildung 4-4 zeigen, sind die Wertebereiche der PCDD/F-Konzentrationen an Hausmüllverbrennungsanlage 3 teilweise größer als an den beiden anderen Anlagen, selbst wenn die Werte aus Ab- und Anfahrvorgang außer Betracht gelassen werden.

Tabelle 4-4: Variationsbreite der PCDD/F-Konzentrationen der Reststoffe von Anlage 3 (KA: Kesselasche, FA: E-Filterasche)

Betriebszustand	Proben- anzahl	Mittelwert	Minimum	Maximum	Faktor
		[ng I-TEQ/kg]	[ng I-TEQ/kg]	[ng I-TEQ/kg]	
KA Linien 1+3 alle Werte	23	69	11	240	22
KA Anl. 3 Linie 1 Anfahrvorgang	4	49	25	96	4
KA Anl. 3 Linie 1 ohne Ab- und Anfahrvorgang	12	85	11	240	22
KA Anl. 3 Linie 3	7	54	22	87	4
FA Anl. 3 Linien 1+3 alle Werte	25	513	110	2700	25
FA Anl. 3 Linie 1 Anfahrvorgang	5	1238	570	2700	5
FA Anl. 3 Linie 1 ohne Ab- und Anfahrvorgang	13	368	110	550	5
FA Anl. 3 Linie 3	7	263	110	490	4

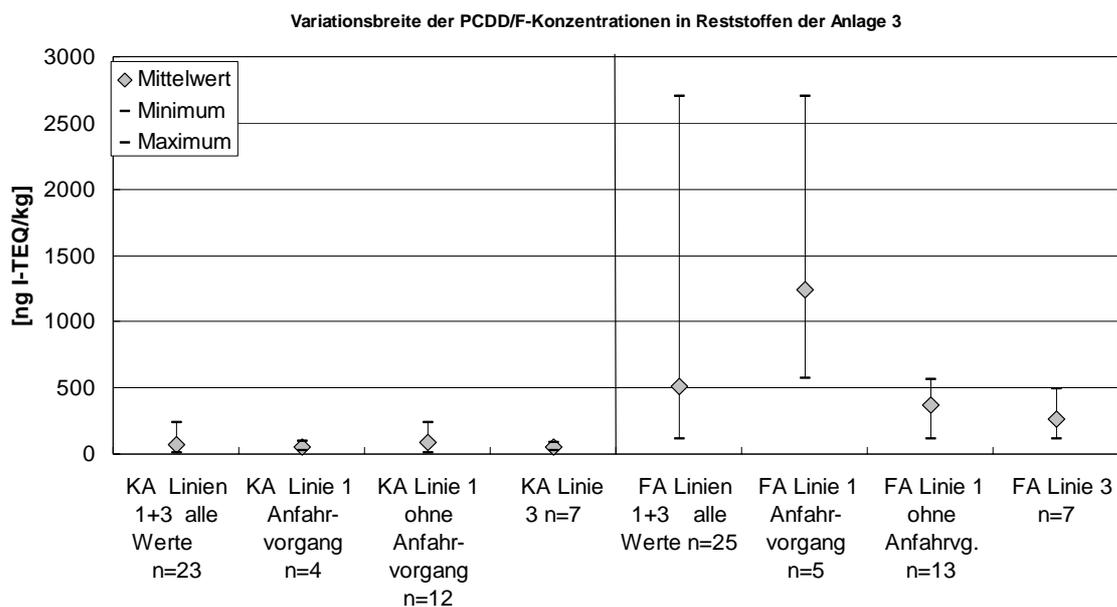


Abbildung 4-4: Graphische Darstellung der Variationsbreite der Kesselaschen (KA) und E-Filteraschen (FA) der Anlage 3

Die Streubreite der PCDD/F-Konzentrationen in der Kesselasche ist nur bei der Linie 1 größer als bei den anderen Anlagen. Dies kann damit in Verbindung gebracht werden, dass ein Teil der Proben aus der gereinigten Anlage nach der Revision stammen. Die Streubreite der PCDD/F-Konzentrationen in den E-Filteraschen ist bei den Linien 1 und

3 ähnlich groß, was dafür spricht, dass der Einfluss der Revision auf die E-Filteraschen geringer ist als auf die Kesselaschen.

Beim Anfahren der Anlage traten in den Elektrofilterstäuben stark erhöhte PCDD/F-Konzentrationen auf. Diese sind nicht repräsentativ für den normalen Anlagenbetrieb. Detaillierter werden die Einflüsse der verschiedenen Betriebszustände der Anlage 3 in Kapitel 4.1.3.3 beschrieben.

Wie bei der Anlage 2 sind die E-Filteraschen aus dem normalen Anlagenbetrieb um etwa den Faktor 5 höher mit PCDD/F belastet als die Kesselaschen.

4.1.2.4 Zusammenfassung

Insgesamt waren die PCDD/F-Konzentrationen in den Filteraschen höher als in den Kesselaschen. Im Vergleich zwischen den Anlagen waren die Konzentrationen zwischen den Anlagen 2 und 3 bei den Kesselaschen bzw. E-Filteraschen in etwa gleich. Die Kesselaschen der Anlage 1 waren im Mittel um etwa den Faktor 8 höher belastet als die der beiden anderen Anlagen. Die Ursachen dafür konnten im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht identifiziert werden.

Die PCDD/F-Konzentrationen in den Kesselaschen und E-Filteraschen variieren bereits bei ungestörten Verbrennungsbedingungen um mindestens den Faktor 4. Teilweise auch höher, so z.B. in den Memoryphasen nach gestörten Verbrennungsbedingungen. Zur Verringerung der Dioxinfracht in den festen Reststoffen z.B. durch Rückführung in den Feuerraum, könnte bei geeigneter Auswahl der rückzuführenden Ascheanteile mindestens eine über 50 %ige Verringerung der Dioxinfracht erreicht werden.

4.1.3 Einfluss von Betriebsbedingungen auf die Bildung der PCDD/F in der Gasphase und den Filteraschen

Die Betriebszustände der Anlagen wurden während der Untersuchungen variiert, um den Einfluss sich ändernder Betriebsbedingungen in die Messergebnisse einfließen zu lassen. Häufig wurden besondere Betriebsbedingungen nur einmal angefahren und die Haltezeiten von besonderen Betriebsbedingungen waren zu kurz, um zu statistisch ab-

gesicherten Mehrfachmessungen zu kommen. Insofern sind die folgenden Ergebnisse teilweise nur als Anhaltspunkte anzusehen.

4.1.3.1 Auswirkungen verschiedener Betriebszustände auf die PCDD/F-Konzentrationen in Rohgas und Kesselasche der Anlage 1

An Anlage 1 wurde der Unterschied der Betriebszustände „Normalbetrieb“ und sauerstoffangereicherter Betrieb, jeweils mit und ohne Rückführung von Kesselasche und Schlackefeinfraction untersucht. In den Brennraum „zurück geführt“ wurden insgesamt 1200 kg/h Schlackefeinfraction und Kesselasche, indem sie mit dem Müll vermischt auf den Verbrennungsrost aufgegeben wurden.

Die Mittelwerte der bei den verschiedenen Betriebszuständen gemessenen PCDD/PCDF-Konzentrationen im Rohgas sind in Tabelle 4-5 und Abbildung 4-5 wiedergegeben. Die Messwerte aus Versuchen zur Auswirkung gestörter Verbrennungsbedingungen wurden bei Vergleich der Betriebszustände ausgeschlossen. Sie werden in Kapitel 4.2 unter Memory-Effekte gesondert beschrieben.

Ohne Rückführung der Schlackefeinfraction bzw. der Flugaschen ist im Rohgas zwischen Normalbetrieb und sauerstoffangereichertem Betrieb an Anlage 1 kein Unterschied zu erkennen. Dies steht scheinbar im Gegensatz zu Messungen des bayerischen LfU von 1997 [174] an der gleichen Anlage, bei denen für den sauerstoffangereicherten Betrieb im Rohgas eine Verringerung der PCDD/F-Konzentrationen von durchschnittlich 26 % gegenüber dem Normal-Betrieb gefunden wurde. Bei der Bewertung ist zu berücksichtigen, dass nur eine Messung bei sauerstoffangereichertem Betrieb (ohne Rückführung) vorliegt, bei der zitierten Untersuchung jedoch die Ergebnisse von je einer Woche Betrieb verglichen wurden. Unter Berücksichtigung der bei den Messungen des LfU [174] ermittelten Variationsbreiten bei sauerstoffangereichertem Betrieb und der Tatsache, dass die PCDD/F-Konzentrationen zwischen verschiedenen Messtagen stark schwanken können, lässt sich aus den vorliegenden Daten nicht ableiten, dass die PCDD/F-Konzentrationen bei sauerstoffangereichertem und Normalbetrieb gleich sind.

Tabelle 4-5: PCDD/F-Konzentrationen im Rohgas (Kesselende) bei verschiedenen Betriebsbedingungen der Anlage 1

Betriebszustand	Probenanzahl	Mittelwert [ng I-TEQ/Nm ³]	Minimum [ng I-TEQ/Nm ³]	Maximum [ng I-TEQ/Nm ³]
Anl. 1 Linie 2 Kesselende Normalbetrieb	7	5,3	2,3	10
Anl.1 Linie 2 Kesselende Normalbetrieb nur Klopfzyklus	3	5,7	3,3	10
Anl. 1 Linie 2 Kesselende Normalbetrieb mit Rückführung	2	10,1	(9,5)	(10,7)
Anl. 1 Linie 2 Kesselende Betr. M. Sauerstoffanreicherung	1	5,2	-	-
Anl.1 Linie 2 Kesselende Sauerstoffanr. mit Rückf.	8	2,4	1,9	3

Werte in Klammern: oberer und unterer Einzelwert

Auswirkungen unterschiedlicher Betriebsbedingungen auf PCDD/F im Rohgas Anlage 1

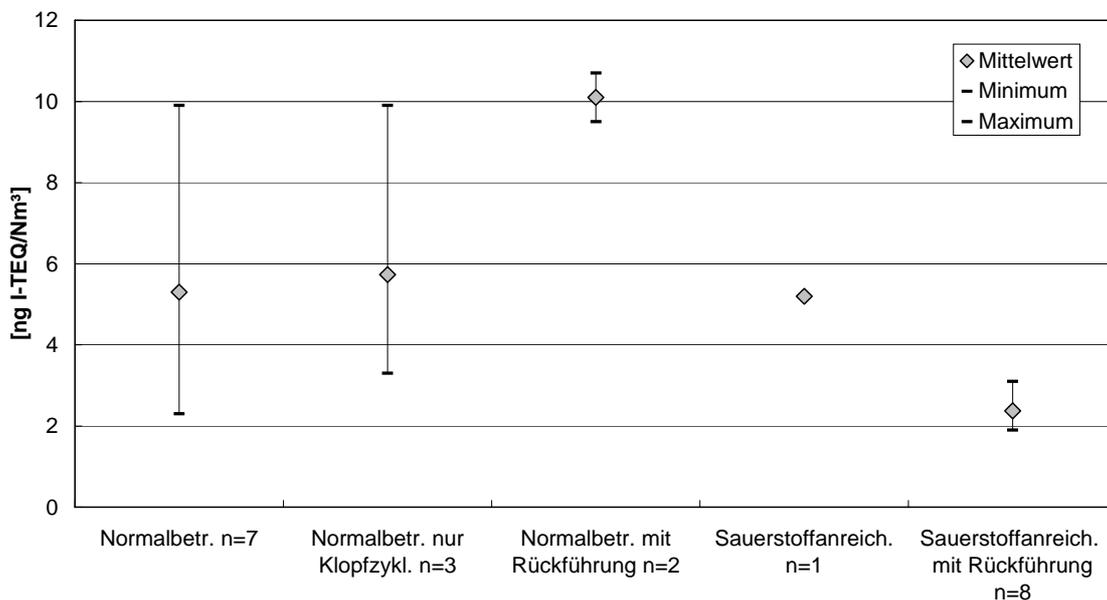


Abbildung 4-5: Graphische Darstellung der PCDD/F-Konzentrationen im Rohgas (Kesselende) bei verschiedenen Betriebsbedingungen der Anlage 1

In Tabelle 4-5 ist der Betriebszustand „Klopfen zur Kesselreinigung“ als Teilmenge der Werte des Normalbetriebes abgetragen. Da hier die Anzahl der Werte mit „Klopfen“

gleich der Werte aus dem Normalbetrieb ist, bewirken die signifikant höheren Werte des Klopfzyklusses eine Erhöhung des Mittelwertes/Maximums in der Spalte „Normalbetrieb“. Der Betriebszustand „Normalbetrieb mit Rückführung“ zeigt gegenüber dem Normalbetrieb und dem sauerstoffangereicherten Betrieb deutlich erhöhte PCDD/F-Gehalte. Für das Rohgas ergibt sich bei sauerstoffangereichertem Betrieb mit Rückführung, aus mehreren Messtagen, eine signifikant verminderte PCDD/F-Konzentration.

An der Anlage 1, Linie 2 wurden zu jeder Rohgasprobe die entsprechenden Kesselascheproben genommen. Es handelte sich hierbei bis auf eine Probe, die eine Tagesmischprobe war, um Mischproben über die Dauer des jeweiligen Probenahmezeitraums der Rohgasmessung.

Die Messergebnisse für die Kesselaschen als Reststoffe aus der Anlage 1 sind in Tabelle 4-6 und Abbildung 4-6 dargestellt.

Tabelle 4-6: PCDD/F-Konzentrationen der Kesselaschen für Versuche an der Anlage 1

Betriebszustand	Probenanzahl	Mittelwert [ng I-TEQ/kg]	Minimum [ng I-TEQ/kg]	Maximum [ng I-TEQ/kg]
Anl. 1 Linie 2 Kesselaschen Normalbetrieb	8	286	121	502
Anl. 1 Linie 2 Kesselaschen Normalbetrieb nur Klopfzyklus	2	364	(321)	(408)
Anl. 1 Linie 2 Kesselaschen Normalbetrieb mit Rückführung	1*	207	-	-
Anl. 1 Linie 2 Kesselaschen Betr. M. Sauerstoffanreicherung	2	394	(363)	(424)
Anl. 1 Linie 2 Kesselaschen Sauerstoffanr. mit Rückführung	18	475	258	654

Werte in Klammern: oberer bzw. unterer Einzelwert

*: Tagesmischprobe

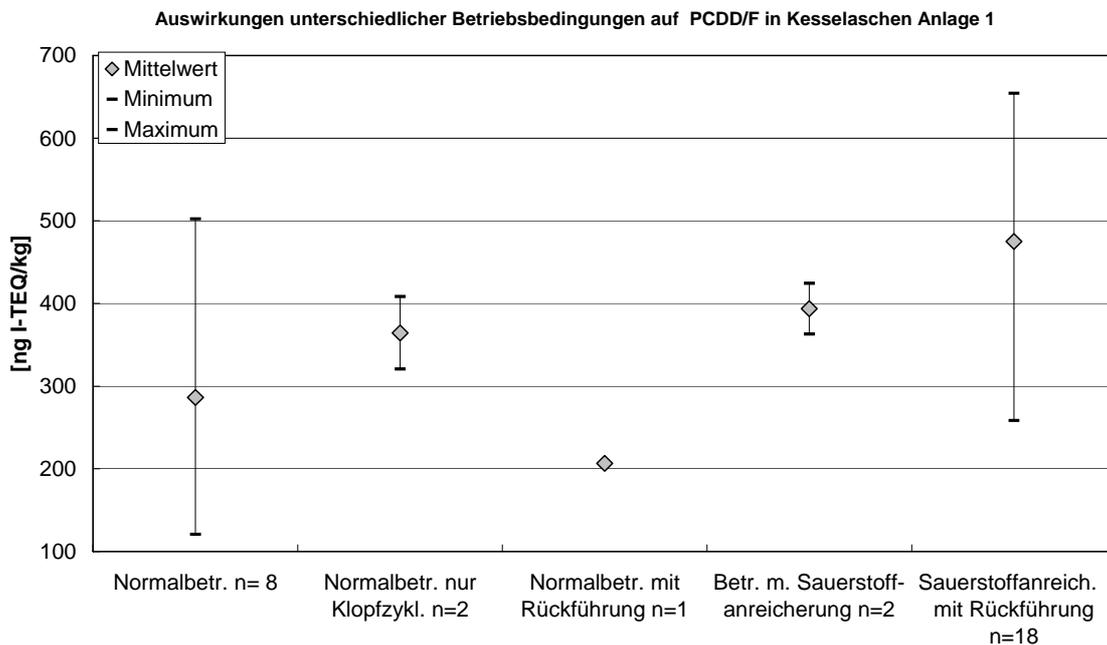


Abbildung 4-6: Graphische Darstellung der Messwerte aus Tabelle 6

Für den Betriebszustand „Klopfen“ als Teilmenge des Normal-Betriebes zeigte sich, wie bei den Messergebnissen des Rohgases, im Mittel eine Erhöhung der PCDD/F-Konzentration in den Kesselaschen.

Im Normal-Betrieb mit Rückführung ist bei den Kesselaschen keine signifikante Veränderung zu verzeichnen, während im Rohgas bei diesem Betriebszustand eine deutliche Erhöhung der PCDD/F-Gehalte zu beobachten war.

Sowohl im sauerstoffangereicherten Betrieb ohne Rückführung, als auch im sauerstoffangereicherten Betrieb mit Rückführung kann man in den Kesselaschen gegenüber dem Normal-Betrieb eine leichte Erhöhung der PCDD/F-Gehalte beobachten. Diese mäßige Erhöhung der PCDD/F-Gehalte in den Kesselaschen während des sauerstoffangereicherten Betriebes bedeutet jedoch nicht, dass die Gesamt-PCDD/F-Fracht im sauerstoffangereicherten Betrieb höher ist als im Normalbetrieb. Für das Rohgas konnte im sauerstoffangereicherten Betrieb mit Rückführung eine signifikante Minderung der PCDD/F-Konzentrationen erreicht werden, wodurch der Gesamtaustrag der PCDD/F-Belastung gesenkt werden kann.

Im Rahmen der Versuche mit sauerstoffangereichertem Betrieb wurde an einem Versuchstag zeitweise die Ammoniakdosierung zur **SNCR**-Einheit (*Selective Non Catalytic Reduction*) außer Betrieb genommen. Dadurch ergab sich die Möglichkeit, zwei Kesselascheproben mit und ohne SNCR-Betrieb zu vergleichen (siehe Tabelle 4-7 und Abbildung 4-7). Die beiden Proben wurden direkt nacheinander genommen, so dass sie zeitlich korreliert sind. Der Unterschied der PCDD/F-Konzentrationen liegt zwar im Rahmen der Variationsbreite, die für die Kesselaschen ermittelt wurde, aufgrund der zeitlichen Nähe der Proben liegt jedoch die Vermutung nahe, dass es sich bei dem Konzentrationsunterschied dennoch um einen Effekt durch die Ammoniakdosiereinheit handelt.

Tabelle 4-7: PCDD/F-Konzentrationen für die Kesselasche bei SNCR-Betrieb

Betriebszustand	PCDD/F [ng I-TEQ/kg]
Anl. 1 Linie 2 Kesselaschen SNCR aus	493
Anl. 1 Linie 2 Kesselaschen SNCR ein	259

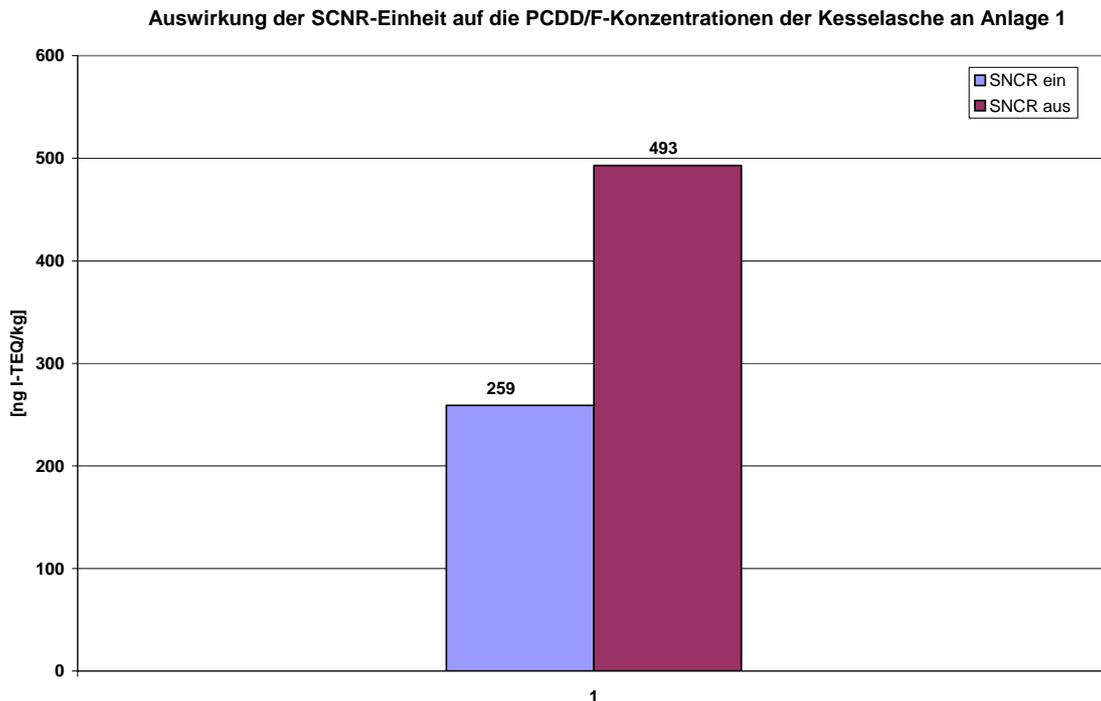


Abbildung 4-7: PCDD/F-Konzentrationen für die Kesselasche bei SNCR-Betrieb

Bei eingeschalteter SNCR-Einheit zeigt sich in der Kesselasche eine Verminderung der PCDD/F-Konzentration von ca. 50%. Ein ähnlicher Einfluss der SNCR-Einheit auf die Konzentration der PCDD/F wurde bereits an Pilotanlagen [175] gemacht. Als Inhibitor für die „de novo“-Synthese ist Ammoniak aus der Literatur [176] bekannt. Der hier beobachtete Effekt kann als Hinweis auf die Inhibitor-Wirkung des Ammoniaks auf die Bildung der PCDD/F interpretiert werden.

4.1.3.2 Auswirkungen verschiedener Betriebszustände auf die PCDD/F-Konzentrationen in Rohgas und Kesselasche der Anlage 2

An der Anlage 2 wurden Versuchseinstellungen gefahren, die den Variationen der Betriebsbedingungen bei „normalem“ Anlagenbetrieb entsprechen. An jedem Versuchstag wurde eine erste Probenahme vor Eingriff in die Betriebsweise durchgeführt. Diese Probenahme beschreibt damit den Referenz-Zustand der Anlage. Nach Eingriff in die Anlagensteuerung wurden Proben erst wieder nach weitgehender Stabilisierung des

Betriebszustandes, mehrere Stunden später, genommen. Die Problematik in der Beurteilung solcher Messungen besteht zum Einen in der zeitlichen Nähe der Proben, wobei es sehr schwierig abzuschätzen ist, wie lange andauernd bestimmte Betriebszustände sich auf die Konzentrationen der untersuchten Substanzgruppen auswirken. Zum anderen ist es generell schwierig bei Einzelmessungen vermutete Effekte von der normalen Variationsbreite zu trennen. Daher können die Ergebnisse dieser Messungen nur als Anhaltspunkte gewertet werden.

Zeitgleich zu den Abgasproben wurden Mischproben der E-Filterasche und teilweise der Kesselasche genommen. Die Ergebnisse der Messungen im entstaubten Abgas der Anlage 2 sind in Abbildung 4-8 dargestellt.

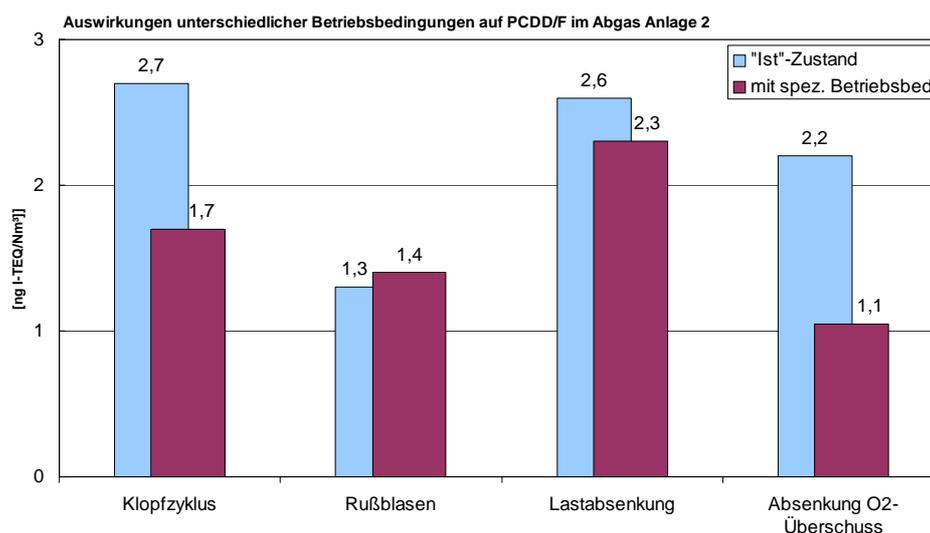


Abbildung 4-8: PCDD/F-Konzentrationen im entstaubten Abgas der Anlage 2: Messwerte für verschiedene Betriebsbedingungen und zugehörige Bezugspunkte

Abbildung 4-8 zeigt, dass im Rohgas bei der Probe, bei welcher eine Reinigung des Kessels durch Abklopfen der Überhitzerrohre im Kessel stattfand, ein Hinweis auf eine mögliche geringe Abnahme der PCDD/F-Konzentrationen festgestellt werden kann, die aber noch im Rahmen der normalen Variationsbreite der Werte liegt. Ein ähnlicher Einfluss konnte an der Anlage 1 nicht festgestellt werden.

Beim Betriebszustand „Rußblasen“, bei welchem der feine Staub im Speisewasservorwärmer (Economizer) abgeblasen wird, konnte ebenfalls kein Einfluss auf die

Konzentration der PCDD/F im entstaubten Abgas erkannt werden (siehe Abbildung 4-8).

Bei Lastwechsel von Volllast auf Teillast (80%) war ebenfalls kein Einfluss auf die Konzentration der PCDD/F im entstaubten Abgas zu beobachten.

Eine Absenkung des Sauerstoffüberschusses von 9,5 % auf 7,5 %, durch Zurücknahme der Primärluft, drückte sich in den Abgasproben (nach E-Filter) durch eine Absenkung der PCDD/F Gehalte um den Faktor 2 aus. Aus der Literatur sind ähnliche Aussagen über Verringerung der Primärluft bei gutem Ausbrand bekannt [177].

Neben der Beprobung des Abgases wurde, wie bereits erwähnt, zeitgleich zu den Abgasproben auch die E-Filterasche und bei einigen Versuchen noch zusätzlich die Kesselasche beprobt. In Abbildung 4-9 sind die Ergebnisse der E-Filteraschen und in Abbildung 4-10 die Ergebnisse der beprobten Kesselaschen dargestellt.

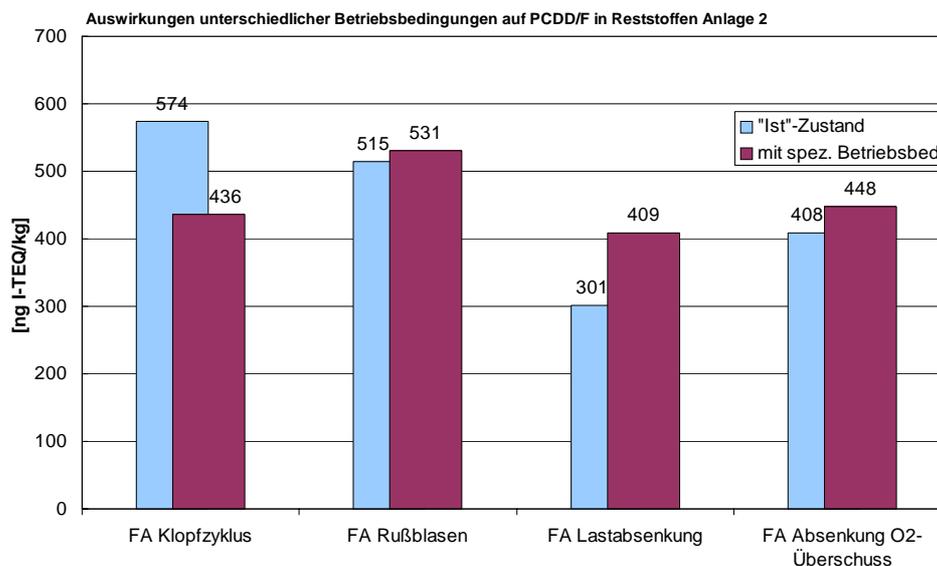


Abbildung 4-9: PCDD/F-Konzentrationen in Filterasche (FA) der Anlage 2: Messwerte für verschiedene Betriebsbedingungen und zugehörige Bezugspunkte

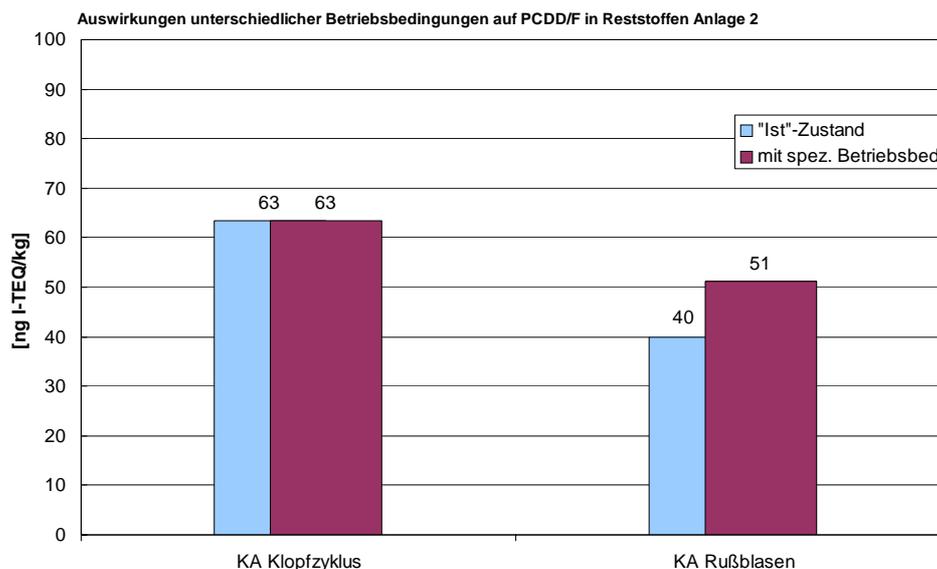


Abbildung 4-10: PCDD/F-Konzentrationen in der Kesselasche (KA) der Anlage 2: Messwerte für verschiedene Betriebsbedingungen und zugehörige Bezugspunkte

Für die Reststoffe scheinen die Betriebszustände, wie „Rußblasen“ und „Klopfen“, zur Kesselreinigung keine signifikanten Einflüsse auf die PCDD/F-Konzentrationen in den E-Filteraschen und Kesselaschen zu haben. Für die E-Filterasche ist im Klopfzyklus eine geringe Abnahme der PCDD/F-Konzentration zu verzeichnen, die aber nicht signifikant ist.

Für den Versuch zur Lastabsenkung zeigt Abbildung 4-9 eine Erhöhung der PCDD/F-Konzentrationen in der E-Filterasche um rund 30%, die als Folge einer Erniedrigung der Feuerraumtemperatur von 930°C auf 860°C bei Lastabsenkung interpretiert werden kann.

Die Absenkung des Sauerstoffüberschusses scheint auf die PCDD/F-Gehalte der E-Filteraschen, im Gegensatz zu den Konzentrationen der PCDD/F im entstaubten Abgas, keine Auswirkung zu zeigen.

4.1.3.3 Auswirkungen verschiedener Betriebszustände auf die PCDD/F-Konzentrationen in Rohgas und Kesselasche der Anlage 3

Zusätzlich zu den mit Restabfall betriebenen Ofenlinien verfügt Anlage 3 über zwei diskontinuierlich arbeitende Öfen zur Klinikmüllverbrennung. Das Abgas dieser Öfen wird seitlich unterhalb der Sekundärluftzufuhr in den Feuerraum der Restabfall-

Ofenlinien eingeleitet und dort nachverbrannt. Die Zufuhr des Abgases der Klinikmüllöfen beeinflusst Strömungsverhältnisse und den Wärmehaushalt im Feuerraum. Darüber hinaus kann davon ausgegangen werden, dass das zugeführte Abgas eine andere Zusammensetzung als das Abgas der Restabfallverbrennung hat. Ein Einfluss auf die PCDD/F-Bildung kann daher nicht ausgeschlossen werden. Um diesen Einfluss zu untersuchen, wurden Probenahmen sowohl mit als auch ohne Betrieb der Klinikmüllverbrennung durchgeführt.

Als weiterer Einflussparameter konnte durch die Wahl der Probenahmetermine die Verschmutzung der Kessel untersucht werden, indem etwa die Hälfte der Probenahmen an Linie 1 vor der jährlichen Revision und Reinigung des Kessels durchgeführt wurde. Insgesamt zog sich die Probenahmeperiode an dieser Anlage daher über 4 Monate hin. Als Bezugspunkte, die etwaige Veränderungen der Abfallzusammensetzung widerspiegeln sollen, wurden zeitgleich Probenahmen an einer zweiten Ofenlinie (Linie 3) der Anlage durchgeführt. Abbildung 4-11 gibt die nach den Einflussgrößen „Klinikmüllverbrennung“ (KM) und „Revision“ gruppierten Messwertbereiche wieder.

Der Abfahrvorgang und der Anfahrvorgang wurden als besondere Betriebsphasen ebenfalls untersucht, sie sind Kapitel 4.3 dargestellt.

Normalerweise ist immer einer der beiden diskontinuierlich arbeitenden Klinikmüllöfen in Betrieb, während der andere abkühlt oder beladen wird. In den Anlagenbetrieb konnte nicht eingegriffen werden, so dass bei den Probenahmen keine vollständige Trennung der Einflussgrößen Klinikmüllverbrennung und Kesselreinigung (Revision) erreicht wurde. Probenahmen an Linie 1 wurden vor Revision an mehr Messtagen mit Klinikmüllverbrennung als nach der Revision durchgeführt. Bei den jeweils zeitgleich an Linie 3 genommenen Proben verhält es sich umgekehrt. Aus betrieblichen Gründen mussten die letzten Probenahmen an Linie 1 um 3 Wochen verschoben werden, so dass einige ursprünglich geplante Probenahmen an Linie 3 ausfielen, weil zu diesem Zeitpunkt diese in Revision ging. Dadurch gibt es zeitgleich zu den Proben nach Revision an Linie 1 nur zwei Proben von Linie 3.

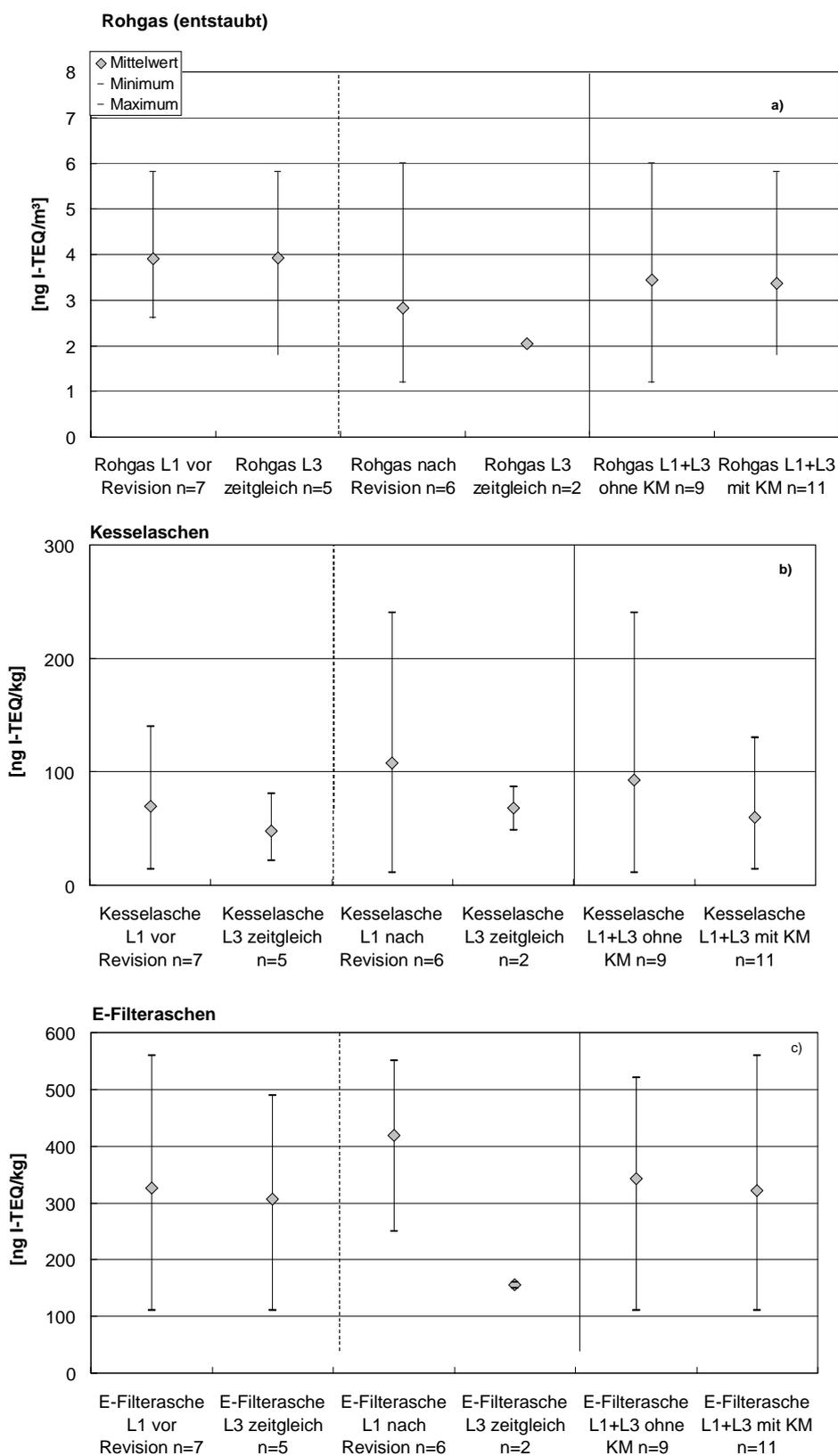


Abbildung 4-11 (a-c): Einfluss von Kesselreinigung und Klinikmüllverbrennung (KM) auf die PCDD/F-Konzentrationen im entstaubten Rohgas, in Kessel- und in E-Filteraschen der Anlage 3

Der Mittelwert der PCDD/F-Konzentrationen im entstaubten Rohgas (RG) der Linie 1 ist bei den Proben nach der Revision geringer als bei den Proben, die vor der Revision genommen wurden. Da aber auch die zeitgleich an der Linie 3 genommenen Proben im Zeitraum nach der Revision der Linie 1 niedriger liegen als vor der Revision und sich Mittelwerte über die jeweiligen Probenahmezeiträume an Linie 1 und Linie 3 nicht signifikant unterscheiden, ist ein Einfluss der umfassenden Kesselreinigung auf die PCDD/F-Konzentrationen im entstaubten Rohgas nicht zu belegen.

Die Auswertung der PCDD/F-Konzentrationen in der Kesselasche ergibt ein etwas anderes Bild: Bei deutlich größerer Streubreite liegen die PCDD/F-Konzentrationen der Kesselasche von Linie 1 aus dem Zeitraum nach der Revision im Mittel höher als vor der Revision. Gleichzeitig sind die an Linie 3 gemessenen PCDD/F-Konzentrationen in der Kesselasche nach Revision niedriger als vor der Revision. Nach statistischer Auswertung (2-seitiger t-Test, Prüfwert = 0,41) sind die Mittelwerte der PCDD/PCDF-Konzentrationen in den Kesselaschen der Linie 1 vor und nach der Revision nicht gleich. Damit folgt, dass bei gereinigtem Kessel die PCDD/F-Konzentrationen in der Kesselasche geringfügig höher sind als bei dem verschmutzten, aber regelmäßig abgereinigten Kessel.

Deutlicher sind die Unterschiede der PCDD/F-Konzentrationen in den E-Filteraschen vor bzw. nach der Revision. Der zweiseitige t-Test ergibt einen Prüfwert von 0,19, was bedeutet, dass sich die Mittelwerte signifikant unterscheiden. Da die zeitgleich genommenen E-Filterascheproben aus der Linie 3 sich wie auch die Kesselaschen gegenläufig verhalten, weist dies eindeutig darauf hin, dass die PCDD/F-Konzentrationen in den E-Filteraschen aus dem gereinigten Kessel höher sind als bei normalem Anlagenbetrieb. Nach Angaben des Betreibers wird ein Zeitraum von ca. 6-10 Wochen benötigt, bis der Verschmutzungsgrad des Kessel wieder konstant ist. Nach dieser Zeit sind die verschmutzungsbedingten Wärmeübergangswiderstände im Kessel weitgehend stabil. Die Proben, die zu der Betriebsphase „nach Revision“ gehören, wurden innerhalb von 10 Tagen nach dem Anfahren gezogen. Bei der letzten, 6 Wochen nach dem Anfahren genommenen Probe, waren nach Auswertung der Betriebsmessung der Temperaturen im Feuerraum und im Kessel wieder „normale“ Wärmeübergangswiderstände anzutreffen.

Tabelle 4-8: Einfluss der Klinikmüllverbrennung (KM) auf die PCDD/F-Konzentrationen in den Reststoffen der Anlage 3, Linie 1 und 3 (KA: Kesselasche, FA: E-Filterasche)

Reststoff, Betriebszustand	Proben- anzahl	Mittelwert [ng I-TEQ/kg]	Minimum Maximum	
			[ng I-TEQ/kg]	
KA Anl. 3 L1+L3 ohne KM	2	61	(41)	(81)
KA Anl.3 L1+L3 mit KM	5	51	22	87
FA Anl.3 ohne KM	2	220	(110)	(330)
FA Anl. 3 mit KM	5	280	150	490

4.2 Memory- Effekte

Im Gegensatz zum Normalbetrieb, der sich durch einen guten Ausbrand mit entsprechender Temperatur und Zusammensetzung des Abgases auszeichnet, kommt es nach betriebsbedingtem Auftreten von gestörten Verbrennungsbedingungen oft noch Stunden nachdem sich wieder stabile Betriebsbedingungen eingestellt haben, zu erhöhten Gehalten an PCDD/F PAK, PCBz und PCPh. Dieses Verhalten wird als Memory-Effekt bezeichnet. Es wird vermutet, dass Adsorptionseffekte durch kohlenstoffhaltige Wandablagerungen in der Hochtemperaturzone der Verbrennungsanlage für die beobachteten Memory-Effekte verantwortlich sind [11]. Während normaler Verbrennungsbedingungen sind an den Wänden der Hochtemperaturzone der Anlage kaum nennenswerte kohlenstoffhaltige Ablagerungen vorhanden. Während gestörter Verbrennungsbedingungen bauen sich durch Russbildung bei der unvollständigen Verbrennung kohlenstoffhaltige Ablagerungen an den Wandungen der Anlage auf. Herrschen nach der Störung wieder normale Betriebsbedingungen werden diese kohlenstoffhaltigen Ablagerungen katalytisch abgebaut, was zu vermehrter PAK-Emission führt und letztendlich in veränderten PCDD/F-Mustern resultiert.

In dieser Arbeit wurden Messungen der organischen Schadstoffe bei und nach gestörten Verbrennungsbedingungen durchgeführt. Dazu wurden an einer Hausmüllverbrennungsanlage und an der Pilotanlage zur Holzverbrennung Störungen in der Verbrennung gezielt induziert und die Auswirkungen auf die Schadstoffbildung in ein bis zweistündlicher Auflösung ermittelt. An der Hausmüllverbrennungsanlage 1 konnte eine zufällig aufgetretene Störung hinsichtlich ihrer Einflüsse auf die Kesselasche mit ausgewertet werden. Ziel dieser Messungen war es, Informationen über Memory-Emissionen zu erhalten, die zu erhöhten Schadstoffbelastungen noch Stunden nach einem solchen Ereignis führen können. Unter gestörten Verbrennungsbedingungen

werden hier Verbrennungsbedingungen zusammengefasst, die sich durch schlechten Ausbrand des Abgases, unzureichende Brennbetttemperatur, Sauerstoffmangel oder vermehrtes Auftreten von organischem Kohlenstoff auszeichnen. Diese Bedingungen gehen einher mit starken Erhöhungen der CO-Konzentration. Im Folgenden wird für die in dieser Arbeit durchgeführten Versuche eine Abgrenzung gestörter Verbrennungsbedingungen zum „normalen“ Anlagenbetrieb dargestellt. Solche Störungen in der Verbrennung können z. B. durch Rostüberschüttung, nassen Müll, Sauerstoffmangel oder Durchzündung von Müll hervorgerufen werden.

4.2.1 Abgrenzung gestörter Verbrennungsbedingungen

Nach der 17. BImSchV ist der Halbstundenmittelwert der CO-Konzentration auf 100 mg/Nm^3 begrenzt. Bei gestörten Verbrennungsbedingungen können jedoch schon bei Spitzen der CO-Konzentration, die im Halbstundenmittelwert den Grenzwert noch nicht überschreiten, erhöhte PCDD/F-Konzentrationen im Rohgas auftreten und länger als die CO-Spitze anhalten. Auf der anderen Seite ist anzunehmen, dass Verbrennungsbedingungen, die nur kurzzeitig mit CO-Konzentrationen über 100 mg/Nm^3 einhergehen oder diesen Wert nur geringfügig überschreiten, noch keine Memory-Effekte auslösen.

Um einen Anhaltspunkt für die Abgrenzung „gestörter“ Verbrennungsbedingungen vom normalen Anlagebetrieb zu erhalten, wurde der Verlauf der CO-Konzentration bei dem Versuch zu gestörten Verbrennungsbedingungen ausgewertet, bei dem die kleinste CO-Spitze auftrat. Bei diesem Versuch waren die PCDD/F-Konzentrationen um den Faktor drei erhöht. Als Größen für die Berechnung wurden der 5 min-Mittelwert und der 10 min-Mittelwert gebildet. Abbildung 4-12 zeigt den Verlauf der CO-Konzentration, dem gleitenden 5 min-Mittelwert, dem 10 min-Mittelwert und die dazu gemessenen PCDD/F-Konzentrationen. Während der 10 min-Mittelwert nur verzögert anspricht und die Grenze von 100 mg/Nm^3 erst bei der dritten CO-Spitze um mehr als 50% überschritt, erreichte der 5 min Mittelwert bereits bei der ersten Spitze 200 mg/Nm^3 . Für die Versuche in der vorliegenden Arbeit wurden gestörte Verbrennungsbedingungen als solche definiert, bei denen der 5 min-Mittelwert der CO-Konzentration einen Wert von 100 mg/Nm^3 überschreitet.

Diese Abgrenzung stellt keine allgemein gültige Definition dar, sondern dient nur für die durchgeführten Arbeiten als Kriterium für die Unterscheidung gestörter Verbrennungsbedingungen vom nicht gestörten Anlagenbetrieb.

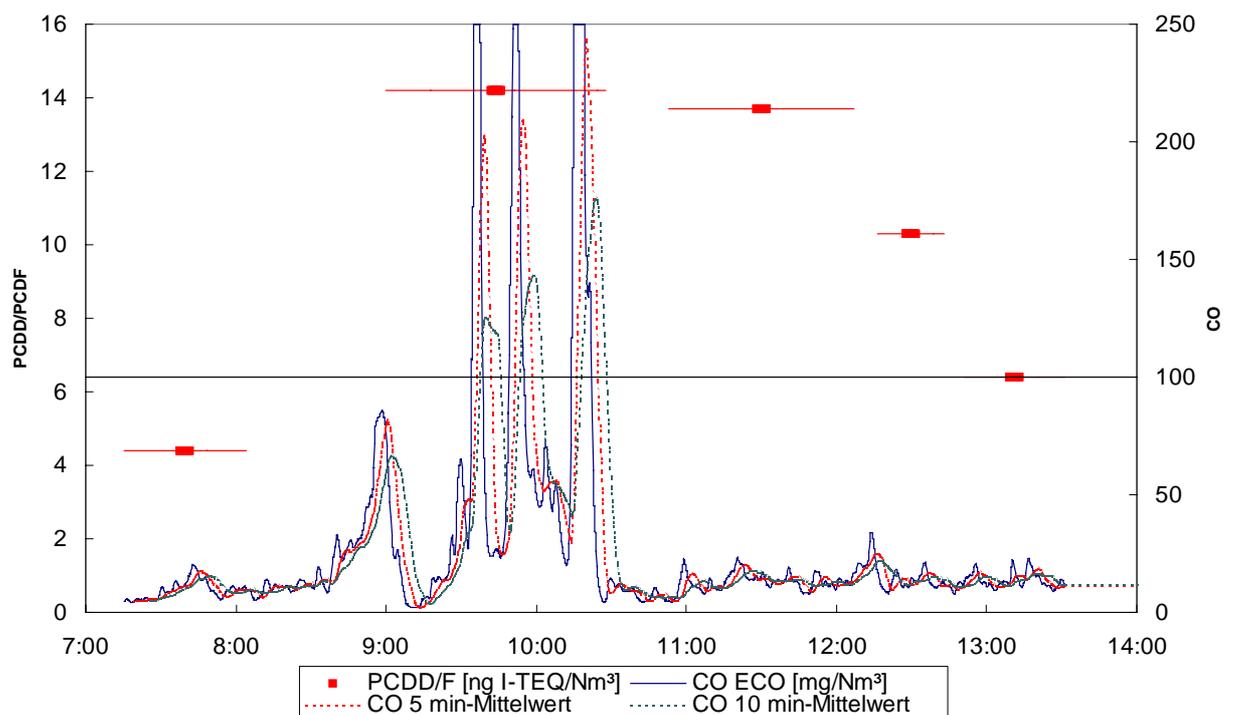


Abbildung 4-12: 5 min- und 10 min-Mittelwert der CO-Konzentration bei einem Versuch zur Auswirkung gestörter Verbrennungsbedingungen

4.2.2 Memory-Verhalten in der Gasphase für die Hausmüllverbrennung

An Anlage 1 wurden außer der Variationsbreite und dem Einfluss der verschiedenen „normalen“ Betriebsbedingungen, die Auswirkungen von gestörten Verbrennungsbedingungen auf das Rohgas und die Kesselasche untersucht.

Um gestörte Verbrennungsbedingungen zu provozieren und deren Auswirkungen zu dokumentieren wurden 3 Versuche an Anlage 1, Linie 2 durchgeführt, bei denen auf unterschiedliche Art und Weise in den Verbrennungsprozess eingegriffen wurde. Bei zwei Versuchen wurde durch kurzzeitige Reduktion der Sekundärluft und Reduzierung der Primärluft, die Sauerstoffzufuhr reduziert. In einem weiteren Versuch wurde durch Überschüttung des Rostes mit nassem Müll bzw. Aufgabe von Wasser die Verbrennung

gestört. Bei allen drei Versuchen konnte während der CO-Spitze zeitgleich eine Erniedrigung der Feuerraumtemperatur festgestellt werden. Das Ausmaß und die Dauer der gestörten Verbrennungsbedingungen variierte zwischen den drei Versuchen stark, so dass eine „starke“, eine „mittlere“ und eine „schwache“ CO-Spitze provoziert wurde. Weil die absolute Höhe der erreichten CO-Spitzen den Messbereich des Messgerätes der Betriebsmesstechnik von 250 mg/Nm³ überstieg, erfolgt die Unterscheidung an Hand der Dauer der CO-Spitzen.

4.2.2.1 Versuch 1

Zur Erzeugung der gestörten Verbrennung wurde bei diesem Versuch die zur Verbrennung notwendige Luftzufuhr durch Reduzierung der Primär- und Sekundärluft erniedrigt. Abbildung 4-13 zeigt den Konzentrationsverlauf der CO-Konzentration im Rohgas (nach Economizer) während des Versuches und die dazu gehörenden Messwerte der PCDD/F-Konzentrationen im Rohgas.

Aufgrund von betriebsbedingten Verzögerungen konnte erst am späten Nachmittag eine CO-Spitze provoziert werden, so dass keine Folgemessungen zur Dokumentierung des Abklingverhaltens mehr möglich waren. Bei diesem Versuch handelte es sich um eine starke Störung mit CO-Konzentrationen, die während etwa einer dreiviertel Stunde gegenüber dem normalen Anlagenbetrieb erhöht waren. Ausgehend von einem Istwert von ca. 11 ng I-TEQ/Nm³ für die PCDD/F-Konzentration wurde ein Ansteigen des Wertes während der CO-Spitze auf den fast 10-fachen Wert gemessen. Rund 2 Stunden nach Abklingen der CO-Spitze war die PCDD/F-Konzentration um weitere 50 % gegenüber dem während der CO-Spitze erreichten Wert erhöht (siehe Abbildung 4-13).

Analoge Beobachtungen wurden bereits in der Literatur [11], [101] beschrieben. Es wird vermutet, dass die Ursache während der gestörten Verbrennung aufgebaute kohlenstoffhaltige Ablagerungen an den Kesselwänden sind, aus denen durch „de-novo“-Synthese die PCDD/F gebildet werden. Dieser Ansatz stellt eine mögliche Erklärung für das zeitlich verzögerte Ansteigen der PCDD/F-Gehalte, auch noch Stunden nach Abklingen der CO-Spitze, dar.

In Abbildung 4-14 sind die Konzentrationsverläufe der Summenkonzentrationen der PCDD/F als I-TEQ, PAK, PCPh und PCBz während des Versuches 1 dargestellt. Bei dem Konzentrationsverlauf der PAK handelt es sich um die Summe der PAK ab 200

amu. Bei den PCPh wurde die Summe aller Chlorierungsgrade und bei den PCBz die Summe der Chlorierungsgrade 2 bis 6 dargestellt.

Abbildung 4-14 zeigt, dass sowohl die Konzentration der PAK als auch die Konzentration der PCBz bei einer starken Störung der Verbrennungsbedingungen, ein Memory-Verhalten, ähnlich wie die PCDD/F zeigen. Sowohl die Konzentrationen der PAK als auch die Konzentrationen der PCBz erreichen ihr Maximum ca. 2 Stunden zeitverzögert zur CO-Spitze. Die Konzentration der PCPh steigt während der CO-Spitze um ca. den Faktor 10 an. Über das Memory- bzw. Abklingverhalten der PCPh-Konzentration kann zu diesem Versuch keine Aussage gemacht werden, da hier kein entsprechender PCPh-Meßwert vorhanden ist.

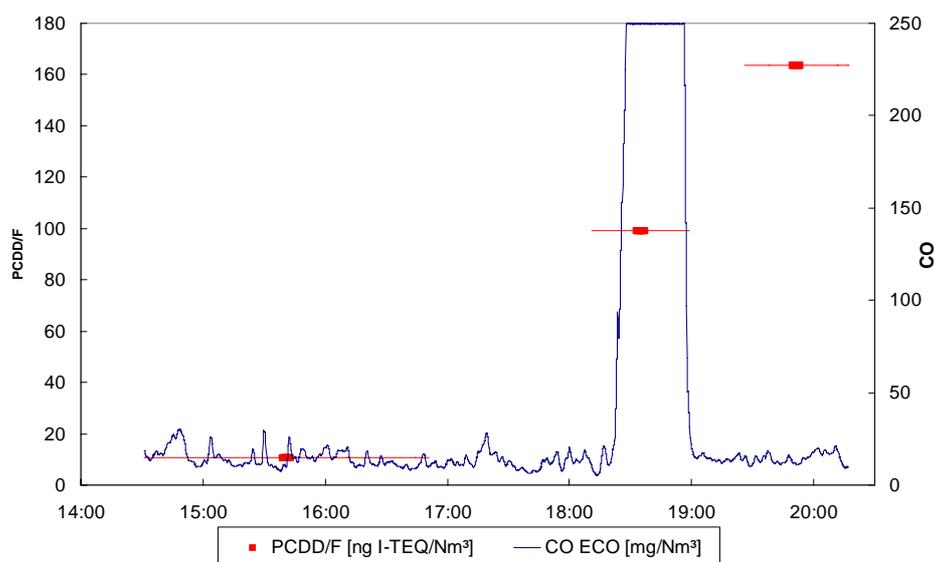


Abbildung 4-13: Memory-Verhalten im Rohgas (CO, PCDD/F) bei gestörter Verbrennung. Anlage 1, Versuch 1

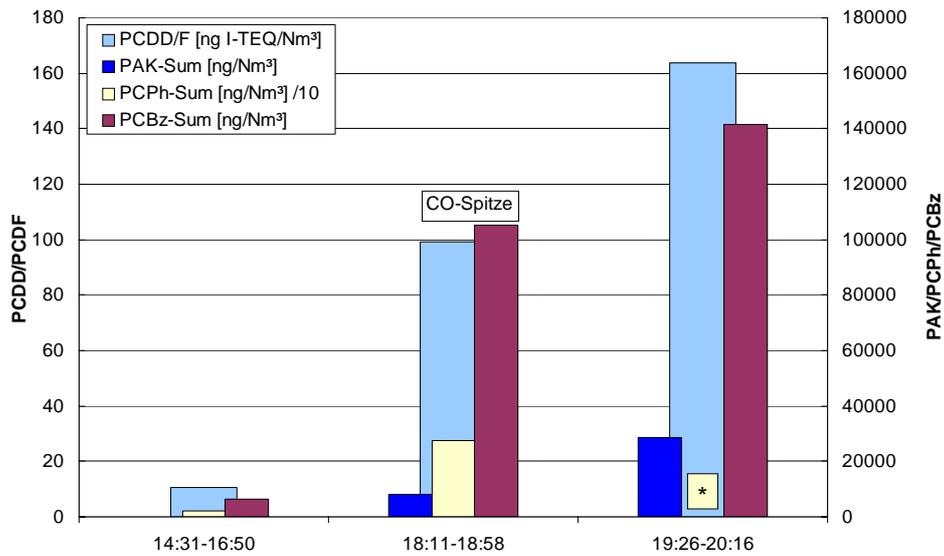


Abbildung 4-14: Memory-Verhalten im Rohgas (PCDD/F, PAK, PCPh und PCBz) bei gestörter Verbrennung. Anlage 1, Versuch 1 (*: kein PCPh-Wert vorhanden)

4.2.2.2 Versuch 2

Im zweiten Versuch wurde auf die gleiche Weise wie in Versuch 1 durch Drosselung der Luftzufuhr eine Störung der Verbrennungsbedingungen herbeigeführt. Abbildung 4-15 gibt den Verlauf der CO-Konzentration mit den dazugehörigen Verläufen der PCDD/F-Konzentrationen einer mittelstarken Störung wieder.

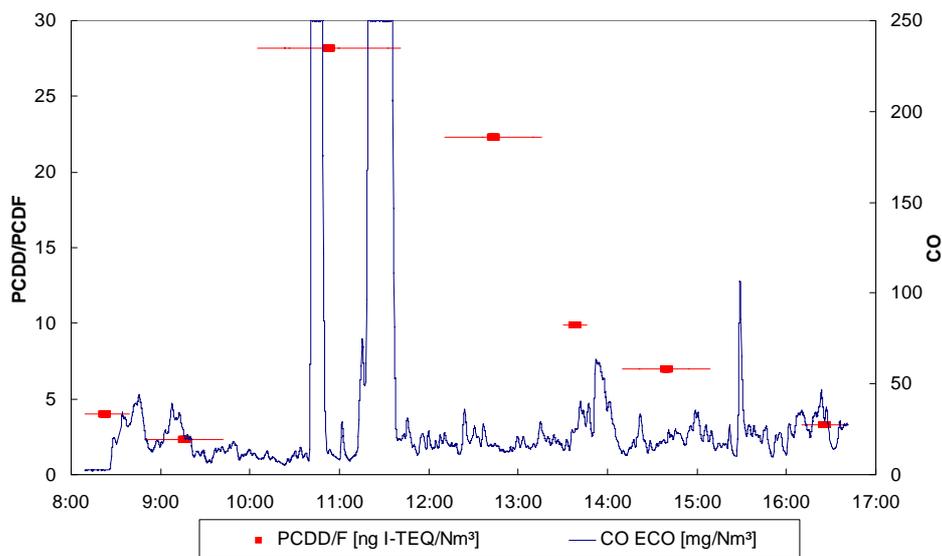


Abbildung 4-15: Memory-Verhalten im Rohgas (CO, PCDD/F) bei gestörter Verbrennung. Anlage 1, Versuch 2

Statt einer großen über einen längeren Zeitraum anhaltenden CO-Emission, traten hier zwei dicht beieinander liegende Spitzen, die zusammen ca. 40 min anhielten, auf. Auffällig ist, dass nach Abklingen der CO-Spitzen keine weitere Erhöhung der PCDD/F-Konzentration, wie nach einer starken CO-Erhöhung mit längerer Haltedauer (siehe Abbildung 4-13) zu erkennen ist. Die PCDD/F-Konzentrationen zeigen ein langsames Abklingverhalten. Die zeitlichen Konzentrationsverläufe der PCDD/F, PAK, PCPh und PCBz für den zweiten Versuch zeigt Abbildung 4-16.

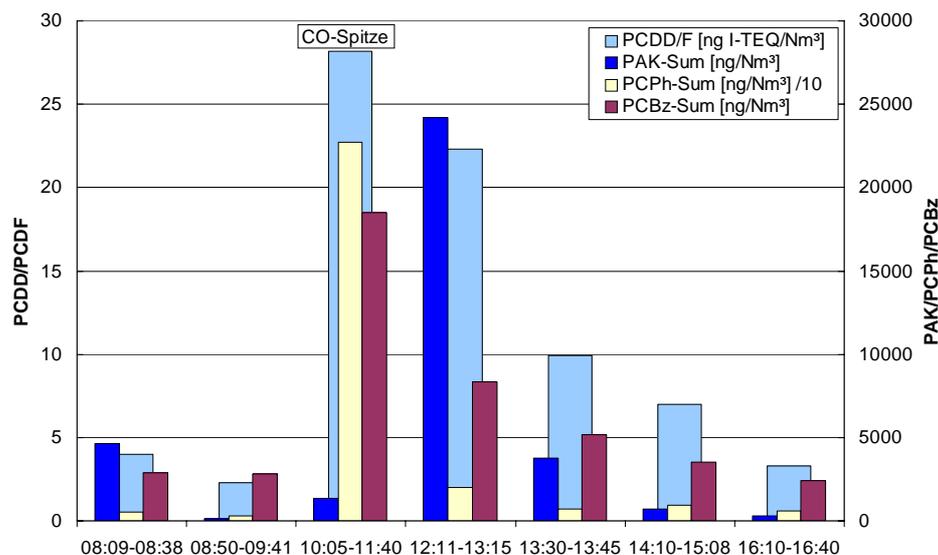


Abbildung 4-16: Memory-Verhalten im Rohgas (PCDDF, PAK, PCPh, PCBz) bei gestörter Verbrennung. Anlage 1, Versuch 2

Das Maximum der PAK-Konzentration tritt deutlich später als die CO-Spitze und auch später als das Maximum der PCDD/F-Konzentrationen auf. Möglicherweise spielen hier kohlenstoffhaltige Ablagerungen an den Kesselwänden eine Rolle, die zur zeitverzögerten PAK-Bildung beitragen. Für die Summe der PCPh erkennt man in Abbildung 4-16 ein Maximum zusammen mit der CO-Spitze und dem Maximum der PCDD/F. Jedoch zeigen die PCPh kein ausgeprägtes Abklingverhalten, sondern fallen kurz nach der CO-Spitze auf die Konzentrationen vor der Störung ab. Für die Summengehalte der PCBz zeigt sich ein ähnlicher Verlauf wie für die Konzentration der PCDD/F. Sie erreichen ebenfalls mit der CO-Spitze ihr Maximum, um dann langsam abzuklingen.

4.2.2.3 Versuch 3

Bei diesem Versuch wurde die Störung der Verbrennungsbedingungen durch Aufgabe von nassem Müll und Wasser erzeugt. Dabei wurde nicht eine einzelne CO-Spitze erhalten, sondern es traten mehrere Spitzen mit einer Dauer von insgesamt ca. 20 min. auf. Abbildung 4-17 zeigt, dass während dieser CO-Spitzen das Maximum der PCDD/F-Konzentrationen erreicht wurde.

Die Ergebnisse der Messungen, die zwei Stunden nach der CO-Spitze gemacht wurden, zeigen ein nahezu konstantes Niveau der PCDD/F-Gehalte, um dann sehr langsam ab-

zuklingen. Auch hier stellte man viele Stunden nach der gestörten Verbrennung noch erhöhte PCDD/F-Konzentrationen fest.

Abbildung 4-18 stellt die zeitlichen Verläufe der Konzentrationen der PCDD/F, PAK, PCPh und der PCBz während des dritten Versuches dar. In dieser Abbildung ist, wie bereits erwähnt, nur ein ganz langsames Abklingen der PCDD/F-Gehalte zu erkennen. Die Konzentrationen der PCDD/F, die während der CO-Spitze gemessen wurden, befinden sich mit den Messwerten der PCDD/F-Konzentrationen, zwei Stunden nach der CO-Spitze, auf fast gleichem Niveau. Man stellt eine erheblich längere Haltezeit der PCDD/F-Konzentration auf ihrem Maximum fest. Der Verlauf der PAK-Konzentration verhält sich ähnlich wie in Versuch 2. Erst als der Verlauf der PCDD/F-Konzentration sein Maximum überschritten hat, steigt die Konzentration der PAK an, um dann wieder abzuklingen. Der Verlauf der PCBz-Gehalte folgt wieder dem Konzentrationsverlauf der PCDD/F. Hier kommt es nach der CO-Spitze nochmals zu einer leichten Erhöhung, um dann in ein langsames Abklingverhalten überzugehen. Wie auch bereits in den beiden anderen Versuchen ist in der Summe der PCPh-Konzentrationen kein Trend zu erkennen.

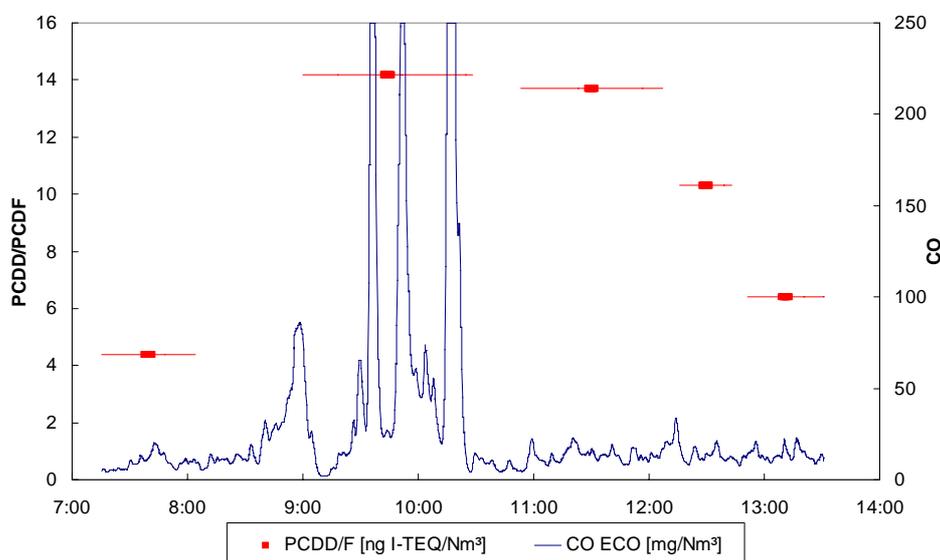


Abbildung 4-17: Memory-Verhalten im Rohgas (CO, PCDD/F) bei gestörter Verbrennung. Anlage 1, Versuch 3

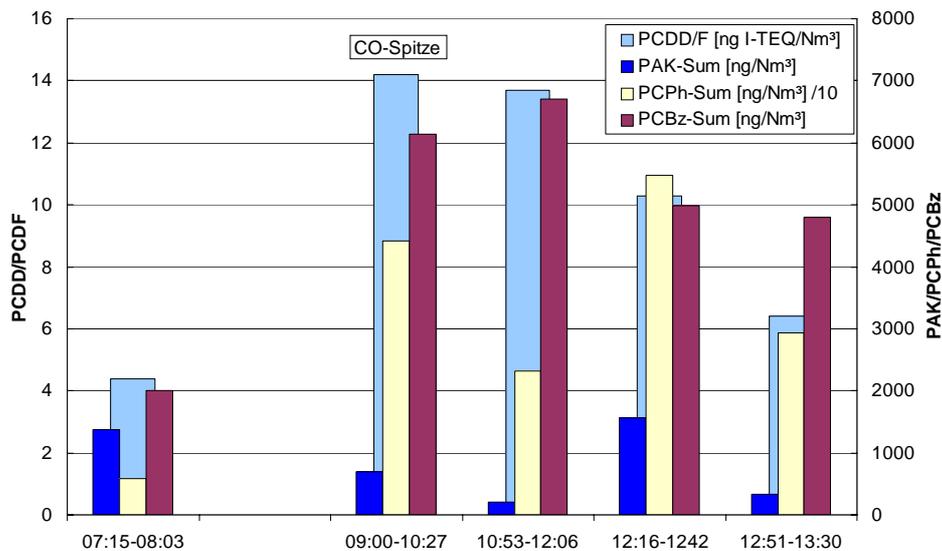


Abbildung 4-18: Memory-Verhalten im Rohgas (PCDD/F, PAK, PCPh, PCBz) bei gestörten Verbrennungsbedingungen. Anlage 1, Versuch 3

4.2.2.4 Zusammenfassung

Bei Gesamtbetrachtung aller zu Memory-Effekten gemachten Versuche kann man für das Rohgas festhalten, dass bei einer durch eine stark gestörte Verbrennung hervorgerufenen großen CO-Spitze das Maximum sowohl der PCDD/F-Konzentrationen als auch der PAK- und PCBz-Konzentrationen zeitverzögert zur CO-Spitze auftritt. Während der gestörten Verbrennung steigen die Konzentrationen der drei Substanzgruppen an, um nach dem Abklingen der Störung ihren Maximalwert zu erreichen und dann langsam abzuklingen. Bei einer mittelstarken Störung erreichen die PAK-Konzentrationen ihr Maximum erst nachdem die PCDD/F-Gehalte ihr Maximum schon durchlaufen haben. Noch etwas differenzierter sieht das Verhalten bei einer leichten Störung aus. Hier war ein recht breites Plateau für das Maximum der PCDD/F-Gehalte und ein noch späteres Auftreten des Maximum der PAK-Konzentration zu erkennen. Aus den drei Versuchen folgt deutlich, dass die Stärke der gestörten Verbrennungsbedingungen einen maßgeblichen Einfluss auf die daraus resultierenden Schadstoffmuster und die Dauer des Memory-Verhaltens hat.

4.2.2.5 Memory-Verhalten in der Gasphase für die Holzverbrennung

Der Einfluss instationärer Verbrennungsbedingungen für den Brennstoff Holz wurde an der Pilotverbrennungsanlage untersucht. Neben dem Anfahrvorgang wurden an dieser Anlage auch CO-Experimente durchgeführt.

Der Anfahrvorgang an einer Verbrennungsanlage stellt einen Zustand instationärer Verbrennungsbedingungen dar, ähnlich wie sie auch bei CO-Spitzen, als Indikator unvollständiger Verbrennungsprozesse, vorliegen. An der Pilotverbrennungsanlage wurden der Anfahrvorgang und CO-Spitzen als instationäre Betriebsbedingungen und ihre Auswirkungen auf die PIC Konzentrationen in der Gasphase, sowie mögliche Memory Effekte untersucht.

Abbildung 4-19 zeigt die Konzentrationen der untersuchten PIC während des Anfahrvorgangs an dieser Anlage, im Vergleich zu den Konzentrationen während normaler Verbrennungsbedingungen. Die Summe der PCDD/F als I-TEQ ist während des Anfahrens um den Faktor 50 gegenüber dem Normalbetrieb erhöht. Auch die Summenkonzentrationen der PAK > 200 amu, PCBz (Cl2-Cl6) und PCPh (Cl1-Cl5) sind während des Anfahrens um ca. den Faktor 6 erhöht. Während bei der Müllverbrennung die polychlorierten Benzole und Phenole den Hauptanteil der PIC Konzentrationen ausmachen, stellen bei der Holzverbrennung die PAK das „Hauptprodukt“ dar. Dieses Ergebnis kann darauf zurückgeführt werden, dass bei der Holzverbrennung ein erheblich geringeres Chlorangebot herrscht als bei der Müllverbrennung. Dennoch ist das Chlorangebot ausreichend um während instationärer Verbrennungsprozesse, wie dem Anfahrvorgang, ähnlich hohe PCDD/F-Konzentrationen wie bei der Müllverbrennung zu bilden.

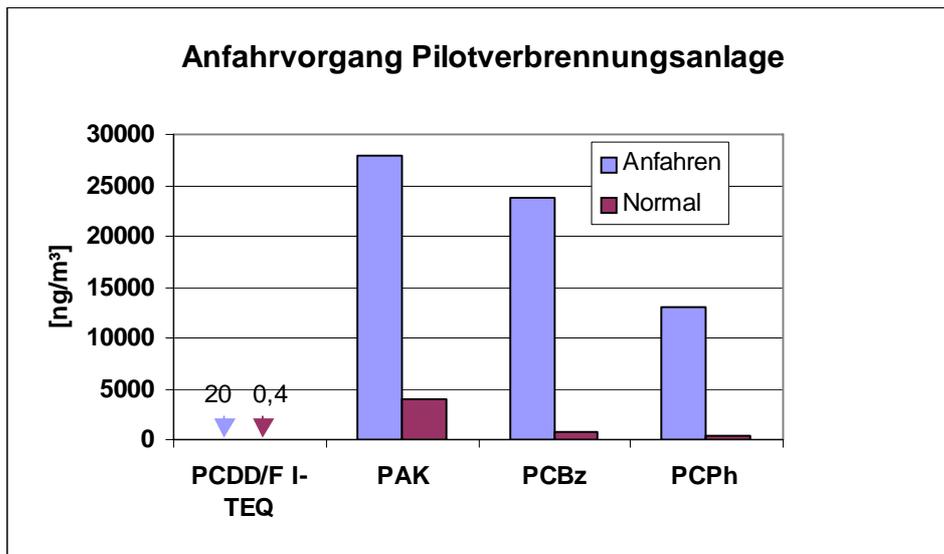


Abbildung 4-19: Konzentrationen von Σ PCDD/F als I-TEQ, Σ PAK > 200 amu, Σ PCBz (Cl_2 - Cl_6) und Σ PCPh (Cl_{11} - Cl_{15}) während des Anfahrvorgangs an der Pilotverbrennungsanlage zur Holzverbrennung.

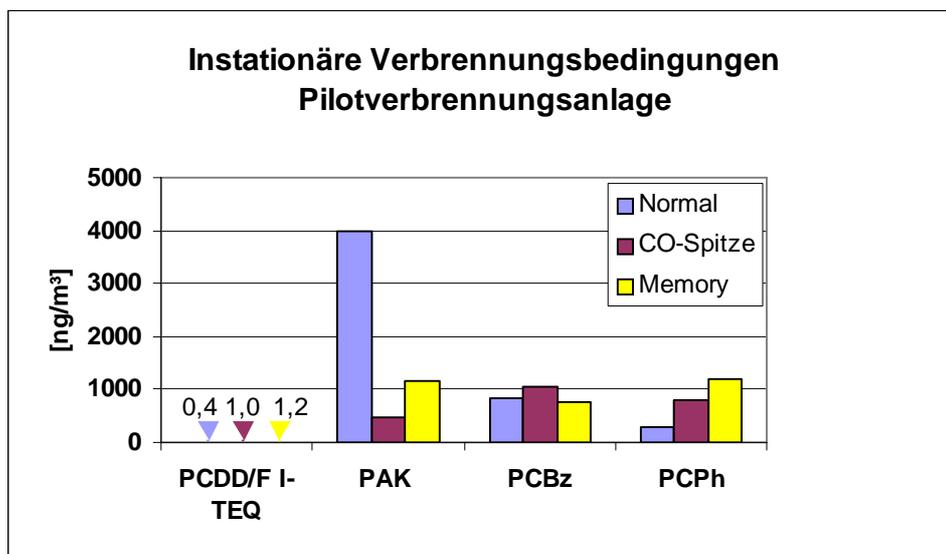


Abbildung 4-20: Memory-Verhalten im Rohgas (PCDD/F I-TEQ, Σ PAK > 200 amu, Σ PCBz (Cl_2 - Cl_6) und Σ PCPh (Cl_{11} - Cl_{15})) bei gestörter Verbrennung an der Pilotverbrennungsanlage zur Holzverbrennung.

Neben dem Anfahrvorgang wurde als zweiter Zustand instationärer Verbrennungsbedingungen an der Pilotverbrennungsanlage eine CO-Spitze provoziert. Bei diesem Versuch wurden unzureichende Verbrennungsbedingungen durch starke Drosselung der Primärluftzuführung erreicht. Für die Summenkonzentration der PCDD/F als I-TEQ

erkennt man in Abbildung 4-20 während der CO-Spitze und der Probe danach einen Anstieg der Konzentration um den Faktor 2-3. Für die Summe der PAK und der PCBz kann ein solcher Effekt für diesen Versuch nicht festgestellt werden. Die Summenkonzentration der PCPh scheint ein ähnliches Memory Verhalten wie die PCDD/F zu zeigen. Verglichen mit den Konzentrationsänderungen der betrachteten PIC während des Anfahrvorgangs ist der Einfluss der CO-Spitze dieses Versuches jedoch als nicht signifikant einzustufen. An dieser Anlage stand kein Betriebsmesssystem zur kontinuierlichen Aufzeichnung von Betriebsparametern, wie der CO-Konzentration, zur Verfügung, so dass an dieser Stelle keine Aussage über die „Stärke“ der Störung gemacht werden kann.

Zusammenfassend lässt sich aus den Ergebnissen der Versuche an der Pilotverbrennungsanlage festhalten, dass auch bei der Holzverbrennung, mit ihrem gegenüber der Müllverbrennung vergleichsweise geringerem Chlorangebot, instationäre Verbrennungsbedingungen ähnlich starke Auswirkungen auf die Konzentrationen der chloraromatischen und aromatischen organischen Substanzgruppen haben wie bei der thermischen Abfallbehandlung. Anhand dieser Ergebnisse haben die beobachteten Effekte beim Anfahren der Anlagen und die Memory Effekte nach instationären Verbrennungsprozessen möglicherweise auch Gültigkeit für andere industrielle Verbrennungsprozesse wie z. B. die Stahlindustrie. Derartige Untersuchungen aus der Literatur sind jedoch nicht bekannt.

4.2.3 Memory-Verhalten für die Hausmüllverbrennung in den Feststoffen

Um die Auswirkungen gestörter Verbrennungsbedingungen nicht nur auf die Gasphase, sondern auch auf die festen Reststoffe wie die Kesselasche zu ermitteln, wurden von zwei Versuchen zu gestörten Verbrennungsbedingungen an Anlage 1 die PCDD/F- und PAK-Gehalte, sowie der Glühverlust zeitaufgelöst bestimmt. Von Versuch 1 stand nur eine Tagesmischprobe zur Verfügung. Zusätzlich wurden die PCDD/F-Konzentrationen der Kesselaschen nach einer zufällig aufgetretenen Störung der Verbrennungsbedingungen untersucht.

4.2.3.1 Vergleich der Kesselaschequalitäten bei unterschiedlich starken CO-Spitzen

Abbildung 4-21 stellt die zum Versuch 2, bei welchem die Verbrennungsbedingungen mittelstark gestört wurden, gehörenden zeitlichen Verläufe der Konzentrationen der PCDD/F, PAK und der Glühverluste in den Kesselaschen dar. Bei insgesamt eher niedrigem Niveau der Werte ist kein eindeutiger Zusammenhang der PCDD/F-Konzentration in der Kesselasche mit den Verbrennungsbedingungen zu erkennen. Bei der Probe, die während des ersten Klopfzyklus nach der CO-Spitze genommen wurde, fällt jedoch ein Anstieg der PCDD/F-Konzentrationen auf. Die PAK-Konzentration zeigt im Gegensatz zu den PCDD/F-Gehalten zeitgleich mit der CO-Spitze ein Konzentrationsmaximum. Zum Abklingverhalten der PAK-Konzentration kann auf der Basis der vorliegenden Daten keine eindeutige Aussage getroffen werden. Es hat jedoch den Anschein als würde die PAK-Konzentration in der Kesselasche nach der CO-Spitze langsam abklingen.

Außerhalb des Versuchsprogramms trat an Linie 1 betriebsbedingt (kein Versuchsbetrieb) eine starke CO-Spitze infolge gestörter Verbrennungsbedingungen auf, die sich jedoch signifikant auf die Kesselaschequalität auswirkte.

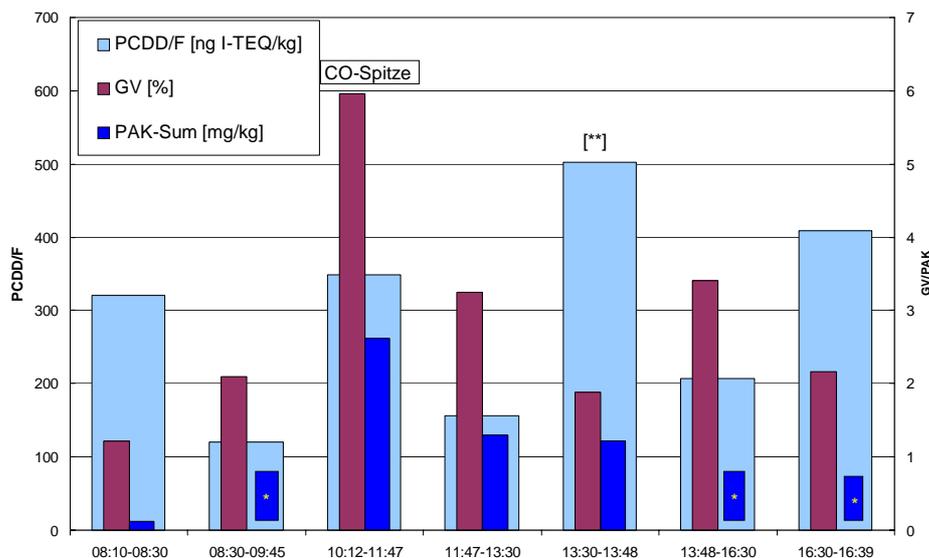


Abbildung 4-21: Kesselaschequalität bei Versuch 2 zu gestörten Verbrennungsbedingungen. Anlage 1, Linie 2 (*: kein PAK Wert vorhanden [**]: erster Klopfzyklus nach CO-Spitze)

In Abbildung 4-22 sind die Konzentrationen der PCDD/F, PAK und Glühverluste der Kesselaschen für den Versuch 3 dargestellt. Bei diesem Versuch fand die geringste Störung der Verbrennungsbedingungen statt, was sich in dem noch niedrigeren Niveau der Werte ausdrückt. Hier erkennt man weder für die Konzentrationen der PPCDD/F noch für die Konzentrationen der PAK einen Konzentrationsanstieg während der CO-Spitze.

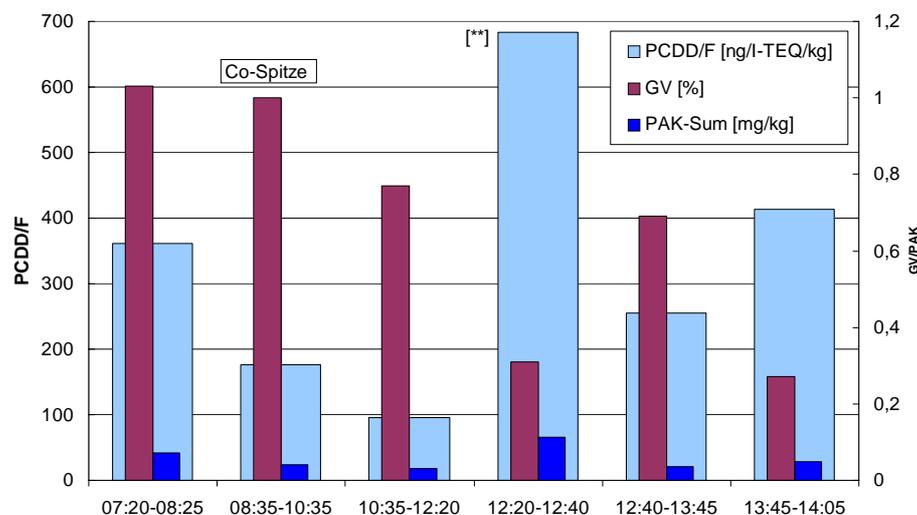


Abbildung 4-22: Kesselaschequalität bei Versuch 3 zu gestörten Verbrennungsbedingungen. Anlage 1, Linie 2 [**]: erster Klopfzyklus nach CO-Spitze

Eine gemeinsame Betrachtung der Abbildung 4-21 und Abbildung 4-22 lässt bei den mit [**] gekennzeichneten Balken in den Diagrammen ganz deutlich eine erhöhte Konzentration der PCDD/F in den Proben, die während des ersten Kesselklopfens nach der CO-Spitze genommen wurden, erkennen. Offensichtlich findet ein Memory-Effekt an den Überhitzerrohren des Kessels anhaftenden Stäuben statt, der sich in erhöhten Schadstoffwerten in dem Kesselascheanteil, der im ersten Klopfzyklus nach gestörten Verbrennungsbedingungen erhalten wird, ausdrückt. In den von der CO-Spitze bis zum ersten Klopfen gewonnenen Kesselaschen kann man keine erhöhten Werte feststellen. Im Normalbetrieb, ohne vorangegangene Störung der Verbrennungsbedingungen, scheint der Klopfzyklus keinen Einfluss auf die Höhe der Schadstoffkonzentrationen zu nehmen (vergleiche Kapitel 4.1.3.1), so dass davon ausgegangen werden kann, dass die erhöhten Werte tatsächlich Effekte vorangegangener gestörter Verbrennungsbedingungen sind.

Abbildung 4-23 zeigt den Verlauf der PCDD/F-Konzentrationen in den Kesselaschen der Anlage 1, Linie 1 über den Zeitraum von 2 Tagen nachdem zufällig gestörte Verbrennungsbedingungen eingetreten waren. In der Nacht vor der ersten Kesselasche-probenahme war es vermutlich durch Überschütten des Rostes mehrfach zu stark erhöhten CO-Konzentrationen im Rohgas gekommen. Stunden nach Abklingen der CO-Spitze waren in den Kesselaschen noch PCDD/F-Gehalte festzustellen, die um den Faktor 20 höher lagen als die Messwerte bei ungestörtem Anlagenbetrieb. Noch 16 h nachdem die Anlage wieder im normalen Betrieb war, waren die PCDD/F-Konzentrationen in den Kesselaschen erhöht.

Die zeitaufgelöst untersuchten Kesselaschen aus den Versuchen zu gestörten Verbrennungsbedingungen (Linie 2) zeigen eine Auswirkung der CO-Spitze erst im ersten Klopffzyklus nach der CO-Spitze. Länger andauernde Memory-Effekte konnten hier jedoch nicht festgestellt werden. Die Ergebnisse nach der Störung an Linie 1 zeigen, dass bei entsprechend ausgeprägten Störungen auch mit über lange Zeit erhöhten PCDD/F-Gehalten in den Kesselaschen zu rechnen ist. Offensichtlich existiert eine Art Schwellenwert, ab welchem sich Störungen in der Verbrennung auf die Konzentrationen der PCDD/F in den Kesselaschen signifikant und nachhaltig auswirken. Aufgrund der bisherigen Ergebnisse kann jedoch keine Schwelle angegeben werden, ab der sich derartige gestörte Verbrennungsbedingungen länger andauernd auf die Reststoffqualität auswirken

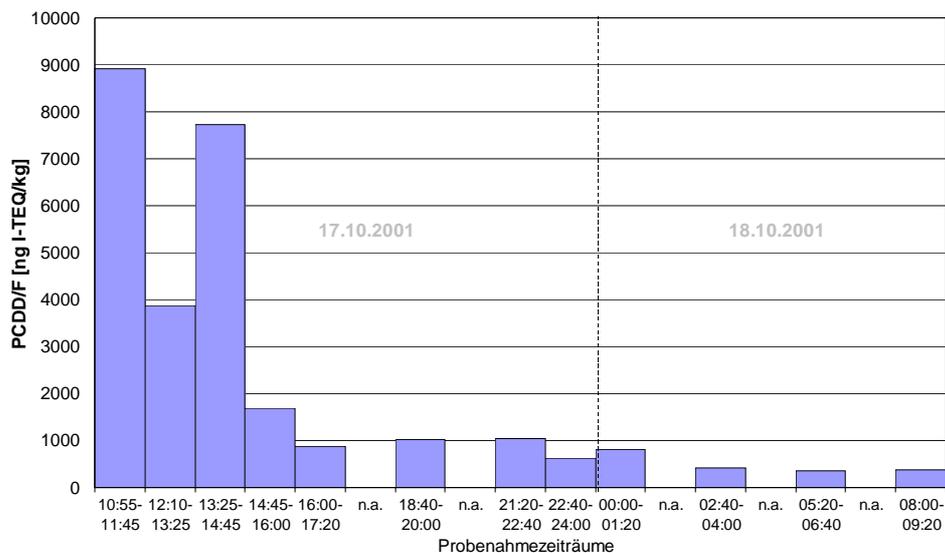


Abbildung 4-23: Auswirkung gestörter Verbrennungsbedingungen auf die PCDD/F-Konzentrationen in der Kesselasche. Anlage 1, Linie 1

4.2.3.2 Zusammenfassung

Die Auswirkungen gestörter Verbrennungsbedingungen auf die Qualität der Kesselaschen unterschied sich grundsätzlich von dem der Rohgasqualität. Für die Kesselaschen konnten keine signifikanten Erhöhungen der PCDD/F-Konzentrationen in Zusammenhang mit den CO-Spitzen der durchgeführten Versuche beobachtet werden. Ein ganz anderes Ergebnis wurde jedoch nach Untersuchung der Kesselaschen nach einer zufällig aufgetretenen Störung in der Verbrennung gefunden. Hier konnte ein signifikanter und nachhaltiger Einfluss auf die Konzentrationen der PCDD/F festgestellt werden. Diese Ergebnisse lassen vermuten, dass es einen „Schwellenwert“ der Stärke der Verbrennungsstörung gibt, ab welchem ein Einfluss auf die Konzentration der PCDD/F in den Feststoffen bemerkbar wird. Ein solcher Wert kann aber auf Grund der vorliegenden Daten noch nicht angegeben werden.

4.3 Ab- und Anfahrvorgang an einer MVA

Als besonderer Betriebszustand ist im folgenden Kapitel der Anfahrvorgang nach einer Langzeitrevision an der Hausmüllverbrennungsanlage 3 dargestellt.

Instationäre Verbrennungsbedingungen an Hausmüllverbrennungsanlagen gehen oft mit mehr oder weniger starken Erhöhungen der Rohgaskonzentrationen an polychlorierten Dibenz-p-Dioxinen polychlorierten Dibenzofuranen und anderen Produkten unvollständiger Verbrennung einher. Während des An- und Abfahrvorgangs an einer MVA sind die Verbrennungsbedingungen gegenüber dem Normalbetrieb trotz hohen Feuer-raumtemperaturen, die durch Stützbrenner gewährleistet werden, beeinträchtigt. Es ist bekannt, dass nach vorübergehend beeinträchtigten Verbrennungsbedingungen, aufgrund von Memory-Effekten, mit erhöhten PCDD/F-Konzentrationen im Rohgas von Müllverbrennungsanlagen zu rechnen ist. Auch Stunden nach beeinträchtigten Verbrennungsbedingungen findet man, durch PCDD/F-Neubildung aus kohlenstoffhaltigen Wandablagerungen in der Verbrennungskammer und/oder im Kessel, teilweise noch stark erhöhte PCDD/F-Konzentrationen im Rohgas [11], [124]. Diese Hochtemperatur Memory-Effekte sind nicht mit adsorptiven PCDD/F Memory-Effekten im Niedrigtemperaturbereich des Rauchgasreinigungssystems zu verwechseln. Nachdem in den letzten Jahren mehrere Publikationen von erhöhten Konzentrationen von PCDD und PCDF während und nach einem Anfahrvorgang berichteten und ähnliche Beobachtungen während des Anfahrens an der Pilotverbrennungsanlage zur Holzverbrennung gemacht wurden, wurde ein Anfahrvorgang, nach einer mehrere Wochen dauernden Anlagenrevision an Hausmüllverbrennungsanlage 3 eingehend untersucht. Zusätzlich wurde an einer weiteren Linie ein Anfahrvorgang nach einer Kurzzeitabschaltung (max. 24 Stunden), ohne Kesselreinigungsmaßnahmen, untersucht. Es wurden die Konzentrationen der PCDD/F und einer Reihe anderer PIC, sowohl für das Rohgas als auch für die festen Reststoffe, wie Kesselasche (KA) und Elektrofilterasche (FA), bestimmt. Memory-Phasen, wie sie auch nach gestörten Verbrennungsbedingungen erhalten werden, Homologenprofile und Kongenerenmuster unterliegen während des Anfahrprozesses einer Veränderung. Dieses Ergebnis legt die Vermutung nahe, dass sich hier ein Wechsel zwischen verschiedenen Schadstoffbildungsmechanismen vollzieht.

Jede Müllverbrennungsanlage muss in regelmäßigen Zeitabständen, moderne Anlagen ca. 2-3 mal im Jahr, zu Revisionszwecken abgefahren werden. Zu Beginn eines Anfahrprozesses kann das Rauchgas nicht durch alle Teile des Rauchgasreinigungssystems, wie z.B. den Elektrofilter, geleitet werden. Daher können ein paar Anfahrvorgänge im Jahr mit hohen PCDD/F-Konzentrationen im Rohgas, den Jahresdurchschnitt der PCDD/F-Emissionen nach oben treiben.

So berichtet z.B. de Vries von hohen PCDD/F-Emissionen während eines Anfahrvorgangs an einer niederländischen Anlage zur thermischen Abfallverwertung [178]. Verglichen zum Normalbetrieb findet er sowohl für die Gasphase, als auch für die Kesselasche ein erhöhtes PCDD/F-Niveau über einen Zeitraum von mindestens 8 Stunden. Nach Optimierung der Anfahrbedingungen durch Verkürzung des sog. Bypassbetriebes, in welchem Teile des Rauchgasreinigungssystems umgangen werden, und nach Änderung des Rauchgasreinigungssystems konnten die PCDD/F-Emissionen um den Faktor 100 gesenkt werden.

Gass et al. berichtet von vielen Roh- und Reingasmessungen während eines Anfahrvorgangs nach einer Anlagenrevision ("cold start") und nach einer Kurzzeitabschaltung an einer thermischen Abfallverbrennungsanlage in Hamburg [20]. Aufgrund hoher PCDD/F-Konzentrationen während des Anfahrvorgangs und adsorptiven Memory-Effekten im Rauchgaswäscher, scheint der normale Anfahrvorgang die Konzentrationen der PCDD/F über einen Zeitraum von mehreren Wochen zu beeinflussen. Nach Optimierung des Stützbrennerbetriebes und Zugabe inerter Additive, konnten die PCDD/F-Konzentrationen zwar nicht auf das Niveau wie im Normalbetrieb, aber immerhin um mehr als den Faktor 20 gesenkt werden. Kontamination des Rauchgasreinigungssystems kann zusätzlich durch Zugabe von Adsorbentien in die Nasswäscher vermieden werden.

Versuche von Hunsinger et al. an der Pilotverbrennungsanlage „Tamara“ zeigten, dass die PCDD/F-Bildung während eines Anfahrvorgangs durch Optimierung der Stützbrennereinheit und Zugabe von Schwefel zum Brennstoff minimiert werden konnte [172].

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde untersucht, inwieweit spezielle Betriebszustände, wie der Ab- und Anfahrvorgang, die PCDD/F-Konzentrationen sowohl in der Gasphase als auch in den festen Reststoffe beeinflussen.

Ca. zwei Monate vor dem Abfahren der Anlage, nach ca. 10-11 monatiger Betriebsdauer, wurden mehrere Serien von Proben unter Normalbetrieb genommen. Um eventuelle Einflüsse in der Inhomogenität des Mülls auszuschließen, wurden von fast allen Messungen zeitgleich Proben einer zweiten Verbrennungslinie (Linie 3) erhoben. Sowohl vom Abfahrprozess, als auch vom ersten Tag des Anfahrvorgangs, wurde eine Vielzahl von Proben in kurzen Zeitintervallen, genommen. Weitere Probenahmen erfolgten 10 und 22 Stunden nach der ersten Abfallaufgabe. Nachdem die Entstehung von typischen Wandablagerungen im Kesselbereich langsam vor sich geht, wurde die letzte Probe-

nahme 7 Wochen nach dem Anfahrprozess durchgeführt, als der Kessel wieder seinen „normalen Verschmutzungsgrad“ erreicht hatte.

4.3.1 Abfahrvorgang

Der Abfahrvorgang an einer MVA lässt sich in zwei Phasen unterteilen. Phase a) Zeitintervall vom Müllstopp bis zum Start der Stützbrenner. Phase b) Zeitintervall vom Start der Stützbrenner bis zum Müllausbrand. Jede Phase dauert ca. 1,5 Stunden. Beide Phasen des Abfahrvorgangs wurden im Rohgas, in der Elektrofilterasche und in der Kesselasche beprobt. Zusätzlich zu den PCDD/F-Konzentrationen in der Gasphase wurden die Konzentrationen der PAK mit mehr als drei Ringen, die PCBz (Cl₂-Cl₆) und die PCPh (Cl₁₁-Cl₁₅) analysiert. Vor dem Abfahrvorgang wurden an verschiedenen Tagen Referenzproben während normaler Verbrennungsbedingungen genommen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4-9 dargestellt. Während des Abfahrvorgangs bewegten sich die Konzentrationen der PCDD/F als I-TEQ, PAK>200 amu und PCBz(Cl₂-Cl₆) im Rohgas im Konzentrationsbereich, wie sie auch unter normalen Verbrennungsbedingungen in den Referenzproben erhalten wurden. Dieses Ergebnis ist konsistent mit Untersuchungsergebnissen, die Gass et al. an einer Hamburger Abfallverbrennungsanlage machten [20]. Dort wurden lediglich während der Endphase des Abfahrvorgangs leicht erhöhte PCDD/F-Konzentrationen zusammen mit einem im Gegensatz zum Normalbetrieb erniedrigten PCDF/PCDD Verhältnis im Rohgas festgestellt. In dem von uns untersuchten Abfahrvorgang lag in keiner Phase eine Änderung des Verhältnisses PCDF/PCDD vor.

Eine Ausnahme bildete die Summenkonzentration der PCPh. Sie war während des Abfahrens etwas höher als in den Referenzproben. Die HCl Konzentration bewegte sich zwischen 500 und 800 mg/m³, bevor die Müllzufuhr gestoppt wurde. Während der Phase a) sank die Konzentration auf ca. 200 mg/m³ und während des Stützbrennerbetriebes sank die HCl Konzentration auf 60-70 mg/m³ ab. Während der ganzen Phase b) blieb die HCl Konzentration bei ca. 45 mg/m³, was vermutlich auf chlorhaltige Wandablagerungen zurückzuführen ist. Offensichtlich reicht der Chlorgehalt in Wandablagerungen und an den Wärmetauscherrohren aus, um nennenswerte Mengen an chlorierten Komponenten zu bilden, selbst wenn die HCl Konzentration im Rohgas auf sehr niedrige Werte absinkt.

Ähnlich den PCDD/F-Konzentrationen im Rohgas sind die PCDD/F-Konzentrationen in der Elektrofilterasche und in der Kesselasche durch den Abfahrvorgang nicht signifikant beeinflusst.

Tabelle 4-9: PCDD/F I-TEQ, PAK > 200 amu, PCBz (Cl2-Cl6) und PCPh (Cl1-Cl5) Summenkonzentrationen im Rohgas und in den Aschen während des Abfahrvorgangs

Abfahrvorgang	Rohgas (nach E-Filter und Economizer)				FA	KA
	PCDD/PCDF [ng I-TEQ/m ³]	PAK > 200 amu [ng/m ³]	PCBz (Cl2-Cl6) [ng /m ³]	PCPh (Cl1-Cl5) [ng/m ³]	PCDD/PCDF [ng I-TEQ/kg]	PCDD/PCDF [ng I-TEQ/kg]
Normalbetrieb (Wert +/- Standardabw., n=5)	4,1 +/- 1,1	64 +/- 47	242 +/- 90	1601 +/- 390	368 +/- 185	74 +/- 45
a) Stopp Müllaufgabe, noch kein Stützbrennerbetrieb	4,4	143	250	594	380	35
b) Stützbrennerbetrieb bis Müllausbrand	2,6	64	209	708	310	140

4.3.2 Anfahrvorgang aus dem kalten Anlagenzustand (Kaltstart)

Nach einer Anlagenrevision ist der Anfahrvorgang ein langsamer Prozess. Sprunghafte Temperaturschwankungen müssen vermieden werden, um das Material der Feuerfestauskleidung des Feuerraumes nicht zu beschädigen. Nach einer Aufwärmphase mit Fremddampf wird die Verbrennungsanlage belüftet und die Stützbrenner zunächst mit einer niedrigen Heizrate betrieben. Der Feuerraum wird dann allmählich mit steigender Heizrate der Stützbrenner aufgeheizt. Erst bei Erreichen einer Mindest-Feuerraumtemperatur von 850°C wird Abfall auf das Rost gegeben. Unter dem Begriff Anfahrvorgang wird in dieser Arbeit der Zeitraum bezeichnet, der vom Aufheizen des Verbrennungsraumes, dem Erreichen der Mindesttemperatur zur erstmaligen Abfallaufgabe, der kontinuierlichen Steigerung der Abfallaufgabe bis hin zur Nennlast und zum Erreichen stabiler Betriebsbedingungen, die der normalen durchschnittlichen Betriebsfahrweise entsprechen, reicht.

4.3.2.1 PCDD/F und PIC-Konzentrationen während des Anfahrvorgangs im Rohgas

Während der einzelnen Phasen des Anfahrvorgangs wurden im Rohgas, um eine quasi kontinuierliche Verfolgung des Vorgangs zu gewährleisten, in kurzen Zeitabständen ca.

zweistündige Probenahmen durchgeführt und die Summenkonzentrationen der PCDD/F, PAK>200amu, PCBz (Cl₂-Cl₆) und die PCPh (Cl₁₁-Cl₁₅) bestimmt. In Tabelle 4-10 sind die Ergebnisse zusammengefasst.

Tabelle 4-10: PCDD/F I-TEQ, PAK>200 amu, PCBz(Cl₂-Cl₆) und PCPh(Cl₁₁-Cl₁₅) Summenkonzentrationen im Rohgas nach Elektrofilter und Economizer

Anfahrvorgang Probe #	Rohgas (nach E-Filter und Economizer)			
	PCDD/PCDF [ng I-TEQ/m ³]	PAK > 200 amu [ng/m ³]	PCBz (Cl ₂ -Cl ₆) [ng /m ³]	PCPh (Cl ₁₁ -Cl ₁₅) [ng/m ³]
Normalbetrieb (Wert +/- Standardabw., n=5)	4,1 +/- 1,1	64 +/- 47	242 +/- 90	1601 +/- 390
#1 Aufheizen 96°C-286°C	2	4.743	380	17.733
#2 Aufheizen 304°C-309°C	3	8.076	575	28.725
#3 Aufheizen 375°C-441°C	3	5.161	1.051	29.876
#4 Aufheizen 474°C-722°C	3	1.106	13.455	7.093
#5 Müllaufgabe	46	5.260	2.716	28.526
#6 2 h nach Müllaufgabe	23	846	1.601	15.249
#7 4 h nach Müllaufgabe	7	171	541	6.067
#8 6 h nach Müllaufgabe	11	128	778	9.686
#9 10 h nach Müllaufgabe	5	83	482	7.630
#10 22 h nach Müllaufgabe	6	55	414	8.961
#11 7Wochen Betriebsdauer	3	20	115	1.565

Abbildung 4-24 a-c zeigt den Verlauf der Feuerraumtemperatur, der Müllmenge, der Heizleistung der Stützbrenner, sowie der Konzentrationen von CO und HCl aus den Betriebsmessdaten der Anlage während des Anfahrvorgangs. Die Konzentrationen der PAK mit mehr als drei Ringen, PCBz (Cl₂-Cl₆), PCPh (Cl₁₁-Cl₁₅), Summe der PCDD, Summe der PCDF und die Summe der PCDD/F als I-TEQ sind in Abbildung 4-24 d-i dargestellt. Abbildung 4-24 j-m zeigt die Kurven der PCDD/F und PIC Konzentrationen in der Elektrofilterasche (FA) und in der Kesselasche (KA). Die horizontalen Linien in den Konzentrationsabbildungen stellen die Dauer der Probenahme dar.

Während der Aufheizphase war die HCl Konzentration mit durchschnittlich 5-15 mg/m³ niedriger als während des Abfahrvorgangs beim Ausbrand des Restmülls auf dem Rost und viel niedriger als unter normalen Betriebsbedingungen. Nach der ersten Abfallaufgabe stieg die HCl Konzentration auf Werte von über 700 mg/m³ an.

Solange der Feuerraum noch nicht ausreichend hohe Temperaturen erreichte, waren, als Indikatoren für schlechte Verbrennungsbedingungen, die Konzentrationen von CO und PAK hoch (Abbildung 4-24 c-d).

Die Rohgas Konzentrationen der PCDD/F (I-TEQ) waren während der Aufheizphase gegenüber dem Normalbetrieb leicht erhöht. Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zu Beobachtungen welche von Gass et al. an einer anderen Anlage gemacht wurden, welche ein Maximum der PCDD/F (I-TEQ) Konzentrationen am Ende der Aufheizphase beobachteten [20]. Ein möglicher Grund für diese unterschiedliche Beobachtung mag im Verschmutzungsgrad der Kesselsegmente liegen. Der nach der Revision sehr saubere Kessel der von uns untersuchten Anlage wies nur noch wenige Ablagerungen an den Kesselwänden auf und somit waren der Chlorgehalt und die katalytische Aktivität als sehr gering einzustufen.

Die schlechten Verbrennungsbedingungen während des Aufheizens mit Hilfe der ölbefeuerten Stützbrenner reichten jedoch, zusammen mit noch anhaftenden Wandablagerungen als Chlorquelle, für die Bildung von halogenierten PIC (Abbildung 4-24 e-f) aus. Sowohl die PAK als auch die PCPh Konzentrationen waren während der gesamten Aufheizphase relativ hoch und nahmen erst ab, als die Temperatur im Feuerraum auf hohe Werte anstieg. Ähnliche Beobachtungen für die PCPh während eines Anfahrvorgangs wurden auch von Gass et al. gemacht [148]. Grundsätzlich fand er für die PCPh und PCBz während des Anfahrvorgangs ein ähnliches Verhalten wie für die PCDD/F. Insbesondere für die Konzentrationen der PCPh fand er bei hohen CO-Konzentrationen ($>500\text{mg/Nm}^3$) ein starkes Ansteigen. Während der gesamten Aufheizphase des von uns untersuchten Anfahrvorgangs lagen relativ hohe CO-Konzentrationen (ca. 200 mg/Nm^3) vor, die erst bei Erreichen hoher Feuerraumtemperaturen und der ersten Abfallaufgabe absanken (siehe Abbildung 4-24 c). Im Gegensatz dazu war die Konzentration der PCBz während des Aufheizprozesses niedrig, stieg aber gegen Ende der Aufheizphase stark an.

Die PCDD/F-Konzentrationen im Rohgas stiegen sofort nach der ersten Abfallaufgabe, im Vergleich zum normalen Anlagenbetrieb, um eine Größenordnung an (Abbildung 4-24 g,h,i). Gleichzeitig fiel die PCBz-Konzentration ab und die Konzentrationen der PAK und PCPh erreichten ein zweites Maximum. Die PCDD/F-Konzentrationen im Rohgas blieben über einen Zeitraum von 12 Stunden nach der ersten Abfallaufgabe noch deutlich erhöht. Selbst 22 Stunden nachdem der erste Abfall aufgegeben worden war, konnte man bei den PAK und PCPh noch höhere Konzentrationen als im normalen Anlagenbetrieb beobachten. Ähnliche Effekte wurden in den zu den Gasproben korrespondierenden Elektrofilteraschen beobachtet. PCDD/F, PAK und PCBz-Konzentrationen wiesen nach der ersten Abfallaufgabe im Gegensatz zu den gemesse-

nen Konzentrationen bei normalem Anlagenbetrieb deutlich erhöhte Werte auf (Abbildung 4-24 j-l). Ebenso schienen die PCDD/F-Konzentrationen in der Kesselasche nach der Müllaufgabe erhöht zu sein (Abbildung 4.-24 m). Allerdings ist letztere Beobachtung kritisch zu bewerten, da der beobachtete Konzentrationsbereich der PCDD/F in der Kesselasche sich innerhalb der normalen Variation der PCDD/F-Konzentrationen befand.

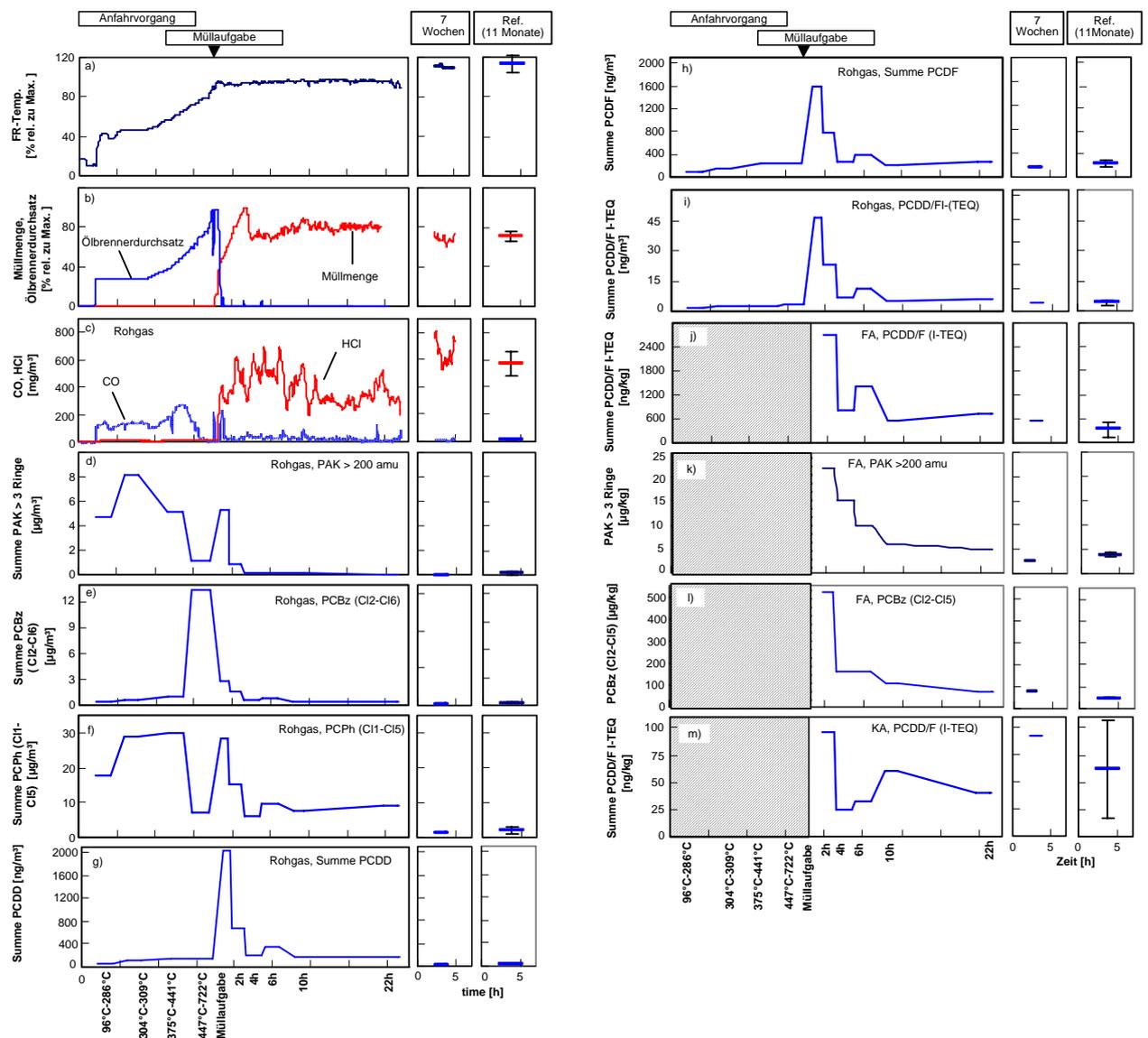


Abbildung 4-24 a-k: FR-Temp.(Feuerraumtemperatur), CO und HCl Rohgaskonzentrationen, Stützbrennerleistung- und Müllzuführung, Konzentration der PAK>200 amu, PCBz (Cl2-Cl6), PCPh (Cl1-Cl5), Summe PCDD, Summe PCDF und PCDD/F (I-TEQ) im Rohgas, PAK>3 Ringe und PCBz (Cl2-Cl6) in der Elektrofilterasche (FA) und PCDD/F (I-TEQ) in der Kesselasche (KA) während des Anfahrvorgangs an einer MVA (PCDD/F und PIC Kon-

zentrationen als Mittelwert über die Probenahmeperiode, während der Aufheizphase kein Anfallen von Asche)

4.3.2.2 PCDD/F-Homologenmuster während des Anfahrvorgangs im Rohgas

Während des Anfahrvorgangs waren sowohl im Verhältnis PCDF/PCDD als auch im Halogenierungsgrad eine Änderung zwischen der Aufheizphase und dem Zeitpunkt, ab welchem Müll als Brennstoff eingesetzt wurde, zu beobachten (Abbildung 4-25 a-b). Abbildung 4-25 a zeigt den Verlauf des PCDF/PCDD Verhältnisses während des gesamten Anfahrvorgangs im Rohgas. Unter normalen Verbrennungsbedingungen werden, mit einem Verhältnis von PCDF/PCDD von ca. 7, mehr PCDF als PCDD gebildet. Während des gesamten Anfahrvorgangs sank das Verhältnis auf Werte zwischen 1-2, und blieb auch nach Aufgabe des ersten Abfalls für wenigstens 22 Stunden auf diesem niedrigen Niveau. 7 Wochen nach dem Anfahrprozess konnten für das PCDF/PCDD Verhältnis wieder Werte von ca. 7 beobachtet werden. Dieser Zeitraum entspricht in etwa dem Zeitraum der benötigt wird, bis sich in den Kesselsegmenten wieder ein „normales Niveau“ an Ablagerungen gebildet hat.

Der Halogenierungsgrad der PCDF (Cl1-Cl8) während der Aufheizphase war deutlich niedriger als während des normalem Anlagenbetriebes (Abbildung 4-25 b). So war auch zum Beispiel eine Verlagerung im Homologenmuster hin zu den niedriger chlorierten Homologen zu beobachten. Nach der ersten Abfallaufgabe erreichte der Halogenierungsgrad schnell wieder Werte wie sie unter normalem Anlagenbetrieb zu finden sind. Zur gleichen Zeit stieg auch die HCl Konzentration um einen Faktor von 50 an. Es ist bekannt, dass der Gesamtchlorgehalt des Rohgases einen Einfluss auf das Homologenprofil der PCDD/F nimmt [166], [179], [180]. Obgleich die PCDD nicht die anfängliche Abnahme des Halogenierungsgrades zeigten, war doch die Änderung zwischen der Aufheizphase und der ersten Müllaufgabe vergleichbar mit dem der PCDF. Sowohl die Änderung im Verhältnis PCDF/PCDD, als auch die Änderung der Homologenprofile bedingte auch eine Änderung im Verhältnis (PCDD+PCDF)/I-TEQ, welches eine Messgröße für die relative Toxizität darstellt.

Während der Aufheizphase, bei welcher die niedriger chlorierten Spezies das Homologenprofil bestimmten, war auch das Verhältnis (PCDD+PCDF)/I-TEQ signifikant höher

als unter normalen Anlagenbedingungen, was auf eine niedrigere relative Toxizität in der betreffenden Phase des Anfahrvorgangs hinweist (Abbildung 4-25 c). Nach der ersten Abfallaufgabe fielen die Werte wieder ab, blieben aber im Vergleich zum normalen Anlagenbetrieb noch deutlich erhöht.

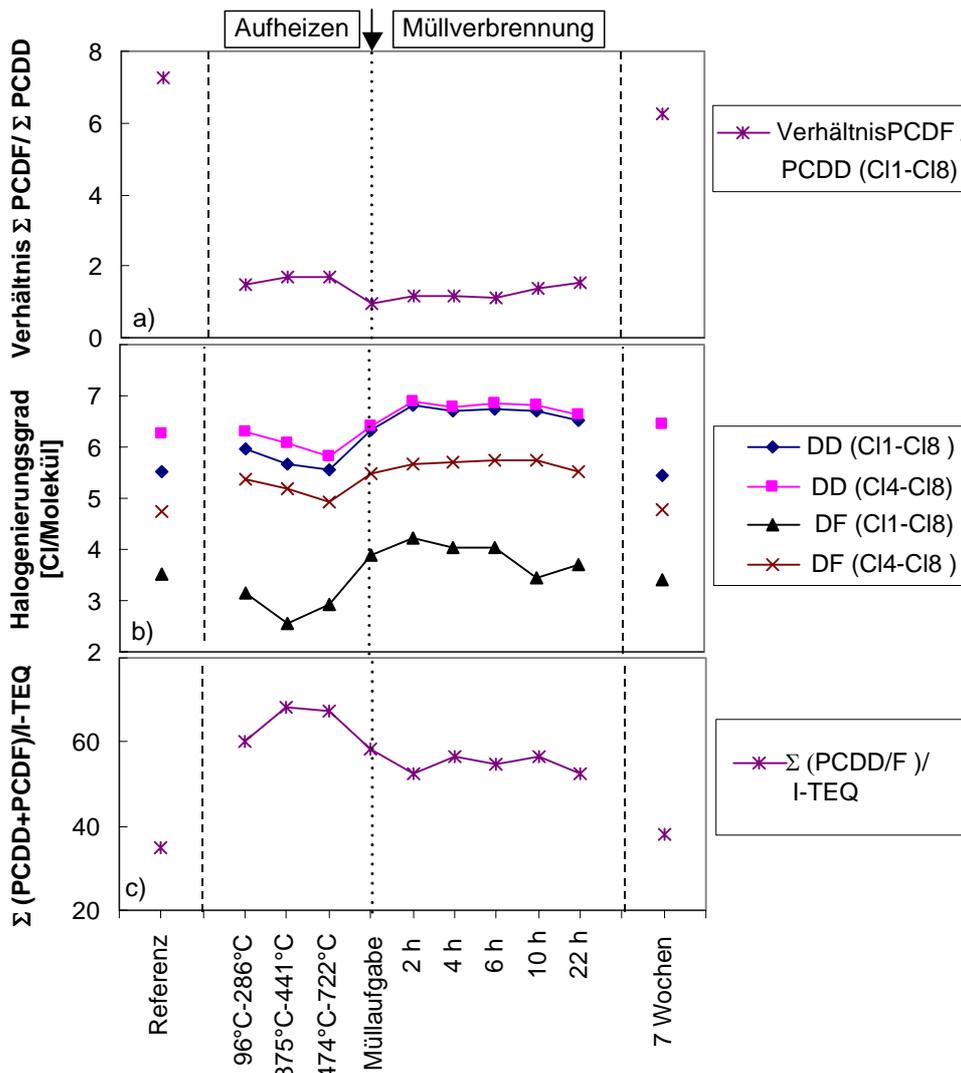


Abbildung 4-25 a-c: Signifikante Unterschiede zwischen den einzelnen Phasen des Anfahrvorgangs im Rohgas

In Abbildung 4-26 a-j sind die Änderungen im Homologenprofil während des Anfahrvorgangs im Detail dargestellt. Während im normalen Anlagenbetrieb die C13- und C14-Dibenzofurane die bedeutendsten Homologen darstellten, wurden während der Aufheizphase im Ölbrennerbetrieb bevorzugt die PCDD gebildet. Diese Beobachtung lässt sich durch zwei mögliche Gründe erklären. Erstens durch das Temperaturbildungs-

ter der PCDD/F. Von Blumenstock et al. wird von einer bevorzugten Bildung der PCDD in einem Temperaturbildungsfenster von $<450^{\circ}\text{C}$ berichtet [18]. Der zweite Erklärungsansatz ist, dass während der Aufheizphase hohe Konzentrationen an PIC detektiert wurden, inklusive hoher Konzentrationen an PCPh. Die PCDD-Bildung verläuft bevorzugt über Vorläufermoleküle wie die PCPh [18], [181], [182], [41], [183], [79], [53], [50].

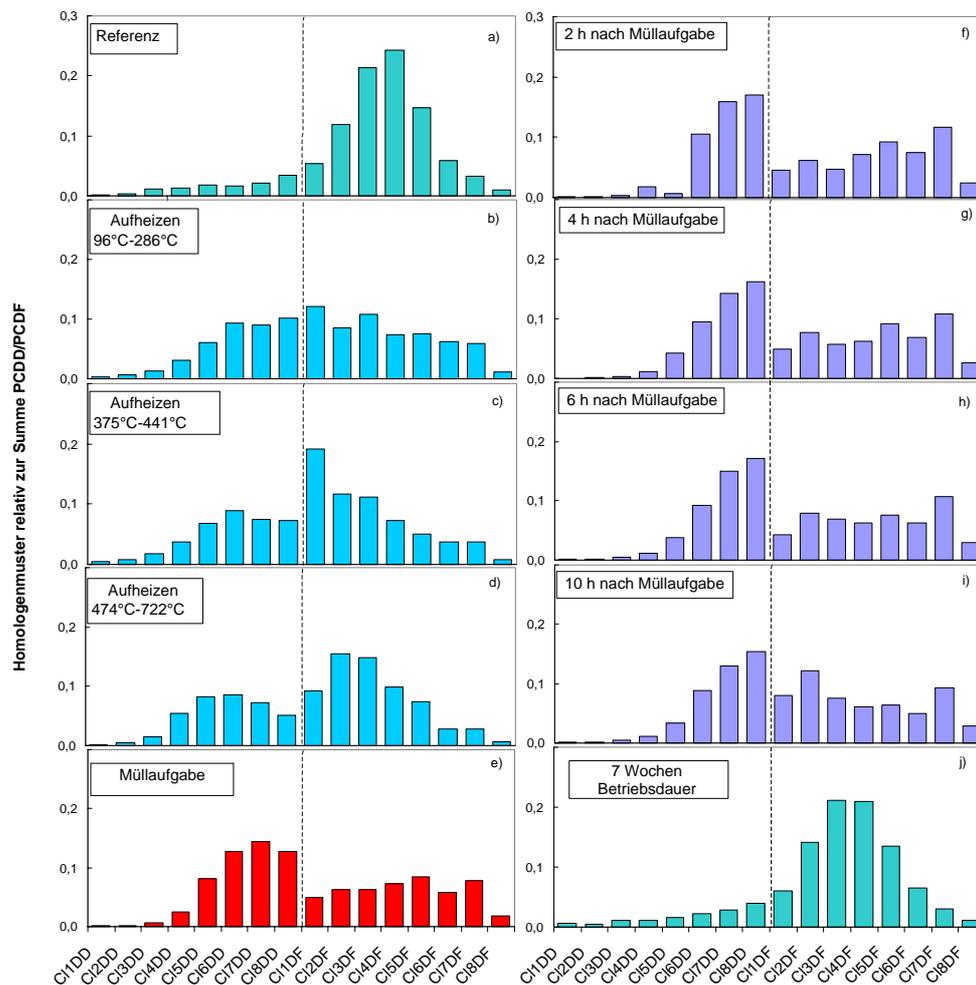


Abbildung 4-26 a-j: PCDD/F Homologenprofile während des Anfahrvorgangs im Rohgas

Die Verschiebung des Chlorierungsgrades während der Aufheizphase ist bedingt durch eine Verlagerung der höher chlorierten PCDD (C17 und C18) hin zu den tri- bis hexachlorierten Homologen. Entsprechend wurde eine Verschiebung der C13-C15 Dibenzofurane hin zu C11-C13 Dibenzofuranen beobachtet (Abbildung 4-26 a-c). Die vermehrte Bildung der niedriger chlorierten Spezies während der Aufheizphase mit Ölbrennerbetrieb, lässt sich durch die geringe Verfügbarkeit an Chlor erklären. Daher

ist es auch nicht überraschend, dass nach Aufgabe von Abfall (plötzlich ausreichendes Chlorangebot) das Homologenprofil teilweise hin zu den höher chlorierten Homologen verlagert wird. Von Blumenstock et al. wird von einer ähnlichen Verlagerung des Halogenierungsgrades während gestörter Verbrennungsbedingungen, zusammen mit einem hohen Verhältnis der PIC zur Chlorkonzentration, berichtet [9].

Während der Halogenierungsgrad der PCDD/F kurz nach der ersten Müllaufgabe wieder Werte wie unter Normalbedingungen annahm, blieb das Homologenprofil jedoch über einen längeren Zeitraum verschieden von dem unter normalen Betriebsbedingungen. Sowohl die Verteilung der Homologengruppen, als auch die Bildung der PCDD blieb über einen längeren Zeitraum deutlich erhöht, was sich auch in einem niedrigen Verhältnis der PCDF/PCDD ausdrückte.

Ein niedriges PCDF/PCDD Verhältnis ist möglicherweise als Indikator dafür anzusehen, dass der Bildungsweg durch Kondensation organischer Vorläuferverbindungen, welcher nur zur Bildung von PCDD führt, eine wichtigere Rolle spielt als die de-novo Bildung aus partikulärem Kohlenstoff [184]. Dieser Erklärungsansatz steht im Einklang mit den hohen Konzentrationen an PCPh, die bei der ersten Abfallaufgabe detektiert wurden. Ähnliche Beobachtungen wurden auch von Wilken et al. an einer Sondermüllverbrennungsanlage gemacht [21]. Eine mögliche Ursache für die erhöhten Konzentrationen an Chlorphenolen während und nach dem Anfahrvorgang mag die Tatsache sein, dass die Oberflächentemperaturen im Feuerraum und im Kessel niedriger sind als bei normalem Anlagenbetrieb. Die Ausbildung einer gleichmäßigen wärmeisolierenden Ablagerungsschicht auf den Kesselwänden kann, wie aus Temperaturmessungen des Anlagenbetreibers innerhalb des Kessels zu entnehmen ist, bis zu mehreren Wochen dauern. Solange die Wandtemperaturen niedrig sind, kann der Kontakt mit den Verbrennungsgasen zu einem Quencheffekt der ablaufenden Reaktionen führen, so dass die Rauchgase eine höhere Fracht an verbleibendem organischen Kohlenstoff mit sich führen. Die enge Beziehung zwischen der PCDD Bildung und der Konzentration der PCPh nach der Müllaufgabe legen die Bedeutung der PCDD Bildung aus Vorläuferverbindungen nahe.

Um detailliertere Informationen über mögliche Bildungswege zu erhalten, wurden die Kongenerenmuster der PCDD/F analysiert.

4.3.2.3 Tetrachlordibenzodioxin- und Tetrachlordibenzofuranmuster während des Anfahrvorgangs

Entsprechend der Musteranalyse von Swerev und Ballschmiter von Tetrachlordibenzodioxin (Cl₄DD) im Rohgas von Müllverbrennungsanlagen und den dazu korrespondierenden Flugascheproben, wurden die Hauptunterschiede in drei Kongeneren gefunden. Diese sind 1,3,6,8-Cl₄DD (D42), 1,3,7,9-Cl₄DD (D45) und 1,3,7,8-Cl₄DD (D44) [181]. Während die Homologenprofile von an zwei aufeinanderfolgenden Tagen genommenen Proben der gleichen Müllverbrennungsanlage nahezu identisch waren, beobachteten die Autoren jedoch völlig verschiedene Cl₄DD Kongenerenmuster. Es konnten zwei verschiedene Typen von Mustern extrahiert werden, die den Mustern die aus der Pyrolyse von 2,3-substituierten Chlorphenolen oder der Pyrolyse von in 2,6 Position substituierten Phenolen sehr ähnlich waren.

Über die Pyrolyse von Chlorphenolen und der daraus resultierenden Verteilung der Cl₄DD Kongenere herrscht in der Literatur Einigkeit [181], [182], [41], [183], [185]. In einigen Studien wird versucht die Cl₄DD Kongenerenverteilung als Produkt der Interaktion zwischen Bildungs- und Zersetzungsprozessen unter thermodynamischen und kinetischen Aspekten zu erklären [183], [186]. Wehrmeier et al. identifizierten die in 2,3,7,8-Stellung chloresubstituierten PCDD Kongenere als die thermodynamisch stabilsten Verbindungen. Auf der anderen Seite ergaben Berechnungen der HOMO-LUMO Energien, dass diese Kongenere eine größere Reaktivität als andere aufweisen. Mit dem Ansatz einer qualitativen Korrelation der molekülspezifischen Eigenschaften einzelner PCDD Kongenere, lässt sich das PCDD Grundmuster einer komplexen MVA Gasprobe erklären [183].

Sowohl der Anfahrvorgang, als auch kurzfristig gestörte Verbrennungsbedingungen führen zu Memory-Effekten [20], [172], [18]. Blumenstock berichtet von einer Verlagerung der Muster hin zu den niedriger chlorierten Homologen während gestörter Verbrennungsbedingungen, angezeigt durch CO-Spitzen Emissionen [18]. Aufgrund der Verlagerung der Homologenmuster, die sowohl beim Anfahrvorgang als auch bei gestörten Verbrennungsbedingungen beobachtet wurden, erfolgte in dieser Arbeit ein Vergleich des Musters der Gasprobe nach der Müllaufgabe und des Musters einer Gasprobe die während einer CO Spitze an einer anderen MVA genommen wurde. Diesen beiden Proben wurde das Muster einer Gasprobe die unter normalen (stabilen) Verbrennungsbedingungen genommen wurde, gegenübergestellt.

Ein Vergleich der Homologenprofile der drei Proben von den drei unterschiedlichen Betriebsbedingungen liefert ganz unterschiedliche Bilder. Während bei dem Anfahrvorgang das PCDF/PCDD Verhältnis < 1 ist, ist das Verhältnis sowohl bei der CO-Spitze als auch unter Normalbedingungen zwischen 6 und 7. Das entspricht in etwa, abhängig von der untersuchten Anlage, dem typischen PCDF/PCDD Verhältnis, welches unter Normalbedingungen gefunden wird. Offensichtlich hat eine kurzzeitige CO-Spitze keinen signifikanten Einfluss auf die Homologenprofile. Dennoch unterscheidet sich das Homologenprofil der CO-Spitze von dem Profil während normaler Verbrennungsbedingungen in den tetra- und penta-chlorierten Furanen. Während bei der CO-Spitze die penta-Furane überwiegen, dominieren unter Normalbedingungen die tetra-Furane (siehe Abbildung 4-27). Dieses Ergebnis ist allerdings vor dem Hintergrund zu betrachten, dass die Homologenmuster von verschiedenen CO Experimenten unterschiedlicher Stärke und auf unterschiedliche Weise herbeigeführt, ebenfalls kein einheitliches Homologenmuster zeigen.

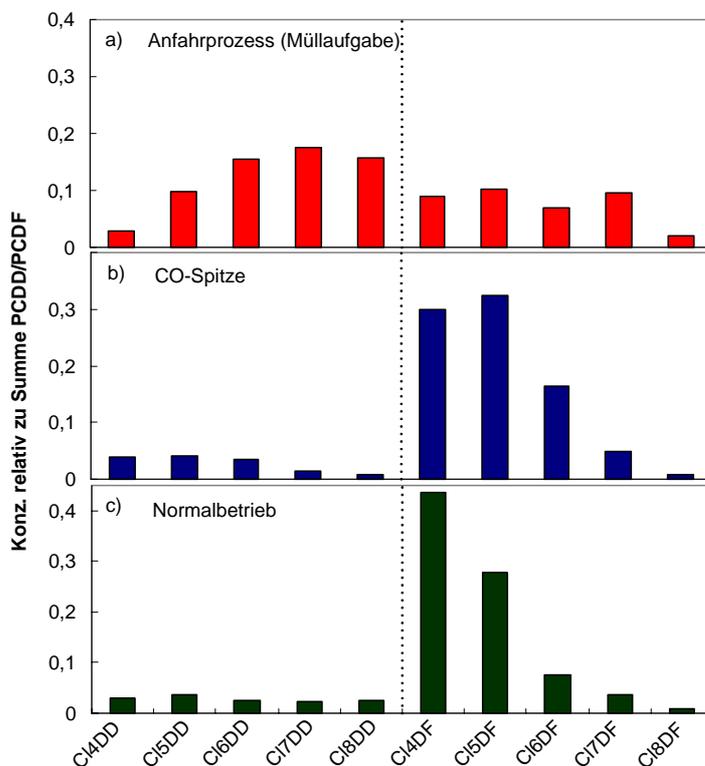


Abbildung 4-27: Homologenprofile der PCDD/F (C14-C18) während des Anfahrvorgangs, einer CO Spitze und während normaler Betriebsbedingungen

Abbildung 4-28 a-c zeigt die Cl4DD Muster im Rohgas während der ersten Abfallaufgabe, während einer CO Spitze und während normaler Verbrennungsbedingungen. Das Cl4DD Isomerenmuster der Probe während der ersten Abfallaufgabe zeigt ein sehr ähnliches Muster wie die Probe während der CO Spitze, obwohl die Proben an zwei ganz unterschiedlichen Anlagen genommen wurden. Die Muster, die während transientser Verbrennungsbedingungen gefunden wurden, stehen im Kontrast zu dem Muster während normaler Verbrennungsbedingungen. In beiden Proben aus transienten Verbrennungsbedingungen bestimmten das 1,3,6,8-Cl4DD und das 1,3,7,9-Cl4DD das Isomerenprofil, wohingegen unter normalen Verbrennungsbedingungen das 1,3,7,8-Cl4DD (koeluiert mit 1,2,4,8- und 1,2,4,9-Cl4DD) das Profil beherrscht. Diese Ergebnis steht im Einklang mit thermodynamischen Kalkulationen eines Molekül Rechenprogramms. Unsworth und Dorans zeigten in ihren Cl4DD Profilen, berechnet für 600 K mit einem Molekül Orbital Programm (MOPAC), dass das 1,3,7,8-Cl4DD das Muster dominierende Isomer darstellt [187].

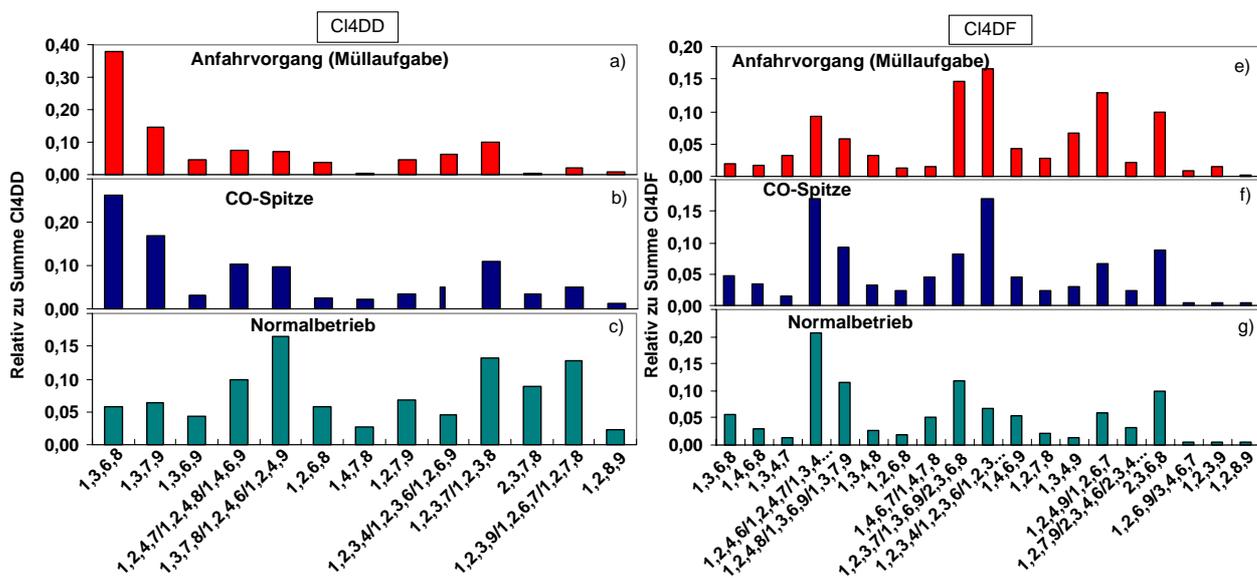


Abbildung 4-28 a-f: Isomerenmuster von Tetrachlordibenzodioxin und Tetrachlordibenzofuran im Rohgas während eines Anfahrvorgangs, während gestörter Verbrennungsbedingungen und unter normalen Betriebsbedingungen

Die Auswertung von Daten von Blumenstock aus Experimenten mit gestörten Verbrennungsbedingungen an einer MVA zeigten eine Dominanz der 1,3,6,8- und 1,3,7,9-Cl4DD während CO Spitzen und ein Vorherrschen von 1,3,7,8-Cl4DD bei normalen Verbrennungsbedingungen [18].

Die Muster die unter transienten Verbrennungsbedingungen erhalten wurden, lassen sich mit dem sogenannten 2,6 Muster, welches aus der Kondensation von in 2,6 Position substituierten Chlorphenolen entsteht, in Beziehung setzen. In diesem Muster sind 1,3,6,8- und 1,3,7,9-Cl₄DD die das Muster dominierenden Isomere. Die Kondensation von Chlorphenolen mit Chlor in 2,3 Positionen führt zum sogenannten 2,3 Muster, in welchem das 1,3,7,8-Cl₄DD vorherrschend ist [181], [41].

Das 2,3 Muster wird als das Muster, welches aus den thermodynamisch stabilsten Komponenten entsteht, erachtet.

Die Änderungen im entsprechenden Cl₄DF Muster sind komplexer und schwieriger zu interpretieren. Jedoch sind auch hier Änderungen im Muster zwischen den einzelnen Betriebszuständen, wie Anfahrvorgang und CO Spitze einerseits und normaler Betriebszustand andererseits, zu beobachten. Die Analyse der Cl₄DF ist wegen der Koelutionen vieler Isomere erschwert. Die vollständige Interpretation der Daten und Betrachtung aller PCDD/F Isomere bezüglich möglicher Bildungsmechanismen wird in Kapitel 5 gegeben.

4.3.2.4 Muster von PIC im Rohgas

Während des Anfahrvorgangs waren nicht nur die Konzentrationen der untersuchten PIC verschieden zu normalen Betriebsbedingungen, sondern auch die Profile der einzelnen Substanzgruppen (PAK, PCBz und PCPh). Die Profile der untersuchten PIC sind in Abbildung 4-29 a-b und Abbildung 4-30 dargestellt.

Am Anfang der Aufheizphase zeigte das PCBz Profil viel weniger Cl₃-Bz, aber dafür mehr Cl₆-Bz als in den Referenzproben. Mit dem Ansteigen der Feuerraumtemperatur kehrte sich das Verhältnis der beiden Homologengruppen um. Eine erneute Verlagerung des Chlorierungsgrades hin zu den Cl₆-Bz erfolgte bei der Müllaufgabe. Nach der Müllaufgabe näherte sich das PCBz Profil schrittweise dem Profil welches unter normalen Betriebsbedingungen beobachtet wurde an (Abbildung 4-29 a).

Bei der Änderung des PCPh Profils kann man ein genau gegensätzliches Verhalten beobachten. Während bei niedrigen Temperaturen die niedrig chlorierten Phenole (Cl₁₁-Cl₂-Ph) das Muster beherrschten, war am Endes der Aufheizphase der relative Gehalt der Cl₁₄- und Cl₁₅-Ph höher. Untersuchungen von Gass et al. während eines Anfahrvorgangs

ergaben hohe PCPh-Konzentrationen mit einem überwiegenden Anteil an Dichlorphenolen während der Aufheizphase [148]. Bei Abfallaufgabe änderte sich das PCPh-Profil signifikant, hin zu einem Profil mit erheblich mehr Cl1- und Cl2-PCPh als unter normalen Betriebsbedingungen (Abbildung 4-29 b). Ähnlich dem PCBz-Profil änderte sich auch das PCPh-Profil nach der Abfallaufgabe schrittweise, bis es dem unter normalen Betriebsbedingungen beobachteten entsprach.

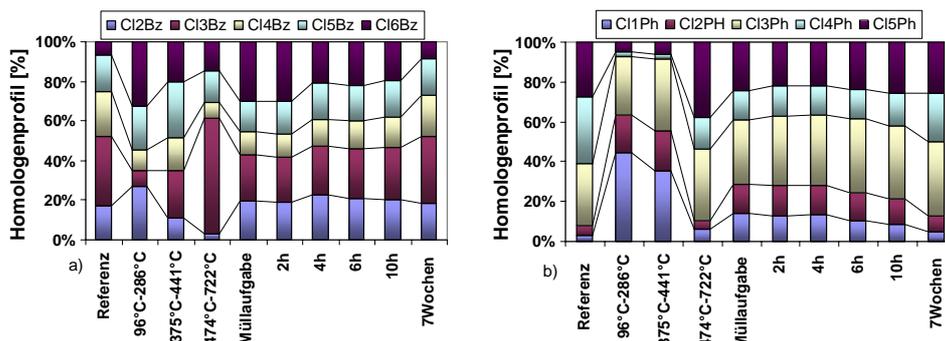


Abbildung 4-29 a-b: PCBz und PCPh Homologenprofile im Rohgas während eines Anfahrvorgangs

Möglicherweise wurde die Änderung des PCBz Profils hin zu höher chlorierten Spezies nach der Abfallaufgabe durch die plötzliche Präsenz des Chlors im Abfall bedingt. Das Verhalten der PCPh lässt sich mit diesem Ansatz jedoch nicht erklären. Für beide Substanzgruppen ist bekannt, dass bei hohen Gesamtkonzentrationen die niedrig chlorierten Homologen das Profil bestimmen.

Ein signifikanter Unterschied zwischen PCBz, PCPh und PCDD/F Homologen-Profilen besteht darin, dass die Profile der PCDD/F über einen längeren Zeitraum ein Memory-Verhalten zeigen, als die der PCBz und PCPh.

Das Muster der PAK während des Anfahrvorgangs ist in Abbildung 4-30 dargestellt. Während der Aufheizphase bestimmte Phenanthren das Muster und insgesamt wurde ein sehr unterschiedliches Muster zu dem unter normalen Verbrennungsbedingungen beobachteten gefunden. Nach der ersten Abfallaufgabe änderte sich das Muster und PAK mit mehr als drei Ringen bestimmten das Muster über mehrere Stunden. Abbildung 4-31 zeigt die Änderung des PAK-Musters im Detail. In Abbildung 4-31 a sind die PAK mit Massen <200 amu und in Abbildung 4-31 b die PAK mit mehr als drei Ringen (Massen >200 amu) dargestellt. Die Konzentrationserhöhung der PAK mit mehr als drei Ringen war zeitgleich mit den erhöhten PCDD/F-Konzentrationen zu beobach-

ten. Dieses Ergebnis ist konsistent mit Beobachtungen die während Memory-Phasen nach transienten Verbrennungsbedingungen gemacht wurden [9].

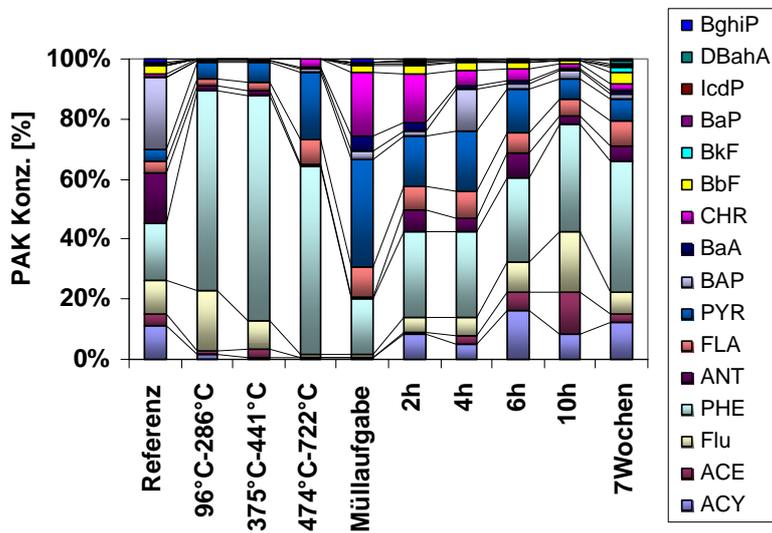


Abbildung 4-30: PAK Muster während im Rohgas während des Anfahrvorgangs

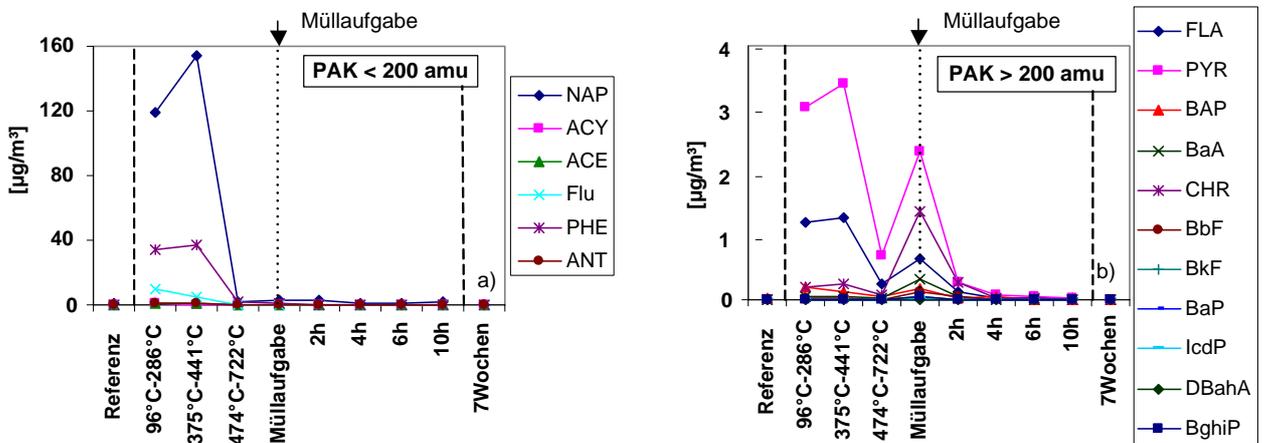


Abbildung 4-31 a-b: PAK Konzentrationen im Rohgas während des Anfahrprozesses

4.3.2.5 PCDD/F und PIC in Elektrofilterstaub und Kesselasche

Im folgenden Abschnitt wird der Einfluss des Abfahrens und der Anfahrbedingungen auf die PCDD/F in Kesselasche (KA) und Elektrofilterstaub (FA) beschrieben. In der Kesselasche wurden nur die Konzentrationen der PCDD/F analysiert. Zusätzlich zu den

PCDD/F-Konzentrationen wurden in der Elektrofilterasche die Konzentrationen der PCBz, PAK und von einigen Proben die PCPh analysiert.

Während des Anfahrens wurden Proben vom Elektrofilterstaub und von der Kesselasche simultan zu den Gasproben genommen. Nach der Müllaufgabe waren die Konzentrationen der PCDD/F, sowohl in der Elektrofilterasche als auch im Rohgas um etwa eine Größenordnung erhöht, und blieben erhöht für wenigstens sechs Stunden (Tabelle 4-10). Da die PCDD/F-Konzentrationen in der Kesselasche, je nach dem welches Kesselsegment während der Probenahme geklopft wird, stark variieren, konnte kein signifikanter Einfluss des Anfahrvorgangs auf die PCDD/F-Konzentration in der Kesselasche festgestellt werden. In Tabelle 4-11 sind die Ergebnisse der PCDD/F, PAK, PCBz und PCPh Konzentrationen der Aschen zusammengefasst.

Tabelle 4-11: PCDD/F, PAK, PCBz und PCPh im Elektrofilterstaub und in der Kesselasche während des Anfahrvorgangs

Anfahrvorgang	FA				KA
	PCDD/PCDF	PAK > 200 amu	PCBz (Cl2-Cl6)	PCPh(Cl1-Cl5)	PCDD/PCDF
Probe #	[ng I-TEQ/kg]	[µg/kg]	[µg/kg]	[µg/kg]	[ng I-TEQ/kg]
Normalbetrieb (Wert +/- Standardabw., n=5)	368 +/- 185	6,69 +/- 5,3 *	45,8 +/- 6,2 *	-	74 +/- 45
#1 Aufheizen 96°C-286°C	-	-	-	-	-
#2 Aufheizen 304°C-309°C	-	-	-	-	-
#3 Aufheizen 375°C-441°C	-	-	-	-	-
#4 Aufheizen 474°C-722°C	-	-	-	-	-
#5 Müllaufgabe	-	-	-	-	-
#6 2 h nach Müllaufgabe	2.700	22	519	-	96
#7 4 h nach Müllaufgabe	810	15	163	141	25
#8 6 h nach Müllaufgabe	1.400	10	159	-	33
#9 10 h nach Müllaufgabe	570	6	105	129	60
#10 22 h nach Müllaufgabe	710	5	67	-	41
#11 7 Wochen Betriebsdauer	550	2	44	44	93

*: n=3

Abbildung 4-32 zeigt die Konzentrationen der PCDD/F im Rohgas, in der Elektrofilterasche und in der Kesselasche während des gesamten Anfahrvorgangs relativ zum Durchschnitt aus 5 Referenzproben (horizontale Linie auf Höhe von 1).

Es konnte keine statistisch signifikante Änderung der PCDD/F-Konzentrationen in der Kesselasche während des Anfahrvorgangs festgestellt werden. Alle gemessenen PCDD/F-Konzentrationen in der Kesselasche befanden sich im Referenzbereich.

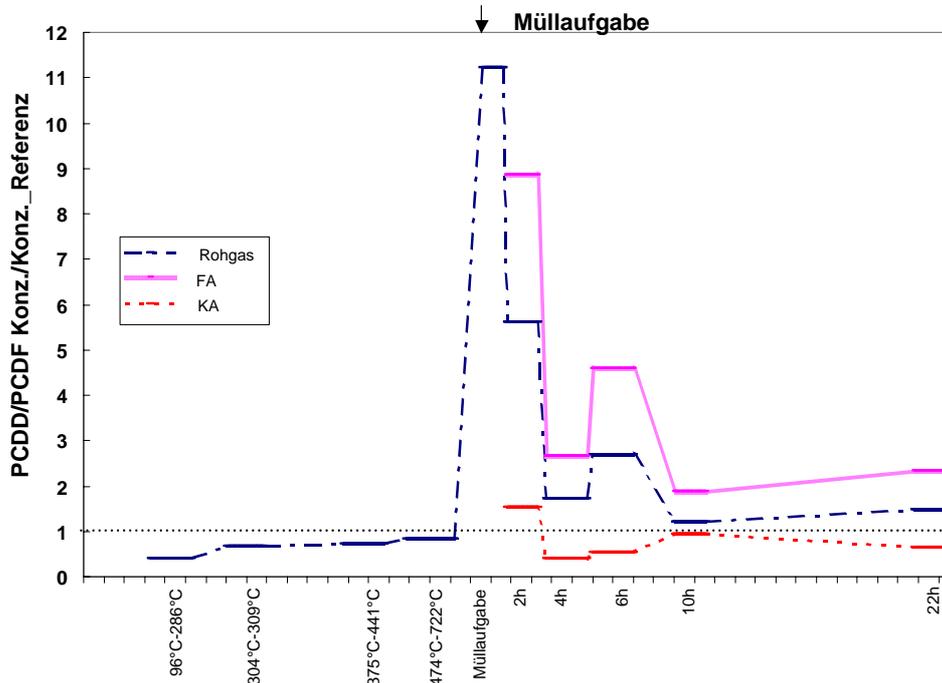


Abbildung 4-32: PCDD/F-Konzentrationen im Rohgas, FA und KA relativ zu Referenzproben (vor der Müllaufgabe keine Aschen erhältlich; PCDD/F-Konzentrationen als Mittelwert über Probenahmeperiode)

Die Summe der PCDD/F als I-TEQ, die PAK >200 amu und die Summe der PCBz (Cl2-Cl6) in der E-Filterasche nach dem Anfahrvorgang sind in Abbildung 4-33 zum Vergleich nebeneinander abgetragen. Man erkennt, dass auch die PAK >200 amu nach dem Anfahren gegenüber der Referenzprobe deutlich erhöht sind. Ein enger Zusammenhang scheint jedoch zwischen den PCDD/F als I-TEQ und der Summe der PCBz (Cl2-Cl6) zu bestehen. Aus der Gasphase ist eine Korrelation der PCBz mit den PCDD/F schon seit langem bekannt [25], [19]. Die Ergebnisse dieser Arbeit scheinen darauf hinzuweisen, dass die für die Gasphase bekannten Korrelationen auch auf die Elektrofilteraschen übertragbar sind. Dieses Ergebnis sollte jedoch durch weitere Untersuchungen validiert werden.

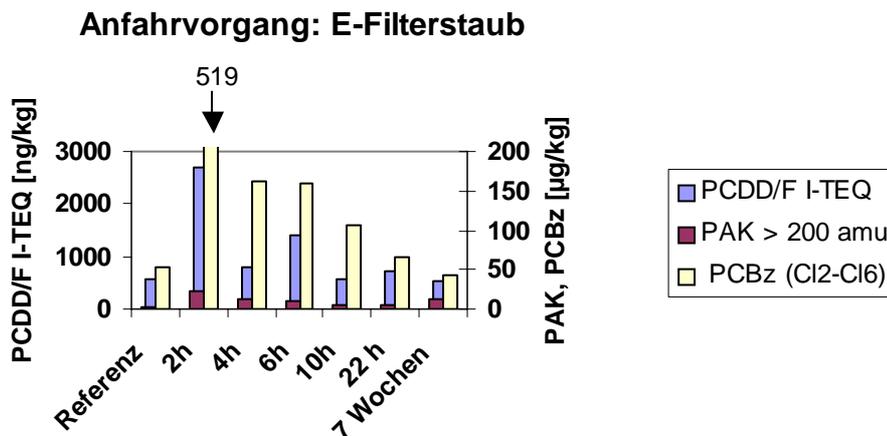


Abbildung 4-33: PCDD/F I-TEQ, PAK>200 amu und PCBz (Cl2-Cl6) nach dem Anfahrvorgang in der Elektrofilterasche

4.3.2.6 Homologenprofile der PCDD/F in der Elektrofilterasche

Da während der Aufheizphase keine Elektrofilterasche anfällt, können nur die Muster der Proben ab der Müllaufgabe mit den Rohgasprofilen verglichen werden. Abbildung 4-34 a-f zeigt die PCDD/F Homologenprofile der Elektrofilterascheproben, die simultan zu den Rohgasproben genommen wurden.

Im Gegensatz zu den Rohgasproben zeigten die PCDD Profile der Elektrofilteraschen, sowohl von den Referenzproben als auch von den Proben während des Anfahrvorgangs eine Dominanz der Cl7- und Cl8-DD. Im PCDD Muster der Elektrofilterasche konnten nur geringfügige Änderungen während des Anfahrens festgestellt werden, während die PCDF Profile eine ähnliche Verschiebung hin zu Cl7- und Cl8-DF zeigten wie die Profile der Rohgasproben.

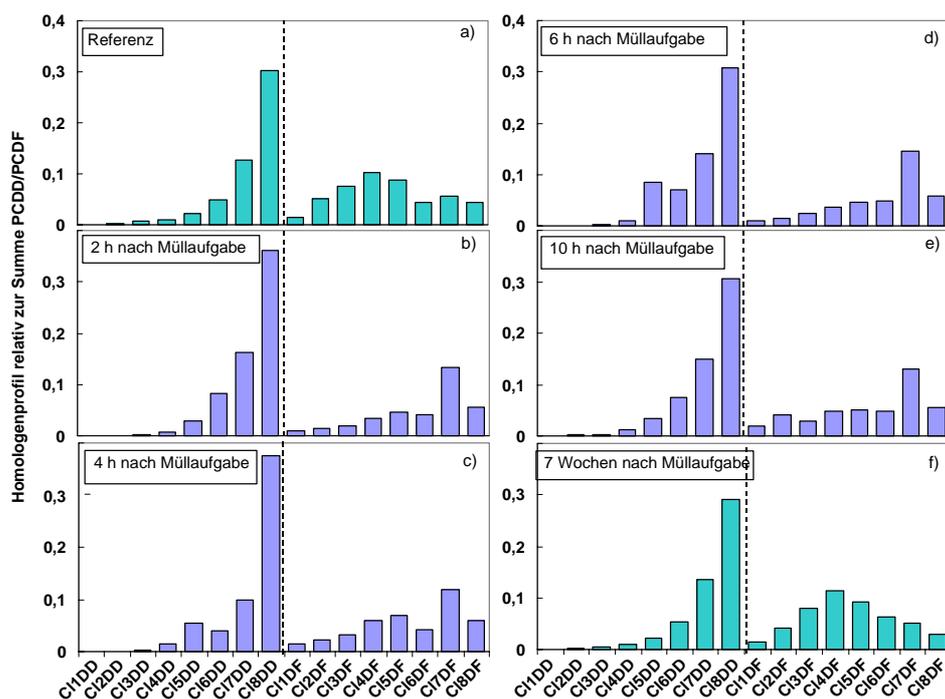


Abbildung 4-34 a-f: PCDD/F Homologenprofile in der Elektrofilterasche während des Anfahrvorgangs

Das Verhältnis PCDF/PCDD nahm geringfügig ab und blieb leicht erniedrigt für wenigstens einen Tag. Die Änderungen des PCDF/PCDD-Verhältnisses in der Elektrofilterasche ist dem im Rohgas ähnlich. Jedoch ist das PCDF/PCDD-Verhältnis in der Elektrofilterasche, auch unter normalen Betriebsbedingungen, viel niedriger als das in der Gasphase beobachtete.

Die Unterschiede zwischen den Homologenprofilen in der Gasphase und in den Elektrofilterascheproben deuten ganz deutlich auf eine mangelnde Gleichgewichtseinstellung zwischen der Gasphase und der Partikelphase im Rohgasaerosol hin.

4.3.2.7 PIC Profile in der Elektrofilterasche

Abbildung 4-35 a-b zeigt die Profile der PCBz Homologen (Abbildung 4-35 a) und der PAK Muster (Abbildung 4-35 b).

Im Gegensatz zu den PCBz Profilen der Referenzproben, war das Profil während des Anfahrens von den höher chlorierten PCBz dominiert (Abbildung 4-35 a). Diese Beobachtung ist konsistent mit den Ergebnissen aus der Gasphase (vergleiche Abbildung 4-

29). Ca. 22 Stunden nach der ersten Abfallaufgabe war ein langsamer Wechsel des Profils hin zu dem der Referenzproben zu beobachten.

Ein ähnliches Verhalten bezüglich der Änderung des Musters nach der Abfallaufgabe ist für die PAK in Abbildung 4-36 b zu sehen.

Verglichen zu normalen Verbrennungsbedingungen stieg die Gesamtkonzentration der PAK in der Elektrofilterasche nach der Müllaufgabe an. Abbildung 4-36 a-b zeigt, dass das Maximum der PAK > 200 amu früher erreicht wird als das Maximum der PAK < 200 amu.

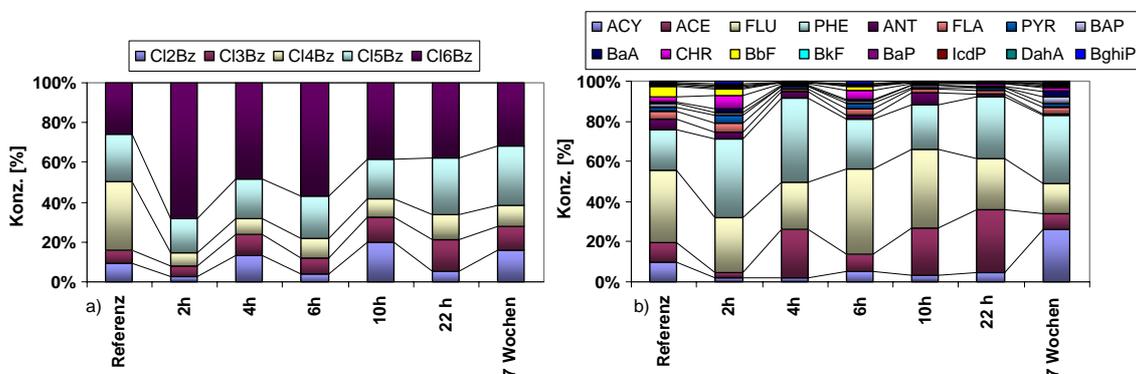


Abbildung 4-35 a-b: PCBz Profile und PAK Muster in der Elektrofilterasche nach der Müllaufgabe

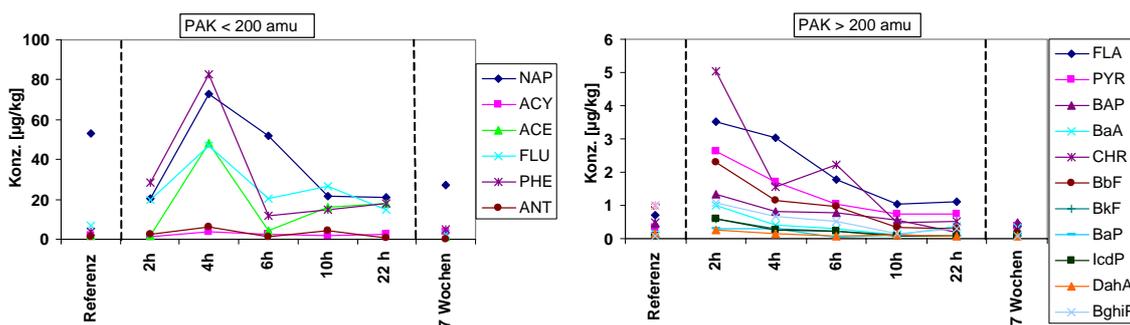


Abbildung 4-36 a-b: PAK Konzentrationen in der Elektrofilterasche nach der Müllaufgabe

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass Memory-Effekte nach einem Anfahrvorgang, als ein Fall von transienten Verbrennungsbedingungen, nicht nur die Konzentrationen und Profile der PCDD/F und anderer PIC im Rohgas, sondern auch die PCDD/F-Konzentrationen in den festen Reststoffen beeinflussen.

Gründliche Kesselreinigung und optimierte Verbrennungsbedingungen während eines Anfahrvorgangs führen zu einer Minimierung der PCDD/F-Bildung während Anfahrvorgängen. Jedoch sind weitere Untersuchungen notwendig, um den Zusammenhang unterschiedlicher Verbrennungsbedingungen zur PCDD/F-Bildung, sowohl im Rohgas als auch in den festen Reststoffen besser zu verstehen, um z.B. selektive Primärmaßnahmen zur Minderung der gesamten PCDD/F-Fracht aus großtechnischen Verbrennungsanlagen treffen zu können.

4.3.3 Anfahrvorgang aus dem heißen Anlagenzustand (Warmstart)

Ebenso wie nach Langzeitrevisionen wurden auch erhöhte PCDD/F-Frachten im Rauchgas beim Wiederauffahren nach störungsbedingten Kurzzeitstillständen (Warmstart) festgestellt [188]. Da diese Vorgänge aber vergleichsweise selten vorkommen und in der Regel nicht mit signifikanten Konzentrationserhöhungen der organischen Spurenschadstoffe einhergehen, wurde das Hauptaugenmerk der Untersuchungen auf Anfahrvorgänge nach Langzeitrevisionen (Kaltstart) gerichtet. Überdies sind Kurzzeitstillstände nicht planbar und daher messtechnisch nicht leicht zu erfassen.

An der von uns untersuchten Anlage musste die zum Kaltstart als Referenzlinie dienende Linie, zu einer Kurzzeitrevision über einen Zeitraum von 24 Stunden abgefahren werden. Im Gegensatz zum Anfahrvorgang nach einer Langzeitrevision ist der Anfahrvorgang aus dem warmen Anlagenzustand heraus, ein recht schneller Vorgang. Es ist kein langsames Aufheizen notwendig, und die nötige Betriebstemperatur wird binnen weniger Stunden mit Hilfe der Stützbrenner erreicht.

4.3.3.1 PCDD/F und PIC Konzentrationen im Rohgas nach Kurzzeitstillstand

Es wurden jeweils 5 und 7 Stunden nach der ersten Abfallaufgabe Rohgasproben (hinter E-Filter und externem Economizer) und korrespondierend dazu E-Filterasche- und Kesselascheproben genommen. In Tabelle 4-12 sind die Messergebnisse der Konzentrationen von PCDD/F I-TEQ, PCBz (Cl2-Cl6), PCPh (Cl1-Cl5) und die entsprechenden Mittelwerte aus 5 Referenzproben dieser Linie vor und nach dem

Kurzzeitstillstand wiedergegeben. Zusätzlich zu den Konzentrationen der PIC ist das Verhältnis PCDF/PCDD in Tabelle 4-12 mit aufgeführt.

Wenngleich auch die Summe der PCDD/F als I-TEQ nach dem Anfahren aus dem warmen Anlagenzustand heraus nur leicht erhöht waren, hat sich Verhältnis PCDF/PCDD wie beim Anfahrvorgang nach der Langzeitrevision signifikant hin zu den PCDD verschoben. Die Konzentrationen der PCBz und PCPh waren nach dem Warmstart um ca. den Faktor 2-5 höher als während normalem Anlagenbetrieb.

Tabelle 4-12: PCDD/F I-TEQ, PCBz (Cl2-Cl5) und PCPh (Cl1-Cl6) nach einem 24 stündigen Kurzzeitstillstand

Proben #	Rohgas nach E-Filter und Economizer			
	PCDD/F [ng I-TEQ/Nm ³]	PCBz (Cl2-Cl6] [ng/Nm ³]	PCPh (Cl1-Cl5] [ng/Nm ³]	PCDF/PCDD
Normalbetrieb (Wert +/-Stabw, n=5)	2,9 +/- 1,0	166 +/- 32	1399 +/- 312	9,4 +/-1,9
#1 5 h nach Müllaufg.	5,8	364	6518	1,95
#2 7 h nach Müllaufg.	4,4	399	5677	2,86

Abbildung 4-37 stellt die Konzentrationen der PCDD/F (I-TEQ), PCBz (Cl2-Cl6) und PCPh (Cl1-Cl5) als Vielfache zur Konzentration der Mittelwerte aus 5 Referenzproben dar.

Wie auch schon nach der ersten Müllaufgabe beim Anfahrvorgang nach der Langzeitrevision sind auch nach dem Anfahrvorgang aus dem heißen Anlagenzustand, insbesondere die Phenole, sehr stark erhöht (Faktor 4-5). Zusammen mit dem niedrigen Wert für das PCDF/PCDD Verhältnis liegt die Vermutung nahe, dass auch hier die Bildung aus Vorläuferverbindungen wie z.B. den polychlorierten Phenolen eine erhebliche Rolle spielen könnte.

Die Auswirkungen des Kurzzeitstillstandes scheinen nicht so nachhaltig zu sein, wie die des Anfahrvorgangs nach einer Langzeitrevision. Ein Erklärungsansatz für die unterschiedlichen Auswirkungen der beiden Anfahrvorgänge mag darin liegen, dass es beim Anfahren aus dem kalten Kessel zu Kondensationen von Precusoren durch das ganze System kommt und somit länger anhaltende Musterverschiebungen resultieren. Bei 4 Tage nach dem Kurzzeitstillstand genommenen Proben konnten keinerlei Abweichun-

gen mehr in den Konzentrationsverhältnissen der untersuchten Substanzgruppen von dem Niveau der Referenzproben festgestellt werden.

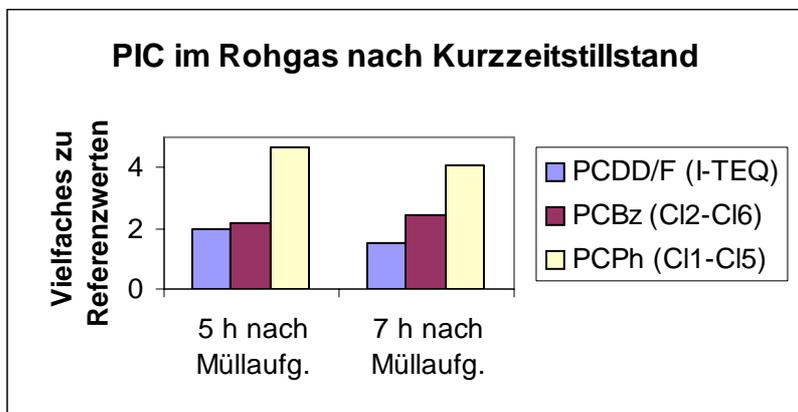


Abbildung 4-37: Konzentrationen von PCDD/F, PCBz (Cl2-Cl6) und PCPh (Cl1-Cl5) als Vielfache zum Mittelwert aus 5 Referenzproben

4.3.3.2 PCDD/F-Homologemuster im Rohgas nach Kurzzeitstillstand

Nachdem sich die Summenkonzentration der PCDD/F als I-TEQ nach dem Kurzzeitstillstand nur um ca. den Faktor 1,5-2 änderte, das Verhältnis PCDF/PCDD aber wie auch beim Anfahrvorgang aus dem kalten Anlagenzustand sich stark zugunsten der PCDD verschob, sind in Abbildung 4-38 Homologemuster von einer typischen Referenzprobe und die Proben 5 und 7 Stunden nach Anfahren einander gegenübergestellt.

Abbildung 4-38 zeigt das gegenüber der Referenzprobe, genauso wie beim Kaltstart, zu Gunsten der PCDD verschobene Verhältnis der PCDF/PCDD. Der Chlorierungsgrad der PCDD ist von den penta- zu den hepta-PCDD als dominierender Chlorierungsgrad hin verschoben, während bei den PCDF die Verhältnisse der Chlorierungsgrade sich nach dem Anfahren nicht wesentlich von denen unter Normalbedingungen unterscheiden.

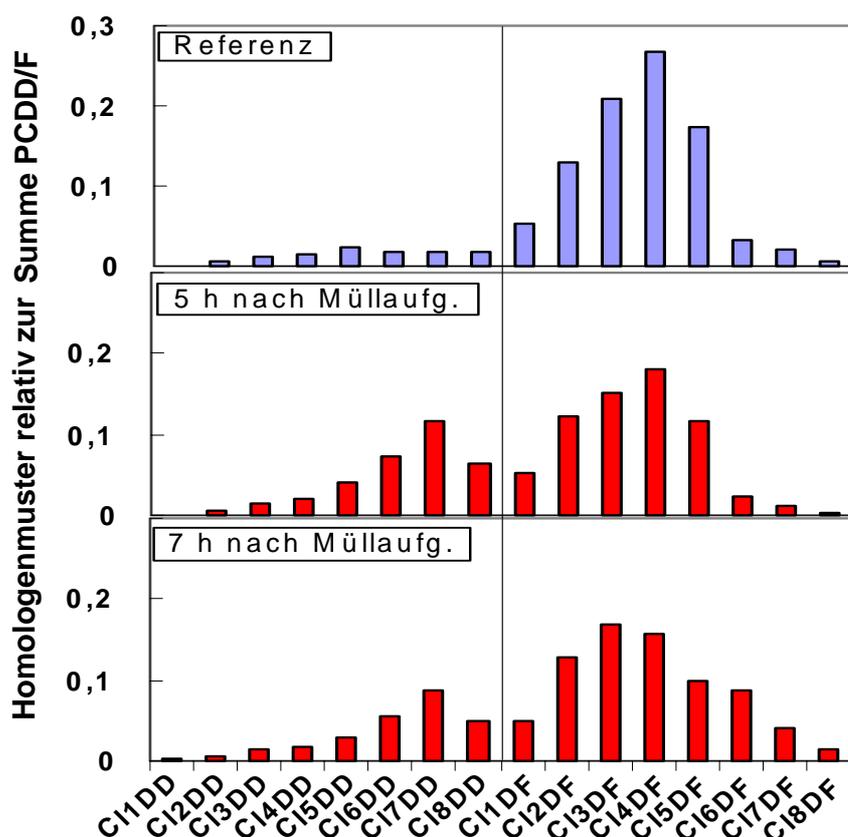


Abbildung 4-38: PCDD/F Homologenmuster im Rohgas (nach E-Filter und Economizer) nach Kurzzeitstillstand

Bezüglich der Elektrofilteraschen konnte nach dem Anfahrvorgang aus dem warmen Anlagenzustand keine Erhöhung der Summenkonzentration der PCDD/F als I-TEQ festgestellt werden. Trotzdem ergab die Musteranalyse der Homologensummen ein ähnliches Bild wie nach dem Anfahren aus dem kalten Anlagenzustand (siehe Abbildung 4-39). Auch hier konnte für die Furane, bei der Probe 5 h nach dem Anfahren, ein verstärktes Auftreten der heptachlorierten Furane festgestellt werden. Dieser Effekt war jedoch zwei Stunden später nicht mehr zu erkennen. Offensichtlich sind die Auswirkungen des Anfahrvorgangs nach einer Kurzzeitrevision weniger nachhaltig als die Effekte nach dem Anfahren aus dem kalten Anlagenzustand. Eine mögliche Ursache mag, wie bereits erwähnt, die Kondensation an kälteren Stellen im noch nicht thermisch stabilen Kessel sein oder vermehrte Rußbildung mit gleichzeitig hohen Konzentrationen an CO bei noch nicht optimalen Verbrennungsbedingungen.

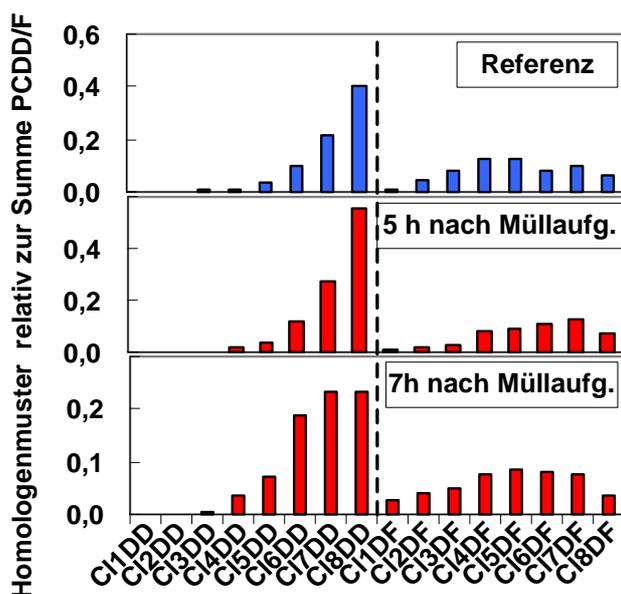


Abbildung 4-39: PCDD/F Homologenmuster in der Filterasche nach Kurzzeitstillstand

4.3.3.3 Zusammenfassung

Der Anfahrvorgang sowohl aus dem kalten Betriebszustand (nach Langzeitrevision) als auch aus dem warmen Betriebszustand (nach Kurzzeitrevision) geht mit teils beträchtlichen Erhöhungen an organischen Schadstoffen einher. Die Erhöhungen der Schadstoffkonzentrationen beschränken sich nicht nur auf die Gasphase, sondern dehnen sich auch auf die festen Reststoffe, im untersuchten Fall die Elektrofilterasche, aus.

Je nach Anfahrbedingungen kann die Gesamtschadstofffracht durch Primärmaßnahmen (Optimierung des Anfahrvorgangs) beschränkt werden. Dennoch sind die Konzentrationen der untersuchten Schadstoffe nach einer Langzeitrevision über einen Zeitraum von mindestens 2 Tagen um ein Vielfaches der Konzentrationen während normaler Betriebsbedingungen erhöht.

Bezüglich der PCDD/F-Fracht in der Elektrofilterasche lässt sich aus unseren Untersuchungen schließen, dass Elektrofilteraschen nach Anfahrvorgängen, als Sekundärmaßnahme, für einen längeren Zeitraum selektiert werden sollten und z.B. durch Rückführung in den Feuerraum nachbehandelt werden sollten. Dies gilt zumindest für Elektrofilteraschen nach Langzeitrevisionen.

Erhöhte PCDD/F-Konzentrationen im Rohgas müssen allerdings nicht zwangsläufig zu Überschreitungen der gesetzmäßig festgelegten Reingasemissionen führen. Die Absorp-

tionsschritte in der Rauchgasreinigung sind in der Regel ausreichend genug selbst hohe Spitzen in den Rohgaskonzentrationen zu bewältigen.

Um gezieltere Primärmaßnahmen treffen zu können, so dass es bei solchen Vorgängen auch zu weniger belasteten Rauchgasreinigungsrückständen kommt, ist ein tieferes Verständnis der bei bestimmten Betriebszuständen ablaufenden Schadstoffbildungsmechanismen unerlässlich.

4.4 Leitparameter für die PCDD/F-Bildung

Eine Vielzahl wissenschaftlicher Arbeiten beschäftigt sich mit dem Thema geeignete Leitparameter zur schnellen und einfachen Abschätzung der PCDD/F-Konzentrationen zu finden.

In der vorliegenden Arbeit wurden zunächst um allgemeingültige Leitparameter aufzudecken die erhaltenen Datensätze einer linearen Regressionsanalyse unterzogen. Als Berechnungsgrundlage für die lineare Regressionsanalyse dient die Kleinst-Quadrat-Schätzung. Das bedeutet, dass eine lineare Funktion derart in eine Punktwolke gelegt wird, dass die quadrierten Abstände der Beobachtungen von der Funktion minimal werden. Zunächst wurden die Korrelationskoeffizienten nach Pearson für die möglichen Leitverbindungen berechnet. Von den einzelnen Stoffgruppen wurden sowohl die Summenkonzentrationen als auch die Summen der Isomere eines Halogenierungsgrades sowie der einzelnen Isomere in die Berechnung mit einbezogen. Um ganz allgemeingültige Leitbeziehungen zu evaluieren wurden zunächst Anlagen und Brennstoff übergreifend der komplette Datensatz einer linearen Regressionsanalyse unterzogen. Zur Aufdeckung statistischer Zusammenhänge der untersuchten Substanzklassen in Abhängigkeit von unterschiedlichen Betriebsbedingungen, Anlagen und Brennstoffen wurden die entsprechenden Datensätze einer im Datensatz eingeschränkten Analyse unterzogen

In einem zweiten Schritt wurde mit Hilfe der Hauptkomponentenanalyse als multivariates Verfahren eine Auswahl der Parameter getroffen, die sich in multivariaten Modellen zur Beschreibung der PCDD/F-Konzentrationen eignen.

Mit Auswahl dieser Parameter wurden die Datensätze einer multivariaten Korrelationsrechnung unterzogen, bei der analog zur einfachen Korrelationsrechnung vorgegangen wird.

4.4.1 Univariate Korrelationen möglicher Leitverbindungen zu den PCDD/F-Konzentrationen in den Rohgasen von Hausmüll- und Holzverbrennungsanlagen

Im folgenden Kapitel wird zunächst der komplette Datensatz über alle Anlagen und Betriebsbedingungen einer univariaten Korrelationsrechnung unterzogen. Anschließend werden die Datensätze nach Anlagen und Betriebsbedingungen getrennt gerechnet um zu evaluieren, welche Anlage bzw. Betriebsbedingung welchen Beitrag zum Gesamtdatensatz beiträgt.

4.4.1.1 Univariate Korrelation des kompletten Datensatzes aller Anlagen, Brennstoffe und Betriebsbedingungen

Zur Aufdeckung allgemeingültiger Leitparameter zur Abschätzung der PCDD/F-Konzentrationen im Rohgas von Verbrennungsanlagen, wurde in einem ersten Schritt aus dem kompletten Datensatz aller untersuchten Anlagen, Brennstoffsorten und Betriebsbedingungen mit der maximalen Anzahl Wertepaare eine univariate Korrelationsrechnung durchgeführt. Da nicht von jeder Probe sämtliche Substanzklassen vollständig untersucht wurden, schwankt die Anzahl der maximalen Wertepaare in Tabelle 4-13 zwischen 55 und 90 Wertepaaren. In Tabelle 4-13 sind die Ergebnisse der univariaten Korrelationsrechnungen über den gesamten Datensatz wiedergegeben. Es wurden sowohl Summenkonzentrationen der kompletten Substanzgruppen, Summen einzelner Chlorierungsgrade und Einzelsubstanzen mit in die Rechnungen einbezogen. Von zwei Anlagen waren außerdem aus Betriebsmessungen teilweise die zu den Probenahmen korrespondierenden CO-Gehalte im Rohgas vorhanden und wurden ebenfalls in die univariaten Korrelationsrechnungen mit einbezogen. Die Substanzklassen/Substanzen die mit einem Determinationskoeffizienten von $> 0,5$ eine gute Korrelation zur Konzentration der PCDD/F ergeben, sind in den Ergebnistabellen dun-

kelgelb unterlegt. Korrelationen mit einem Determinationskoeffizienten zwischen 0,3 und 0,5 sind hellgelb hervorgehoben.

Über den kompletten Datensatz zeigt die Summe der polychlorierten Benzole (C12-C16) mit einem Determinationskoeffizienten von $r^2 = 0,63$ zum I-TEQ eine gute Korrelation. Auch die Summe der polychlorierten Phenole (C11-C15) korreliert mit $r^2 = 0,53$ recht gut zum I-TEQ. Sowohl für die Summe der PAK > 200 amu, als auch für die Summe der PAK > 200 amu ergibt sich keine signifikante Korrelation zum I-TEQ. Die Korrelation der Summen der polychlorierten Phenole und Benzole zur Summe der PCDF verhielt sich ähnlich wie zum I-TEQ. Mit $r^2 = 0,2$ war eine leichte Korrelation der PCDF zu den PAK festzustellen. Aus der Literatur ist bekannt, dass die PAK eine wichtige Rolle bei der Bildung der PCDF spielen [28], [29], [30]. In einer kürzlich von Fullana et al. publizierten Arbeit konnte z. B. anhand von Laborversuchen gezeigt werden, dass insbesondere Fluoren und Phenanthren zu hohen Ausbeuten an PCDF führten [31]. Im vorliegenden Datensatz konnten jedoch keine signifikanten Korrelationen dieser beiden Substanzen zur Summe der PCDF gefunden werden.

Die Homologensummen der PCBz liefern mit je $r^2 = 0,64$ für die drei und vierfach chlorierten PCBz eine nur unwesentlich bessere Korrelation zum I-TEQ wie die Summe der gesamten Substanzgruppe mit $r^2 = 0,63$. Hinsichtlich der Korrelationen zur Summe der PCDD und PCDF sind die Verhältnisse vergleichbar denen der Summenkonzentrationen der kompletten Substanzklasse, keine Korrelation zur Summe der PCDD, aber eine ähnliche Korrelation zu I-TEQ und PCDF.

Die Betrachtung der einzelnen Isomere der PCBz ergibt für fast alle Isomere mit Werten von $r^2 > 0,6$ ähnlich gute Korrelationen zum I-TEQ wie für die Summe der gesamten Substanzklasse. Lediglich 1,2,3-Cl3Bz korreliert so gut wie gar nicht zum I-TEQ.

Im Gegensatz zu den PCBz ergeben die Homologensummen der PCPh mit $r^2 = 0,61$ für die Summe der Cl2Ph und $r^2 = 0,65$ für die Summe Cl3Ph erheblich bessere Korrelationen zum I-TEQ als die gesamte Summe der Substanzklasse mit $r^2 = 0,53$. Zur Summe der PCDD korreliert nur Cl5Ph mit $r^2 = 0,2$. Die Korrelationen zu I-TEQ und Summenkonzentration PCDF sind ähnlich.

Aus der Homologengruppe der trichlorierten Phenole korrelieren das 2,4,5-Cl3Ph und 2,3,4-Cl3Ph mit $r^2 = 0,73$ bzw. $r^2 = 0,71$ deutlich besser als die anderen Isomere und auch besser als die Summe der gesamten Substanzklasse bzw. deren Homologensummen. Die

sehr gute Korrelation dieser beiden trichlorierten Isomere spiegelt sich auch in der Korrelation der dazugehörenden Homologensumme wieder.

Einzelne PCDD/F Isomere erreichten ebenfalls gute Korrelationen zum I-TEQ bzw. zur Summe PCDD/PCDF. Eine gute Korrelation zum I-TEQ mit $r^2 = 0,63$ bzw. zur Summe der PCDD mit $r^2 = 0,73$ ergibt die Konzentration von 1,3,7,9-tetra CDD, welches eines der Isomere darstellt die das Isomerenmuster der tetra chlorierten PCDD dominieren. Ebenso ergeben 1,2,3,7,8- und 1,2,3,7,9-penta CDD mit $r^2 = 0,73$ und $0,70$ sehr gute Korrelationen zum I-TEQ, wobei 1,2,3,7,9-penta CDD mit $r^2 = 0,86$ noch wesentlich besser zur Summe der PCDD korreliert.

Von den PCDF korrelieren besonders gut zum I-TEQ die beiden hexachlorierten Isomere 1,2,3,4,6,7-hexa CDF mit $r^2 = 0,78$ und 1,2,3,6,7,8-hexa CDF mit $0,84$.

Da die Konzentration von CO in der Literatur, allerdings recht kontrovers (siehe Kapitel 2.4.3), oft mit der Konzentration der PCDD/F korreliert wird und CO Konzentrationen in der Regel aus den routinemäßigen Messungen der Anlagenbetreiber erhältlich sind, wurde auch die Konzentration von CO in die Rechnungen mit einbezogen. Mit einem Korrelationskoeffizienten von $r^2 = 0,2$ ergab sich jedoch nur eine schwache Korrelation zur Konzentration der PCDD/F.

Zusammenfassend kann für den kompletten Datensatz über alle Anlagen, Brennstoffe und Betriebsbedingungen festgestellt werden, dass für die Summenkonzentration der polychlorierten Benzole mit $r^2 = 0,63$ zum I-TEQ, auch für einzelne Homologensummen oder Einzelsubstanzen keine signifikant bessere Korrelation gefunden werden konnte.

Für die polychlorierten Phenole zeigt die Summe der Cl₃Ph mit $0,65$ eine merklich bessere Korrelation zum I-TEQ als die Summe der gesamten Substanzgruppe mit $r^2 = 0,53$. Einzelne Isomere wie das 2,4,5-Cl₃Ph ergeben mit $r^2 = 0,73$ eine noch bessere Korrelation. Sowohl die Summe der PAK, als auch einzelne PAK korrelieren gar nicht bzw. sehr schlecht mit der Konzentration der PCDD/F. Allgemein verhalten sich die betrachteten Substanzen zu I-TEQ und Summe der PCDF ähnlich, wohingegen die Korrelation zu PCDD gar nicht oder nur sehr schwach ausgeprägt ist. Wie bereits von Iino et al. festgestellt eignen sich die PCDD auch nicht als Leitparameter zur Abschätzung des I-TEQ, da die PCDD sehr viel empfindlicher als die PCDF auf unterschiedliche Betriebsbedingungen reagieren (97). Eine nach Verbrennungsanlagen bzw. nach Betriebsbedingungen differenzierte Betrachtung der Datensätze führt für die Summen-

konzentration der PCDD in univariaten Korrelationsrechnungen daher für einzelne Parameter bzw. Substanzen oder Substanzgruppen zu erheblich besseren Korrelationskoeffizienten als die Betrachtung über den kompletten Datensatz, in welchem die Betriebsbedingungen der einzelnen Anlagen unterschiedliche Auswirkungen auf die PCDD-Bildung nehmen können. Zur Abschätzung des I-TEQ eignen sich daher mögliche Korrelationen zur Summe der PCDD in anlagenübergreifenden Datensätzen nicht.

So korrelieren z.B. im Datensatz der Anlage 1 ($n=26$) die Summe der polychlorierten Phenole und Benzole mit $r^2=0,73$ (PCBz) und $r^2=0,72$ (PCPh) sehr gut zur Summe der PCDD. Im Datensatz der Anlage 2 korreliert nur die Summe der polychlorierten Phenole mit den PCDD/F, wobei die Korrelation zu den PCDD mit $r^2=0,55$ erheblich besser ist als die Korrelation zum I-TEQ mit $r^2=0,35$ und zur Summe der PCDF mit $r^2=0,33$. An Anlage 3 korrelieren von den Summenparametern ebenfalls nur die polychlorierten Phenole mit dem I-TEQ ($r^2=0,27$), PCDD ($r^2=0,36$) und PCDF ($r^2=0,22$).

Für die Anlagen 2 und 3 kann die Aussage gemacht werden, dass die polychlorierten Phenole deutlich besser zur Summe der PCDD korrelieren als zu den PCDF und dem I-TEQ, was wiederum auf den Bildungsweg der PCDD über PCPh als Vorläufermoleküle hinweisen kann. Ähnliche Beobachtungen wurden auch von Blumenstock gemacht [18].

Einzelne PCDD/F Isomeren zeigen mit $r^2 > 0,8$ außerordentlich gute Korrelationen zu I-TEQ, PCDD oder PCDF.

Tabelle 4-13: Determinationskoeffizienten r^2 verschiedener Parameter zur PCDD/F-Konzentration im Rohgas aller untersuchten Anlagen

	Korrelation zu			n
	I-TEQ r^2	Σ PCDD r^2	Σ PCDF r^2	
Σ PAK < 200	0,12	0,00	0,20	90
Σ PAK > 200	0,12	0,00	0,19	90
Σ PCBz (Cl2-Cl6)	0,63	0,01	0,56	90
Σ PCPh (Cl1-Cl5)	0,53	0,02	0,50	90
Σ Cl2Bz	0,62	0,01	0,54	90
Σ Cl3Bz	0,52	0,01	0,48	90
Σ Cl4Bz	0,64	0,01	0,57	90
Σ Cl5Bz	0,64	0,01	0,58	90
Σ Cl6Bz	0,20	0,01	0,16	90
Σ Cl1Ph	0,40	0,01	0,40	90
Σ Cl2Ph	0,61	0,02	0,55	90
Σ Cl3Ph	0,65	0,04	0,58	90
Σ Cl4Ph	0,58	0,03	0,52	90
Σ Cl5Ph	0,48	0,20	0,40	90
1,3-Cl2Bz	0,62	0,01	0,53	90
1,4-Cl2Bz	0,63	0,01	0,54	90
1,2-Cl2Bz	0,63	0,01	0,54	90
1,3,5-Cl3Bz	0,59	0,01	0,52	90
1,2,4-Cl3Bz	0,61	0,01	0,53	90
1,2,3-Cl3Bz	0,14	0,00	0,02	90
1,2,4,5-Cl4Bz	0,63	0,01	0,56	90
1,2,3,4-Cl4Bz	0,65	0,01	0,57	90
2-ClPh	0,24	0,00	0,27	89
4-ClPh	0,60	0,01	0,52	89
3-ClPh	0,45	0,01	0,42	89
2,6-Cl2Ph	0,46	0,01	0,45	89
2,5-Cl2Ph	0,56	0,02	0,50	89
2,4-Cl2Ph	0,62	0,02	0,52	89
2,3-Cl2Ph	0,62	0,01	0,53	89
3,4-Cl2Ph	0,62	0,01	0,53	89
2,4,6-Cl3Ph	0,52	0,04	0,48	89
2,3,5-Cl3Ph	0,61	0,01	0,53	89
2,3,6-Cl3Ph	0,63	0,01	0,54	89
2,4,5-Cl3Ph	0,73	0,07	0,62	89
2,3,4-Cl3Ph	0,71	0,05	0,61	89
2,3,4,5-Cl4Ph	0,44	0,00	0,38	89
2,3,4,6-Cl4Ph	0,48	0,02	0,44	89
2,3,5,6-Cl4Ph	0,71	0,08	0,61	89
1,2,6,8-tetra DD	0,26	0,23	0,29	72
1,3,6,8-tetra DD	0,22	0,27	0,14	72
1,3,7,9-tetra DD	0,63	0,73	0,37	72
1,2,3,6,7-penta DD	0,30	0,27	0,20	72
1,2,3,6,8-penta DD	0,56	0,56	0,62	72
1,2,3,7,8-penta DD	0,73	0,64	0,44	72
1,2,3,7,9-penta DD	0,70	0,86	0,36	72
1,2,3,4,6,7,8-hexa DD	0,56	0,91	0,29	72
1,2,3,4,6,7,9-hexa DD	0,58	0,92	0,29	72
Cl8 DD	0,50	0,79	0,29	72
1,2,7,8-tetra DF	0,35	0,22	0,69	72
1,4,6,8-tetra DF	0,35	0,18	0,71	72
2,3,6,7-tetra DF	0,58	0,33	0,81	72
1,2,3,6,7-penta DF	0,72	0,75	0,57	72
2,3,4,6,7-penta DF	0,75	0,43	0,72	72
1,2,3,4,6,7-hexa DF	0,78	0,55	0,57	72
1,2,3,6,7,8-hexa DF	0,84	0,51	0,63	72
2,3,4,6,7,8-hexa DF	0,76	0,62	0,56	72
1,2,3,4,6,7,8-hepta DF	0,45	0,35	0,35	72
CO	0,20	0,04	0,19	55

4.4.1.2 Zeitversetzte Korrelation der Konzentration von CO- zur PCDD/F-Konzentration

Für die Korrelation des CO-Gehaltes zur Konzentration der PCDD/F im Abgas liegen aus der Literatur recht unterschiedliche Ergebnisse vor. Schlechte Verbrennungsbedingungen, die mit niedrigem Sauerstoffgehalt einhergehen, führen zu erhöhten CO-Emissionen, die in der Regel auch höhere Schadstoffbildungen nach sich ziehen.

Weber et al. berichteten von eingehenden Untersuchungen der CO-Emissionen in Korrelation zu der PCDD/F-Konzentration im Abgas einer Wirbelschichtanlage [99]. Von den Autoren wurden 33 Proben (Flugasche + Adsorbens) aus dem Gewebefilter mit PCDD/F-Gehalten von 560-4900 ng I-TEQ/kg analysiert. Die Konzentrationen der CO-Emissionen lagen im Bereich zwischen 25 und 160 mg/Nm³ für den normalen Betrieb. Unter instabilen Verbrennungsbedingungen erreichten die CO-Konzentrationen Werte bis zu 750 mg/Nm³. Im Vergleich zu den in dieser Arbeit untersuchten Hausmüllverbrennungsanlagen mit Rostfeuerungen ist festzuhalten, dass insbesondere für die Anlagen 2 und 3 die CO-Konzentrationen erheblich niedriger lagen als bei der in der Literatur beschriebenen Wirbelschichtanlage. Auch bei Anlage 1, die mit geringerem Sauerstoffüberschuss gefahren wird und damit nicht auf CO optimierte Betriebsweise ausgelegt ist, waren die CO-Emissionen mit Werten zwischen 7 und 27 mg/Nm³ für den Betrieb mit ungestörter Verbrennung deutlich niedriger als bei der in der Literatur beschriebenen Wirbelschichtanlage. Der CO-Konzentrationsverlauf in der Wirbelschichtanlage unterlag, im Gegensatz zur Verbrennung auf dem Rost, regelmäßig großen Schwankungen. Dabei waren aber die zeitgleich zur PCDD/F-Probenahme gemessenen CO-Konzentrationen nur gering mit der PCDD/F-Konzentration ($r=0,3$) korreliert. In den Proben von der Wirbelschichtanlage traten deutliche „Ausreißer“ mit hohen PCDD/F-Konzentrationen bei niedrigem CO-Gehalt auf und umgekehrt. Korrelationsrechnungen mit CO-Mittelwerten, die um bis zu 24 Stunden vor der Probenahme zeitversetzt ermittelt worden waren, ergaben jedoch erheblich bessere Korrelationen. Die um 4 Stunden vor der Probenahme gemessenen CO-Mittelwerte korrelierten am besten mit den PCDD/F-Konzentrationen ($r=0,7$). Die bessere Korrelation von zeitversetzt gemessenen CO-Konzentrationen zur Konzentration der PCDD/F lässt sich mit Memory-Effekten erklären. Schlechter Ausbrand, einhergehend mit hohen CO-Konzentrationen, kann zu kohlenstoffhaltigen Ablagerungen auf den Kesselwänden führen, aus denen während des Abbrands durch de-novo-Synthese PCDD/F und andere Produkte unvollständiger Verbrennung (PIC) gebildet werden können. Als ein weiterer

Einfluss auf die PCDD/F-Konzentration wird die Entstehungsweise der CO-Emission diskutiert, ob es sich um CO-Entstehung bei Sauerstoffmangel („heiß-CO“) oder CO-Entstehung durch unzureichenden Ausbrand bei Sauerstoffüberschuss, verursacht durch Aufgabe eines Brennstoff-Überschusses („kalt-CO“), handelt [189].

Um zu erfassen, ob eine zeitversetzte Korrelation der CO-Konzentrationen zu der Konzentration der PCDD/F im Rohgas besteht, wurden von Anlage 1, bei welcher die CO-Konzentrationen wegen der provozierten CO-Spitzen größeren Schwankungen als bei den beiden anderen Anlagen unterlagen, die Korrelation der zeitversetzt ermittelten Stundenmittelwerte der CO-Konzentration zu den PCDD/F-Gehalten (Mittelwerte über die Probenahmedauer) gerechnet. Die Rechnungen umfassten jeweils 28 Wertepaare. Dabei zeigte sich, dass die beste Korrelation der PCDD/F-Gehalte mit dem Wert des Stundenmittels der CO-Konzentration zu Beginn der Probenahme mit $r^2 = 0,49$ erreicht wurde. Eine Zeitverschiebung des Stundenmittelwertes um 0,5 h vor den Beginn der PCDD/F-Probenahme ergab noch einen Korrelationskoeffizienten von $r^2 = 0,36$. Jede weitere Zeitverschiebung nach vorne ergab mit Werten zwischen $r^2 = 0$ und $r^2 = 0,04$ nahezu keine Korrelation mehr (siehe Tabelle 4-14). Abbildung 4-40 zeigt die graphische Darstellung der zeitversetzten CO-Korrelationsrechnung für das CO-Stundenmittel, für das um 2 und das um 4 h verschobene Stundenmittel. Die von Weber et al. berichtete zeitversetzte Korrelation der CO-Konzentrationen zu den Konzentrationen der PCDD/F in einer Wirbelschichtanlage lässt sich auf die von uns untersuchten Hausmüllverbrennungsanlagen mit Rostfeuerung nicht übertragen

Tabelle 4-14: Korrelation der CO-Stundenmittel zu den PCDD/F-Konzentrationen im Rohgas bei unterschiedlicher Zeitverschiebung

Zeitverschiebung d. CO-h-Mittels [h]	Determinations- koeffizient r^2	Anzahl Wertepaare
0	0,49	28
0,5	0,36	28
1	0,09	28
2	0,01	28
3	0,09	28
4	0,01	28
6	0,01	28

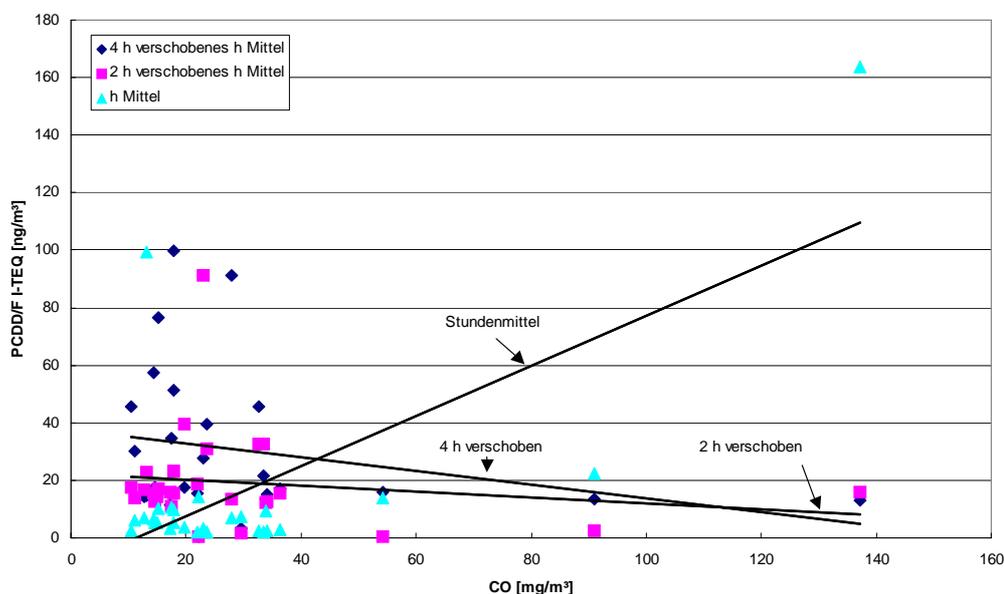


Abbildung 4-40: Zeitversetzte CO-Korrelation zur Konzentration PCDD/F

4.4.1.3 Univariate Korrelationen für normale Betriebsbedingungen alle Anlagen

Um abschätzen zu können wie groß die Beiträge der verschiedenen Betriebsbedingungen (z.B. Ab- und Anfahrvorgänge), sowie der unterschiedlichen Verbrennungsanlagen auf die in Kapitel 4.4.1.1 evaluierten allgemeingültigen Leitparameter des vollständigen Datensatzes sind, werden im folgenden Datensatz zunächst sämtliche Daten von Versuchen zu CO-Experimenten, instationären Verbrennungsbedingungen bei diskontinuierlicher

Brennstoffzufuhr und besondere Betriebszustände wie Ab- und Anfahrvorgänge ausgeschlossen. In Tabelle 4-15 sind die Ergebnisse der univariaten Korrelationsrechnungen für den Datensatz, welcher nur „normale“ Betriebsbedingungen beinhaltet, dargestellt. Gegenüber den Korrelationsrechnungen über alle Daten ist bei Betrachtung der Summenkonzentrationen der untersuchten Substanzklassen zum I-TEQ festzustellen, dass die Korrelation der Summenkonzentrationen der PCBz und auch der PCPh bei Ausschluss der Daten von transienten Verbrennungsbedingungen um ca. den Faktor 1,5 geringer ist als bei der Betrachtung aller Betriebszustände. Die Summenkonzentrationen der PAK korrelieren auch bei diesem Datensatz nicht mit dem I-TEQ. Die Summenkonzentrationen der Homologensummen der 4- und 5-fach chlorierten PCBz mit $r^2 = 0,47$ und $r^2 = 0,5$ ergeben erheblich bessere Korrelationen zum I-TEQ als die Summenkonzentration der gesamten Substanzgruppe mit $r^2 = 0,38$. Mit Einzelsubstanzen konnte keine bessere Korrelation erreicht werden. Bei den polychlorierten Phenolen konnte weder bei Betrachtung der Homologensummen noch bei Betrachtung der Einzelsubstanzen eine bessere Korrelation zum I-TEQ gefunden als mit der Summe der gesamten Substanzgruppe. Von den polychlorierten Dibenzop-dioxinen zeigte das 1,2,6,8-tetra CDD mit $r^2 = 0,52$ eine gute Korrelation zum I-TEQ. Das 1,3,7,9-tetra CDD korrelierte mit $r^2 = 0,41$ in diesem Datensatz erheblich schlechter mit dem I-TEQ als im Datensatz inklusive gestörter Verbrennungsbedingungen ($r^2 = 0,63$). Dafür korrelierten andere Isomere wiederum in diesem Datensatz erheblich besser mit dem I-TEQ (z.B. 1,2,3,6,7-penta CDD, 1,4,6,8-tetra CDF und 2,3,6,7-tetra CDF).

Wie schon bei dem Datensatz über alle Anlagen und Betriebsbedingungen (siehe Tabelle 4-14) korrelierten die betrachteten Substanzklassen bzw. Substanzen nicht mit der Summe der PCDD. Die Korrelation zur Summe der PCDF verhielt sich bis auf die PCPh wieder ähnlich wie für die Korrelation zum I-TEQ. Die Summenkonzentration der PCPh korrelierte mit $r^2 = 0,17$, die ausschließlich auf die Korrelation der monochlorierten Phenole zurückzuführen ist, außerordentlich schlecht zur Summenkonzentration der PCDF.

Tabelle 4-15: Determinationskoeffizienten r^2 verschiedener Parameter zur PCDD/F-Konzentration im Rohgas aller untersuchten Anlagen ausgeschlossen instationärer Verbrennungsbedingungen

	Korrelation zu			n
	I-TEQ r^2	Σ PCDD r^2	Σ PCDF r^2	
Σ PAK < 200	0,02	0,00	0,02	50
Σ PAK > 200	0,02	0,05	0,01	50
Σ PCBz (Cl2-Cl6)	0,38	0,01	0,36	50
Σ PCPh (Cl1-Cl5)	0,34	0,02	0,17	50
Σ Cl2Bz	0,26	0,01	0,31	50
Σ Cl3Bz	0,35	0,01	0,36	50
Σ Cl4Bz	0,47	0,01	0,36	50
Σ Cl5Bz	0,50	0,00	0,30	50
Σ Cl6Bz	0,35	0,01	0,26	50
Σ Cl1Ph	0,37	0,00	0,20	50
Σ Cl2Ph	0,23	0,00	0,14	50
Σ Cl3Ph	0,23	0,00	0,11	50
Σ Cl4Ph	0,31	0,01	0,11	50
Σ Cl5Ph	0,34	0,01	0,09	50
1,3-Cl2Bz	0,26	0,01	0,31	50
1,4-Cl2Bz	0,18	0,01	0,25	50
1,2-Cl2Bz	0,31	0,01	0,33	50
1,3,5-Cl3Bz	0,31	0,01	0,35	50
1,2,4-Cl3Bz	0,33	0,01	0,36	50
1,2,3-Cl3Bz	0,41	0,01	0,37	50
1,2,4,5-Cl4Bz	0,45	0,01	0,37	50
1,2,3,4-Cl4Bz	0,48	0,01	0,35	50
2-ClPh	0,36	0,00	0,27	50
4-ClPh	0,12	0,00	0,08	50
3-ClPh	0,36	0,00	0,17	50
2,6-Cl2Ph	0,22	0,00	0,15	50
2,5-Cl2Ph	0,27	0,00	0,15	50
2,4-Cl2Ph	0,18	0,00	0,13	50
2,3-Cl2Ph	0,19	0,00	0,13	50
3,4-Cl2Ph	0,14	0,00	0,08	50
2,4,6-Cl3Ph	0,22	0,00	0,10	50
2,3,5-Cl3Ph	0,23	0,00	0,16	50
2,3,6-Cl3Ph	0,24	0,00	0,15	50
2,4,5-Cl3Ph	0,22	0,00	0,11	50
2,3,4-Cl3Ph	0,22	0,00	0,12	50
2,3,4,5-Cl4Ph	0,03	0,00	0,02	50
2,3,4,6-Cl4Ph	0,31	0,00	0,11	50
2,3,5,6-Cl4Ph	0,23	0,00	0,11	50
1,2,6,8-tetra DD	0,52	0,52	0,67	18
1,3,6,8-tetra DD	0,26	0,31	0,38	18
1,3,7,9-tetra DD	0,41	0,39	0,54	18
1,2,3,6,7-penta DD	0,68	0,36	0,60	18
1,2,3,6,8-penta DD	0,59	0,67	0,69	18
1,2,3,7,8-penta DD	0,62	0,60	0,57	18
1,2,3,7,9-penta DD	0,77	0,70	0,82	18
1,2,3,4,7,8-hexa DD	0,32	0,49	0,26	18
1,2,3,7,8,9-hexa DD	0,38	0,58	0,41	18
1,2,3,4,6,7,8-hepta DD	0,50	0,66	0,33	18
1,2,3,4,6,7,9-hepta DD	0,55	0,69	0,38	18
Cl8 DD	0,38	0,50	0,21	18
1,2,7,8-tetra DF	0,51	0,55	0,59	18
1,4,6,8-tetra DF	0,60	0,55	0,75	18
2,3,6,7-tetra DF	0,76	0,57	0,80	18
1,2,3,6,7-penta DF	0,85	0,67	0,94	18
2,3,4,6,7-penta DF	0,84	0,69	0,85	18
1,2,3,4,6,7-hexa DF	0,48	0,47	0,42	18
1,2,3,6,7,8-hexa DF	0,64	0,61	0,48	18
2,3,4,6,7,8-hexa DF	0,62	0,61	0,50	18
1,2,3,4,6,7,8-hepta DF	0,35	0,44	0,21	18
CO	0,00	0,02	0,00	44

4.4.1.4 Univariate Korrelationen für instationäre Betriebsbedingungen aller Anlagen

In Tabelle 4-16 sind die Ergebnisse der univariaten Korrelationsrechnung des Datensatzes nur instationärer Verbrennungsbedingungen (Müll- und Holzverbrennung) wiedergegeben. Es zeigt sich mit $r^2 = 0,91$ eine außerordentlich gute Korrelation der Summe der polychlorierten Benzole zum I-TEQ. Auch die Summe der polychlorierten Phenole korreliert mit $r^2 = 0,72$ sehr gut mit dem I-TEQ. Die Summenkonzentrationen der PAK korrelieren auch bei transienten Verbrennungsbedingungen nicht mit dem I-TEQ im Rohgas. Der Vergleich der Korrelationen des gesamten Datensatzes (Tabelle 4-13) mit dem für „normale“ Betriebsbedingungen (siehe Tabelle 4-15) und den Ergebnissen des Datensatzes für instationäre Betriebsbedingungen (siehe Tabelle 4-16) ergibt, dass die instationären Betriebsbedingungen einen signifikanten Beitrag zur Korrelation des I-TEQ zur Summe der polychlorierten Benzole und Phenole leisten. Dieses Ergebnis steht ganz im Einklang mit den während solchen Betriebsbedingungen erhöht vorkommenden Konzentrationen an polychlorierten Benzolen und Phenolen. Dieses Ergebnis kann als Hinweis gedeutet werden, dass während solcher Betriebszustände der PCDD/F-Bildungsweg über Vorläuferverbindungen (Precursor) an Bedeutung gewinnen könnte. Sowohl bei den PCBz als auch bei den PCPh korrelieren im Gegensatz zum Datensatz der „normalen“ Betriebsbedingungen, die mittleren Chlorierungsgrade (Cl3 und Cl4) am besten mit dem I-TEQ. Von den einzelnen Chlorphenolen weisen bis auf 2-ClPh ($r^2 = 0,31$), 3-ClPh ($r^2 = 0,64$) und 2,6-Cl2Ph ($r^2 = 0,63$) alle Einzelisomere Korrelationen von $r^2 > 0,8$ auf. Die Homologensummen der polychlorierten Benzole zeigen alle mit $r^2 > 0,8$ sehr gute Korrelationen zum I-TEQ. Einzig Hexachlorbenzol korreliert überhaupt nicht.

Bei den PCDD/F Isomeren zeigt 1,3,6,8-tetra-CDD mit $r^2 = 0,35$ gegenüber dem Datensatz nur normaler Betriebsbedingungen eine bessere Korrelation zum I-TEQ. Dieses Ergebnis belegt die Beobachtungen von Musterveränderungen während instationärer Verbrennungsbedingungen im Vergleich zum „normalen“ Anlagenbetrieb. Während instationärer Verbrennungsbedingungen wurde ein gegenüber dem Normalbetrieb verstärktes Auftreten dieses Isomers beobachtet (siehe Kapitel 4.3.2.3). Im Gegensatz dazu korreliert das 1,3,7,9-tetra CDD während instationärer Verbrennungsbedingungen

schlechter zum I-TEQ als während „normaler“ Betriebsbedingungen. Ähnliche Beobachtungen können auch für Isomere anderer Homologengruppen und der Dibenzofurane gemacht werden. Noch besser als zum I-TEQ korreliert das 1,3,6,8-tetra CDD mit $r^2 = 0,56$ zur Summe der PCDD. Ebenso weisen 1,2,3,6,8-penta CDD, 1,2,3,7,9-penta CDD, die beiden hepta-CDD und okta-CDD eine bessere Korrelation zur Summe der PCDD als zum I-TEQ auf. Ähnliche Effekte sind auch bei den Dibenzofuranen zu beobachten. Hier weisen drei tetra- und zwei penta-CDF erheblich bessere Korrelationen zur Summe der PCDF als zum I-TEQ auf.

Die Korrelationen zu I-TEQ und Summe der PCDF verhalten sich wieder ähnlich. Pentachlorphenol korreliert mit $r^2 = 0,53$ recht gut zur Summe der PCDD. Von den einzelnen Phenolen korrelieren 2,4,6-Cl₃Ph mit $r^2 = 0,22$, 2,4,5-Cl₃Ph mit $r^2 = 0,26$, 2,3,4-Cl₃Ph mit $r^2 = 0,19$ und 2,3,5,6-Cl₄Ph mit $r^2 = 0,28$ zur Summe der PCDD. Dieses Ergebnis kann neben den Beobachtungen aus den Musterverschiebungen als Indiz für die vermehrte PCDD-Bildung während instationärer Verbrennungsprozesse aus Vorläuferverbindungen, wie polychlorierten Phenolen gesehen werden.

Tabelle 4-16: Determinationskoeffizienten r^2 verschiedener Parameter zur PCDD/F-Konzentration im Rohgas für instationäre Verbrennungsbedingungen aller untersuchter Anlagen

	Korrelation zu			n
	I-TEQ r^2	Σ PCDD r^2	Σ PCDF r^2	
Σ PAK < 200	0,03	0,06	0,03	24
Σ PAK > 200	0,01	0,05	0,01	24
Σ PCBz (Cl2-Cl6)	0,91	0,12	0,88	24
Σ PCPh (Cl1-Cl5)	0,72	0,11	0,76	24
Σ Cl2Bz	0,89	0,11	0,84	24
Σ Cl3Bz	0,92	0,13	0,92	24
Σ Cl4Bz	0,92	0,13	0,90	24
Σ Cl5Bz	0,89	0,15	0,90	24
Σ Cl6Bz	0,19	0,02	0,18	24
Σ Cl1Ph	0,55	0,06	0,60	24
Σ Cl2Ph	0,88	0,13	0,86	24
Σ Cl3Ph	0,93	0,21	0,93	24
Σ Cl4Ph	0,90	0,18	0,92	24
Σ Cl5Ph	0,69	0,53	0,70	24
1,3-Cl2Bz	0,89	11,00	0,84	24
1,4-Cl2Bz	0,88	0,11	0,82	24
1,2-Cl2Bz	0,90	0,12	0,85	24
1,3,5-Cl3Bz	0,92	0,12	0,87	24
1,2,4-Cl3Bz	0,92	0,12	0,88	24
1,2,3-Cl3Bz	0,04	0,02	0,10	24
1,2,4,5-Cl4Bz	0,92	0,13	0,89	24
1,2,3,4-Cl4Bz	0,92	0,14	0,90	24
2-ClPh	0,31	0,03	0,40	24
4-ClPh	0,87	0,11	0,81	24
3-ClPh	0,64	0,07	0,66	24
2,6-Cl2Ph	0,63	0,09	0,68	24
2,5-Cl2Ph	0,83	0,13	0,84	24
2,4-Cl2Ph	0,87	0,13	0,79	24
2,3-Cl2Ph	0,89	0,12	0,82	24
3,4-Cl2Ph	0,88	0,12	0,81	24
2,4,6-Cl3Ph	0,84	0,22	0,88	24
2,3,5-Cl3Ph	0,91	0,12	0,85	24
2,3,6-Cl3Ph	0,91	0,11	0,85	24
2,4,5-Cl3Ph	0,95	0,26	0,90	24
2,3,4-Cl3Ph	0,95	0,19	0,91	24
2,3,4,5-Cl4Ph	0,92	0,12	0,87	24
2,3,4,6-Cl4Ph	0,81	0,15	0,84	24
2,3,5,6-Cl4Ph	0,94	0,28	0,92	24
1,2,6,8-tetra DD	0,07	0,03	0,29	30
1,3,6,8-tetra DD	0,35	0,56	0,18	30
1,3,7,9-tetra DD	0,35	0,34	0,11	30
1,2,3,6,7-penta DD	0,63	0,19	0,24	30
1,2,3,6,8-penta DD	0,33	0,55	0,49	30
1,2,3,7,8-penta DD	0,67	0,16	0,26	30
1,2,3,7,9-penta DD	0,36	0,72	0,06	30
1,2,3,4,7,8-hexa DD	0,10	0,05	0,33	30
1,2,3,7,8,9-hexa DD	0,60	0,45	0,16	30
1,2,3,4,6,7,8-heptaDD	0,17	0,81	0,01	30
1,2,3,4,6,7,9-hepta DD	0,17	0,81	0,01	30
Cl8 DD	0,13	0,59	0,03	30
1,2,7,8-tetra DF	0,27	0,09	0,70	30
1,4,6,8-tetra DF	0,31	0,09	0,74	30
2,3,6,7-tetra DF	0,56	0,16	0,79	30
1,2,3,6,7-penta DF	0,74	0,44	0,63	30
2,3,4,6,7-penta DF	0,61	0,11	0,73	30
1,2,3,4,6,7-hexa DF	0,63	0,24	0,33	30
1,2,3,6,7,8-hexa DF	0,81	0,24	0,43	30
2,3,4,6,7,8-hexa DF	0,48	0,26	0,27	30
1,2,3,4,6,7,8-hepta DF	0,43	0,31	0,21	30

4.4.1.5 Univariate Korrelationen für die Müllverbrennung alle Betriebszustände

Um zu evaluieren inwieweit die möglichen Leitparameter brennstoffabhängig sind, wurde der komplette Datensatz nach Daten aus der Hausmüllverbrennung und Daten aus der Holzverbrennung getrennt und jeweils einer univariaten Korrelationsrechnung unterzogen. In Tabelle 4-17 sind die Ergebnisse der univariaten Korrelationsrechnung für sämtliche Daten (alle Anlagen der Müllverbrennung inklusive instationäre Verbrennungsbedingungen) zusammengestellt. Der Vergleich der Korrelation der Summenkonzentrationen der untersuchten Substanzklassen zum I-TEQ mit den Ergebnissen des kompletten Datensatzes (siehe Tabelle 4-13), welcher auch die Daten aus der Holzverbrennung beinhaltet, zeigt, dass die Korrelation der polychlorierten Benzole und Phenole mit $r^2 = 0,78$ (Σ PCBz) und $r^2 = 0,67$ (Σ PCPh) in dem Datensatz der nur aus Müllverbrennungsproben bestand, besser korreliert als im gemeinsamen Datensatz beider Brennstoffe mit $r^2 = 0,63$ (Σ PCBz) und $r^2 = 0,53$ (Σ PCPh). Die Korrelationen sind jedoch schlechter als bei dem Datensatz nur instationärer Verbrennungsbedingungen (siehe Tabelle 4-16). Auch dieses Ergebnis kann als Hinweis auf einen möglichen Wechsel im PCDD/F-Bildungsmechanismus während instationärer Verbrennungsprozesse gedeutet werden. Zur Korrelation der polychlorierten Benzole tragen hauptsächlich die höher chlorierten Homologengruppen (Cl5 und Cl6) bei, wohingegen in den bisher betrachteten Datensätzen Cl6Bz keine signifikante Korrelation zum I-TEQ aufwies. Dieses Ergebnis beruht vermutlich darauf, dass bei der Holzverbrennung eher die nieder chlorierten Benzole gebildet werden, was sich dann im kompletten Datensatz beider Brennstoffe in der Korrelation der Homologensummen der polychlorierten Benzole zum I-TEQ entsprechend widerspiegelt. Bei den Homologensummen der polychlorierten Phenole korrelieren die mittleren Halogenierungsgrade (Cl2- Cl4) am besten. Im Gegensatz zu den bisher betrachteten Datensätzen ergibt sich für die Daten der reinen Müllverbrennung eine Korrelation der schwereren PAK (Molmasse > 200 amu) mit $r^2 = 0,17$ zum I-TEQ. Die leichteren PAK (Molmasse < 200 amu) hingegen korrelieren nicht. Von den schwereren PAK trägt mit $r^2 = 0,52$ hauptsächlich Benzo (g,h,i) perylen zur Korrelation bei. Die Korrelationen der untersuchten Substanzklassen verhalten sich zu I-TEQ und PCDF ähnlich. Zur Summe der PCDD wurden keine signifikanten Korrelationen gefunden. Von den PCDD/F Isomeren korreliert das 1,3,7,9-tetra CDD mit $r^2 = 0,49$ bzw. 0,5 recht gut zum I-TEQ bzw. Σ PCDD, wohingegen das 1,3,6,8-tetra CDD überhaupt nicht korreliert.

Tabelle 4-17: Determinationskoeffizienten r^2 verschiedener Parameter zur PCDD/F-Konzentration im Rohgas für die Müllverbrennung alle Betriebszustände

	Korrelation zu			n
	I-TEQ r^2	Σ PCDD r^2	Σ PCDF r^2	
Σ PAK < 200	0,00	0,00	0,00	73
Σ PAK > 200	0,17	0,01	0,19	73
Σ PCBz (Cl2-Cl6)	0,78	0,03	0,78	73
Σ PCPh (Cl1-Cl5)	0,67	0,05	0,73	73
Σ Cl2Bz	0,77	-	-	73
Σ Cl3Bz	0,64	-	-	73
Σ Cl4Bz	0,79	-	-	73
Σ Cl5Bz	0,82	-	-	73
Σ Cl6Bz	0,84	-	-	73
Σ Cl1Ph	0,51	-	-	73
Σ Cl2Ph	0,78	-	-	73
Σ Cl3Ph	0,80	-	-	73
Σ Cl4Ph	0,71	-	-	73
Σ Cl5Ph	0,58	-	-	73
1,3-Cl2Bz	0,77	-	-	73
1,4-Cl2Bz	0,76	-	-	73
1,2-Cl2Bz	0,77	-	-	73
1,3,5-Cl3Bz	0,73	-	-	73
1,2,4-Cl3Bz	0,75	-	-	73
1,2,3-Cl3Bz	0,01	-	-	73
1,2,4,5-Cl4Bz	0,78	-	-	73
1,2,3,4-Cl4Bz	0,80	-	-	73
2-ClPh	0,31	0,01	0,40	73
4-ClPh	0,78	0,03	0,78	73
3-ClPh	0,58	0,02	0,63	73
2,6-Cl2Ph	0,58	0,03	0,65	73
2,5-Cl2Ph	0,71	0,06	0,75	73
2,4-Cl2Ph	0,80	0,05	0,77	73
2,3-Cl2Ph	0,78	0,04	0,77	73
3,4-Cl2Ph	0,79	0,04	0,77	73
2,4,6-Cl3Ph	0,63	0,12	0,66	73
2,3,5-Cl3Ph	0,77	0,03	0,76	73
2,3,6-Cl3Ph	0,79	0,04	0,79	73
2,4,5-Cl3Ph	0,91	0,22	0,90	73
2,3,4-Cl3Ph	0,89	0,14	0,98	73
2,3,4,5-Cl4Ph	0,54	0,01	0,54	73
2,3,4,6-Cl4Ph	0,59	0,06	0,59	73
2,3,5,6-Cl4Ph	0,89	0,25	0,89	73
Acenaphthylen	0,25	0,00	0,25	73
Fluoren	0,00	0,00	0,00	73
Pyren	0,10	0,05	0,11	73
Benzo (g,h,i) perylen	0,52	0,03	0,51	73
Coronen	0,00	0,01	0,00	73
1,2,6,8-tetra DD	0,01	0,00	0,01	63
1,3,6,8-tetra DD	0,03	0,06	0,02	63
1,3,7,9-tetra DD	0,49	0,50	0,33	63
1,2,3,6,7-penta DD	0,80	0,32	0,69	63
1,2,3,6,8-penta DD	0,34	0,85	0,14	63
1,2,3,7,8-penta DD	0,82	0,28	0,72	63
1,2,3,7,9-penta DD	0,54	0,84	0,29	63
1,2,3,4,7,8-hexa DD	0,81	0,74	0,60	63
1,2,3,7,8,9-hexa DD	0,81	0,62	0,61	63
1,2,3,4,6,7,8-heptaDD	0,35	0,94	0,18	63
1,2,3,4,6,7,9-hepta DD	0,36	0,95	0,18	63
Cl8 DD	0,34	0,78	0,29	63
1,2,7,8-tetra DF	0,53	0,09	0,57	63
1,4,6,8-tetra DF	0,55	0,07	0,58	63
2,3,6,7-tetra DF	0,72	0,20	0,64	63
1,2,3,6,7-penta DF	0,77	0,50	0,57	63
2,3,4,6,7-penta DF	0,64	0,16	0,82	63
1,2,3,4,6,7-hexa DF	0,83	0,41	0,89	63
1,2,3,6,7,8-hexa DF	0,94	0,37	0,94	63
2,3,4,6,7,8-hexa DF	0,69	0,44	0,78	63
1,2,3,4,6,7,8-hepta DF	0,64	0,48	0,71	63

4.4.1.6 Univariate Korrelationen für die Müllverbrennung nur „normale“ Betriebsbedingungen

Im folgenden Abschnitt sind die Ergebnisse der Korrelationsrechnung mit Daten aus der Müllverbrennung ausgeschlossen der Daten von Proben instationärer Verbrennungsbedingungen dargestellt. In Tabelle 4.-18 sind die Ergebnisse dieses Datensatzes zusammengefasst. Die Korrelationen der Summenkonzentrationen, der Homologen-summen und auch der Einzelsubstanzen der betrachteten Substanzgruppen zum I-TEQ entsprechen den Korrelationen die im Datensatz aller Daten im Normalbetrieb (inklusive der Holzverbrennung, siehe Tabelle 4-15) erhalten wurden.

Tabelle 4-18: Determinationskoeffizienten r^2 verschiedener Parameter zur PCDD/F-Konzentration im Rohgas Müllverbrennung für „normale“ Betriebsbedingungen

	Korrelation zu			n
	I-TEQ r^2	Σ PCDD r^2	Σ PCDF r^2	
Σ PAK < 200	0,02	0,01	0,01	48
Σ PAK > 200	0,00	0,01	0,00	48
Σ PCBz (Cl2-Cl6)	0,33	0,01	0,31	48
Σ PCPh (Cl1-Cl5)	0,34	0,23	0,15	48
Σ Cl2Bz	0,22	-	-	48
Σ Cl3Bz	0,29	-	-	48
Σ Cl4Bz	0,40	-	-	48
Σ Cl5Bz	0,44	-	-	48
Σ Cl6Bz	0,31	-	-	48
Σ Cl1Ph	0,37	-	-	48
Σ Cl2Ph	0,22	-	-	48
Σ Cl3Ph	0,23	-	-	48
Σ Cl4Ph	0,28	-	-	48
Σ Cl5Ph	0,36	-	-	48
1,3-Cl2Bz	0,22	0,00	0,27	48
1,4-Cl2Bz	0,15	0,00	0,22	48
1,2-Cl2Bz	0,28	0,00	0,30	48
1,3,5-Cl3Bz	0,25	0,00	0,30	48
1,2,4-Cl3Bz	0,27	0,00	0,30	48
1,2,3-Cl3Bz	0,36	0,01	0,32	48
1,2,4,5-Cl4Bz	0,38	0,01	0,30	48
1,2,3,4-Cl4Bz	0,41	0,02	0,30	48
2-ClPh	0,35	0,14	0,25	48
4-ClPh	0,11	0,13	0,10	48
3-ClPh	0,36	0,17	0,15	48
2,6-Cl2Ph	0,22	0,15	0,13	48
2,5-Cl2Ph	0,27	0,18	0,14	48
2,4-Cl2Ph	0,17	0,15	0,12	48
2,3-Cl2Ph	0,18	0,17	0,12	48
3,4-Cl2Ph	0,13	0,13	0,10	48
2,4,6-Cl3Ph	0,23	0,27	0,10	48
2,3,5-Cl3Ph	0,21	0,14	0,13	48
2,3,6-Cl3Ph	0,22	0,20	0,13	48
2,4,5-Cl3Ph	0,21	0,24	0,11	48
2,3,4-Cl3Ph	0,23	0,28	0,12	48
2,3,4,5-Cl4Ph	0,02	0,01	0,01	48
2,3,4,6-Cl4Ph	0,28	0,23	0,08	48
2,3,5,6-Cl4Ph	0,22	0,22	0,10	48
Acenaphtylen	-	-	-	
Fluoren	-	-	-	
Benzo (g,h,i) perylen	-	-	-	
Coronen	-	-	-	
1,2,6,8-tetra DD	0,11	0,04	0,05	33
1,3,6,8-tetra DD	0,10	0,00	0,00	33
1,3,7,9-tetra DD	0,25	0,37	0,40	33
1,2,3,6,7-penta DD	0,38	0,16	0,54	33
1,2,3,6,8-penta DD	0,35	0,56	0,39	33
1,2,3,7,8-penta DD	0,63	0,42	0,54	33
1,2,3,7,9-penta DD	0,65	0,63	0,59	33
1,2,3,4,7,8-hexa DD	0,32	0,38	0,19	33
1,2,3,7,8,9-hexa DD	0,50	0,83	0,42	33
1,2,3,4,6,7,8-heptaDD	0,35	0,74	0,18	33
1,2,3,4,6,7,9-hepta DD	0,33	0,73	0,16	33
Cl8 DD	0,22	0,65	0,12	33
1,2,7,8-tetra DF	0,50	0,23	0,75	33
1,4,6,8-tetra DF	0,58	0,22	0,86	33
2,3,6,7-tetra DF	0,58	0,15	0,55	33
1,2,3,6,7-penta DF	0,43	0,13	0,26	33
2,3,4,6,7-penta DF	0,30	0,46	0,44	33
1,2,3,4,6,7-hexa DF	0,63	0,78	0,62	33
1,2,3,6,7,8-hexa DF	0,80	0,67	0,68	33
2,3,4,6,7,8-hexa DF	0,49	0,75	0,35	33
1,2,3,4,6,7,8-hepta DF	0,37	0,71	0,28	33

4.4.1.7 Univariate Korrelationen für die Müllverbrennung für instationäre Betriebsbedingungen

Tabelle 4-19 stellt die Ergebnisse der univariaten Korrelationsrechnung der Daten nur instationärer Verbrennungsbedingungen während der Müllverbrennung dar. Wie bei der Betrachtung aller instationärer Verbrennungsprozesse (inklusive Holzverbrennung) ergeben sich die besten Korrelationen des I-TEQ zur Summe der polychlorierten Benzole ($r^2 = 0,81$) und Phenole ($r^2 = 0,62$). Ein Unterschied zum Datensatz inklusive Holzverbrennung ist bei den Summen der PAK festzustellen. Während im Datensatz beider Brennstoffe die PAK überhaupt nicht korrelieren (siehe Tabelle 4-16) wird für die leichteren PAK (Molmasse < 200 amu) für instationäre Verbrennungsbedingungen bei der Müllverbrennung eine Korrelation von $r^2 = 0,38$ gefunden. Den Hauptanteil trägt dabei das Acenaphtylen mit $r^2 = 0,82$. Die Homologensummen der polychlorierten Benzole tragen alle gleichermaßen gut zur Korrelation zum I-TEQ bei. Bei den polychlorierten Phenolen erzielen die zwei-bis vier-fach chlorierten Homologensummen mit $r^2 > 0,8$ erheblich bessere Korrelationen als die Summenkonzentration der gesamten Substanzgruppe mit $r^2 = 0,62$. Von den PCDD/F Isomeren korreliert das 1,2,6,8-tetra CDD mit $r^2 = 0,75$ besonders gut mit dem I-TEQ. Ebenso das 1,2,3,7,8-penta CDD mit $r^2 = 0,82$. Von den Dibenzofuranen sticht das 1,2,3,6,7,8-hexa CDF mit einer Korrelation von $r^2 = 0,93$ hervor. Dieses Isomer ist in sämtlichen untersuchten Datensätzen mit einer guten Korrelation zum I-TEQ vertreten. Auch bei diesem Datensatz verhalten sich die Korrelationen zu I-TEQ und PCDF wieder ähnlich. Zur Summe der PCDD korreliert Pentachlorphenol mit $r^2 = 0,66$ sehr gut.

Tabelle 4-19: Determinationskoeffizienten r^2 verschiedener Parameter zur PCDD/F-Konzentration im Rohgas für die Müllverbrennung für instationäre Betriebsbedingungen

	Korrelation zu			n
	I-TEQ r^2	Σ PCDD r^2	Σ PCDF r^2	
Σ PAK < 200	0,38	0,00	0,37	16
Σ PAK > 200	0,12	0,00	0,15	16
Σ PCBz (Cl2-Cl6)	0,81	0,00	0,82	16
Σ PCPh (Cl1-Cl5)	0,62	0,00	0,71	16
Σ Cl2Bz	0,81	-	0,80	16
Σ Cl3Bz	0,81	-	0,83	16
Σ Cl4Bz	0,81	-	0,81	16
Σ Cl5Bz	0,81	-	0,81	16
Σ Cl6Bz	0,82	-	0,76	16
Σ Cl1Ph	0,43	0,00	0,53	16
Σ Cl2Ph	0,81	0,00	0,85	16
Σ Cl3Ph	0,87	0,04	0,91	16
Σ Cl4Ph	0,82	0,01	0,86	16
Σ Cl5Ph	0,62	0,66	0,60	16
1,3-Cl2Bz	0,81	0,00	0,56	16
1,4-Cl2Bz	0,79	0,00	0,08	16
1,2-Cl2Bz	0,81	0,00	0,78	16
1,3,5-Cl3Bz	0,81	0,00	0,00	16
1,2,4-Cl3Bz	0,81	0,00	0,80	16
1,2,3-Cl3Bz	0,00	0,00	0,00	16
1,2,4,5-Cl4Bz	0,80	0,00	0,18	16
1,2,3,4-Cl4Bz	0,81	0,00	0,40	16
2-ClPh	0,22	0,00	0,33	16
4-ClPh	0,83	0,00	0,84	16
3-ClPh	0,50	0,00	0,57	16
2,6-Cl2Ph	0,51	0,00	0,61	16
2,5-Cl2Ph	0,75	0,00	0,82	16
2,4-Cl2Ph	0,85	0,10	0,82	16
2,3-Cl2Ph	0,83	0,00	0,83	16
3,4-Cl2Ph	0,84	0,00	0,83	16
2,4,6-Cl3Ph	0,76	0,30	0,83	16
2,3,5-Cl3Ph	0,81	0,00	0,82	16
2,3,6-Cl3Ph	0,84	0,00	0,84	16
2,4,5-Cl3Ph	0,96	0,10	0,96	16
2,3,4-Cl3Ph	0,93	0,05	0,94	16
2,3,4,5-Cl4Ph	0,80	0,00	0,80	16
2,3,4,6-Cl4Ph	0,70	0,00	0,76	16
2,3,5,6-Cl4Ph	0,96	0,13	0,98	16
Acenaphthylen	0,82	0,00	0,84	16
Fluoren	0,00	0,04	0,01	16
Pyren	0,09	0,00	0,45	16
Benzo (g,h,i) perylen	0,87	0,02	0,86	16
Coronen	0,17	0,01	0,21	16
1,2,6,8-tetra DD	0,75	0,48	0,49	26
1,3,6,8-tetra DD	0,39	0,59	0,21	26
1,3,7,9-tetra DD	0,44	0,43	0,26	26
1,2,3,6,7-penta DD	0,78	0,22	0,65	26
1,2,3,6,8-penta DD	0,28	0,86	0,08	26
1,2,3,7,8-penta DD	0,82	0,19	0,69	26
1,2,3,7,9-penta DD	0,48	0,83	0,20	26
1,2,3,4,7,8-hexa DD	0,77	0,68	0,51	26
1,2,3,7,8,9-hexa DD	0,78	0,54	0,53	26
1,2,3,4,6,7,8-hepta DD	0,23	0,93	0,07	26
1,2,3,4,6,7,9-hepta DD	0,24	0,94	0,07	26
Cl8 DD	0,20	0,72	0,16	26
1,2,7,8-tetra DF	0,54	0,05	0,58	26
1,4,6,8-tetra DF	0,54	0,02	0,56	26
2,3,6,7-tetra DF	0,72	0,13	0,61	26
1,2,3,6,7-penta DF	0,72	0,41	0,47	26
2,3,4,6,7-penta DF	0,55	0,01	0,79	26
1,2,3,4,6,7-hexa DF	0,77	0,28	0,87	26
1,2,3,6,7,8-hexa DF	0,93	0,25	0,93	26
2,3,4,6,7,8-hexa DF	0,59	0,30	0,73	26
1,2,3,4,6,7,8-hepta DF	0,55	0,37	0,64	26

4.4.1.8 Univariate Korrelationen für die Holzverbrennung alle Betriebszustände

Tabelle 4-20 fasst die Ergebnisse der univariaten Korrelationsrechnungen der Daten ausschließlich aus der Holzverbrennung zusammen. Auch hier korrelieren die Summe der polychlorierten Benzole ($r^2=0,49$) und Phenole ($r^2=0,4$) wieder gut mit dem I-TEQ. Eine noch bessere Korrelation wird im Gegensatz zu allen anderen Datensätzen jedoch mit der Summe der schwereren PAK (Molmasse > 200 amu) mit $r^2=0,54$ erreicht. In Anbetracht der Tatsache, dass die PAK das „Hauptprodukt“ bei der Holzverbrennung darstellen, war zu erwarten, dass diese Substanzgruppe einen Einfluss auf die Bildung der PCDD/F nimmt bzw. korreliert. Sowohl die polychlorierten Benzole wie auch Phenole zeigen bei der Holzverbrennung erheblich bessere Korrelationen zu der Summe der PCDF als zum I-TEQ. So korreliert die Summe der PCBz mit $r^2=0,7$ signifikant besser zur Summe der PCDF als mit $r^2=0,49$ zum I-TEQ und die PCPh mit $r^2=0,59$ erheblich besser zu PCDF als mit $r^2=0,4$ zum I-TEQ. Die Homologensummen der PCBz und PCPh zeigen in ihrem Korrelationsverhalten bei der Holzverbrennung ein gegensätzliches Verhalten. Während die Korrelation der Summenkonzentration der PCBz zum I-TEQ hauptsächlich durch die niedriger chlorierten Homologensummen getragen wird (Cl₆Bz korreliert überhaupt nicht), tragen bei den PCPh hauptsächlich die drei- bis fünffach chlorierten Homologensummen (Cl₁Ph und Cl₂Ph korrelieren überhaupt nicht) zur Korrelation der gesamten Summenkonzentration der PCPh bei. Von den in der Tabelle beispielhaft ausgewählten PAK korreliert das Coronen mit $r^2=0,89$ am besten zum I-TEQ. Die Korrelation der einzelnen PAK zur Summe der PCDF verhält sich gegensätzlich zu den PCBz und PCPh. Hier werden schlechtere Korrelationen als zum I-TEQ erreicht. Keine der untersuchten Substanzgruppen weist eine Korrelation zur Summe der PCDD auf.

Tabelle 4-20: Determinationskoeffizienten r^2 verschiedener Parameter zur PCDD/F-Konzentration im Rohgas Holzverbrennung alle Betriebszustände

	Korrelation zu			n
	I-TEQ r^2	Σ PCDD r^2	Σ PCDF r^2	
Σ PAK < 200	0,04	0,33	0,01	14
Σ PAK > 200	0,54	0,00	0,31	14
Σ PCBz (Cl2-Cl6)	0,49	0,00	0,70	14
Σ PCPh (Cl1-Cl5)	0,40	0,00	0,59	14
Σ Cl2Bz	0,61	0,00	0,79	14
Σ Cl3Bz	0,50	0,00	0,73	14
Σ Cl4Bz	0,53	0,00	0,75	14
Σ Cl5Bz	0,51	0,00	0,74	14
Σ Cl6Bz	0,01	0,01	0,02	14
Σ Cl1Ph	0,00	0,06	0,00	14
Σ Cl2Ph	0,12	0,05	0,17	14
Σ Cl3Ph	0,44	0,00	0,68	14
Σ Cl4Ph	0,49	0,00	0,72	14
Σ Cl5Ph	0,49	0,00	0,69	14
1,3-Cl2Bz	0,40	0,02	0,56	14
1,4-Cl2Bz	0,83	0,02	0,89	14
1,2-Cl2Bz	0,49	0,00	0,70	14
1,3,5-Cl3Bz	0,53	0,00	0,74	14
1,2,4-Cl3Bz	0,50	0,00	0,73	14
1,2,3-Cl3Bz	0,50	0,00	0,73	14
1,2,4,5-Cl4Bz	0,53	0,00	0,75	14
1,2,3,4-Cl4Bz	0,52	0,00	0,75	14
2-ClPh	0,00	0,04	0,01	14
4-ClPh	0,02	0,05	0,02	14
3-ClPh	0,00	0,07	0,00	14
2,6-Cl2Ph	0,33	0,00	0,52	14
2,5-Cl2Ph	0,12	0,02	0,20	14
2,4-Cl2Ph	0,00	0,07	0,00	14
2,3-Cl2Ph	0,02	0,05	0,01	14
3,4-Cl2Ph	0,00	0,09	0,00	14
2,4,6-Cl3Ph	0,41	0,00	0,64	14
2,3,5-Cl3Ph	0,55	0,00	0,72	14
2,3,6-Cl3Ph	0,59	0,00	0,63	14
2,4,5-Cl3Ph	0,69	0,01	0,81	14
2,3,4-Cl3Ph	0,82	0,00	0,90	14
2,3,4,5-Cl4Ph	0,63	0,00	0,80	14
2,3,4,6-Cl4Ph	0,45	0,00	0,69	14
2,3,5,6-Cl4Ph	0,82	0,00	0,91	14
Acenaphtylen	0,81	0,00	0,70	14
Pyren	0,61	0,00	0,41	14
Fluoren	0,88	0,00	0,75	14
Benzo (g,h,i)perylen	0,85	0,00	0,73	14
Coronen	0,89	0,00	0,79	14

4.4.1.9 Vergleich der Leitparameterbeziehungen der univariaten Korrelationsrechnung der Müllverbrennungsanlagen

Um die Vorhersagewahrscheinlichkeit während normaler Verbrennungsbedingungen abzuschätzen, werden im Folgenden jeweils die Datensätze ausgeschlossen instationärer Verbrennungsbedingungen, wie CO-Experimente und Ab- und Anfahrvorgänge, einer univariaten Korrelationsrechnung unterzogen (Tabelle 4-21). Ohne diese besonderen Betriebszustände korrelierten nur an der Anlage 1 die Summe der polychlorierten Benzole mit $r^2 = 0,7$ sehr gut. Mit der Summe der polychlorierten Phenole ergab sich noch eine Korrelation von $r^2 = 0,31$. Von den beiden anderen Anlagen korrelierte nur die Summenkonzentration der PCPh an Anlage 2 mit $r^2 = 0,35$. Die Korrelation der Summenkonzentration der PCPh ist bei Anlage 1 und 2 hauptsächlich auf die Korrelation von Pentachlorphenol zurückzuführen. Auch an Anlage 3, bei der die Summenkonzentration der PCPh keine Korrelation erbrachte weist das Pentachlorphenol immerhin noch eine Korrelation von $r^2 = 0,17$ auf. Das unterschiedliche Verhalten der Anlagen kann durch die durch CO-Experimente beeinflusste Anlage 1 und die Stelle der Gasprobenahme (vor Entstaubung) an dieser Anlage erklärt werden. Zwar wurden sämtliche Wertepaare von direkten CO-Experimenten und auch die Wertepaare der unmittelbar darauf folgenden 2-3 Proben von der Korrelationsrechnung ausgeschlossen, dennoch sind längerfristige „Memory-Effekte“ nicht auszuschließen. Hinzu kommt, dass im Gegensatz zu Anlagen 2 und 3, die Proben von Anlage 1 nicht entstaubtem Abgas entstammen.

Zusammenfassende Betrachtung der drei untersuchten Anlagen zeigt, dass unter normalen Betriebsbedingungen nur Pentachlorphenol als allgemeiner Leitparameter zur Abschätzung der PCDD/F-Konzentrationen im Rohgas in Betracht kommt.

Tabelle 4-21: Determinationskoeffizienten r^2 verschiedener Parameter zur PCDD/F-Konzentration im Rohgas der drei Müllverbrennungsanlagen ohne instationäre Verbrennungsbedingungen

	Anlage 1		Anlage 2		Anlage 3	
	Korrelation zu I-TEQ	n	Korrelation zu I-TEQ	n	Korrelation zu I-TEQ	n
Σ PAK < 200	0,00	16	0,09	17	0,00	17
Σ PAK > 200	0,02	16	0,01	17	0,03	17
Σ PCBz (Cl2-Cl6)	0,70	16	0,01	17	0,01	17
Σ PCPh (Cl1-Cl5)	0,31	16	0,35	17	0,08	17
Σ Cl2Bz	0,23	16	0,01	17	0,03	17
Σ Cl3Bz	0,55	16	0,03	17	0,01	17
Σ Cl4Bz	0,87	16	0,02	17	0,01	17
Σ Cl5Bz	0,75	16	0,01	17	0,00	17
Σ Cl6Bz	0,33	16	0,24	17	0,00	17
Σ Cl1Ph	0,40	16	0,02	17	0,08	17
Σ Cl2Ph	0,15	16	0,31	17	0,01	17
Σ Cl3Ph	0,16	16	0,23	17	0,09	17
Σ Cl4Ph	0,26	16	0,40	17	0,02	17
Σ Cl5Ph	0,43	16	0,43	17	0,17	17

4.4.1.10 Zusammenfassung

Zusammenfassend sind in Tabelle 4-22 jeweils die Korrelationen der untersuchten Summenkonzentrationen bzw. Einzelsubstanzen gegen den I-TEQ der unterschiedlichen Datensätze einander gegenübergestellt. Während „normaler“ Verbrennungsbedingungen findet man für die Summenkonzentrationen der polychlorierten Benzole und Phenole mäßig gute Korrelationen von $r^2= 0,3-0,4$. Unter Einbeziehung der Daten instationärer Verbrennungsbedingungen korrelierten die polychlorierten Benzole mit $r^2= 0,91$ außerordentlich gut. Auch die polychlorierten Phenole korrelierten unter Einbeziehung der instationären Daten mit $r^2= 0,72$ erheblich besser als im Datensatz ohne Daten instationäre Verbrennungsbedingungen. Bei Verwendung von Daten die ausschließlich aus Müllverbrennungsproben erhalten wurden, korrelierten die Summenkonzentrationen der polychlorierten Benzole und Phenole etwas besser als im kompletten Datensatz, der auch die Daten aus der Holzverbrennung beinhaltet. Die Summe der PAK korrelierte bei diesem Datensatz mit $r^2= 0,17$ für die schwereren PAK (Molmasse > 200 amu). Bei instationären Verbrennungsbedingungen von ausschließlich Müllverbrennungsdaten korrelierten die leichteren PAK (Molmasse < 200 amu) mit $r^2= 0,38$. Bei den Daten der reinen Holzverbrennung wiederum korrelierten von den PAK nur die schwereren PAK

mit $r^2 = 0,54$, aber dafür recht gut, mit dem I-TEQ. Die polychlorierten Benzole und Phenole korrelieren bei der Holzverbrennung (instationäre und „normale“ Betriebsbedingungen) mit $r^2 = 0,49$ (Σ PCBz) und $r^2 = 0,40$ (Σ PCPh) erheblich schlechter als bei den entsprechenden Daten der Müllverbrennung. Allgemein kann man aus diesen Ergebnissen festhalten, dass polychlorierte Benzole und Phenole bei der PCDD/F-Bildung aus Müllverbrennungsanlagen besser mit dem I-TEQ korreliert sind als bei der Holzverbrennung. Unter instationären Verbrennungsbedingungen wirken sich die Korrelationen dieser Substanzgruppen zum I-TEQ wesentlich stärker aus als unter „normalen“ Verbrennungsbedingungen. Bei der Substanzgruppe der PAK scheinen die leichteren PAK (Molmasse < 200 amu), nur während instationärer Betriebsbedingungen mit dem I-TEQ zu korrelieren. Für die Holzverbrennung wiederum zeigen die schwereren PAK die beste Korrelation zum I-TEQ. Hexachlorbenzol korreliert bei Daten mit instationären Verbrennungsbedingungen mit $r^2 = 0,82$ außerordentlich gut, während es unter „normalen“ Verbrennungsbedingungen nahezu gar nicht mit dem I-TEQ korreliert. Von den PAK korreliert während instationärerer Verbrennungsbedingungen nur das Benzo (g,h,i) perylen mit $r^2 = 0,87$ sehr gut, was sich auch noch in der Korrelation mit dem gesamten Datensatzes mit $r^2 = 51$ niederschlägt.

4.4.2 Univariate Korrelationen möglicher Leitverbindungen des Rohgases zu den PCDD/F-Konzentrationen der festen Reststoffe von Hausmüllverbrennungsanlagen

Aus der Literatur sind eine Vielzahl von Arbeiten über mögliche Leitparameter zur Abschätzung der PCDD/F-Belastung der Rauchgase bekannt. Inwieweit sich jedoch die Leitparameter der Gasphase eignen, um auch die PCDD/F-Konzentrationen der festen Reststoffe vorherzusagen, konnten praktisch keine entsprechenden Untersuchungen in der Literatur gefunden werden. Um aber effiziente nachsorgende Maßnahmen zur Minimierung der PCDD/F-Belastung der festen Reststoffe treffen zu können sind genau solche Informationen von großem Interesse. Im folgenden Abschnitt wird daher der Frage nachgegangen, inwieweit sich die PCDD/F-Konzentrationen in Kesselasche und Elektrofilterasche aus Leitparametern der Gasphase abschätzen lassen können. Instationäre Verbrennungsbedingungen wirken sich mehr oder weniger stark auf die PCDD/F-Gehalte in den festen Reststoffen aus. In Tabelle 4-23 sind die Ergebnisse der univariaten Korrelationsrechnung für E-Filterasche und Kesselasche der untersuchten Hausmüllverbrennungsanlagen zusammengefasst. Von Anlage 1 war nur Kesselasche erhältlich, von Anlage 2 nur Elektrofilterasche und von Anlage 3 waren sowohl Kesselasche als auch Elektrofilterasche verfügbar. Die Ergebnisse der Tabelle 4-23 beinhalten jeweils den kompletten Datensatz der Aschen aller Anlagen und aller Betriebszustände.

Zum I-TEQ der Elektrofilterasche korreliert außerordentlich gut die Summe der PCDD ($r^2= 0,91$) und der I-TEQ der Gasphase ($r^2= 0,86$). Leider eignen sich beide Parameter nicht für eine kostengünstige und zeitnahe Messung zur Abschätzung der PCDD/F-Konzentrationen in der E-Filterasche. Von den Summenkonzentrationen der untersuchten Substanzgruppen zeigen die Summe der polychlorierten Phenole mit $r^2= 0,74$ eine ebenfalls signifikant gute Korrelation. Den Hauptanteil an der Korrelation stellen dabei die niedrig chlorierten (C11 und C12) Phenole dar. Die Substanzgruppe der Phenole stellt als Summenparameter oder als Einzelsubstanzen einen on-line messbaren Parameter dar und würde sich daher als Bestandteil eines Sensor-Arrays zur Abschätzung der PCDD/F Gehalte der Filteraschen eignen. Auch die PAK > 200 amu zeigen mit $r^2=0,49$ noch eine ganz gute Korrelation. Wesentlich schlechter korreliert die Summe der PCBz mit $r^2= 0,39$.

Im Gegensatz zu den Elektrofilteraschen konnte zum I-TEQ der Kesselaschen mit keinem der untersuchten Parameter der Gasphase eine Korrelation festgestellt werden. In Kapitel 4.2 (CO Experimente) wurde bereits festgestellt, dass der Einfluss gestörter Verbrennungsbedingungen im Gegensatz zur Gasphase, auf die Kesselaschen als äußerst gering einzustufen ist bzw. sich erst oberhalb eines in der vorliegenden Arbeit nicht zu benennenden Schwellenwertes signifikant auswirkt. Das unterschiedliche Verhalten zwischen Elektrofilterasche und Kesselasche könnte in den sehr verschiedenen Verweilzeiten der beiden Matrices im Rauchgaskanal liegen. Im Gegensatz zur Elektrofilterasche die im Sekundentakt kontinuierlich abgeschieden wird, verbleibt die Kesselasche für einen viel längeren Zeitraum (z.B. Halbstundentakt) im Rauchgaskanal und hat so diverse Möglichkeiten für Umbau- oder Abbaureaktionen der an und in ihr haftenden Substanzgruppen. Ebenso verändert sich die Oberfläche mit der Zeit und gegebenenfalls katalytische Aktivitäten. Da die Feststoffe nicht Hauptgegenstand der Untersuchungen dieser Arbeit waren könnten die bisherigen Erkenntnisse dieser Arbeit durch Laborexperimente sinnvoll ergänzt werden. Die Bestimmung der Schwermetallgehalte der Feststoffe könnte z.B. wichtige Aufschlüsse zum Bildungsverhalten der PCDD/F auf der Partikelphase liefern. Vielfach wird in der Literatur die katalytische Aktivität diverser Schwermetalle in den Feststoffen und ihr Einfluss auf die PCDD/F-Bildung in der Gasphase diskutiert [67], [60]. Ebenso könnte mit Hilfe von Laborversuchen der vermutliche Schwellenwert der PCDD/F-Belastung der Gasphase, ab welchem ein signifikanter Einfluss auf die PCDD/F-Konzentrationen der Kesselaschen festzustellen ist, ermittelt werden.

Tabelle 4-23: Determinationskoeffizienten verschiedener möglicher Leitparameter im Rohgas zum I-TEQ von Kesselasche und E-Filterasche der drei Hausmüllverbrennungsanlagen

Parameter Gasphase	Korrelation zu			n
	I-TEQ FA r ²	n	I-TEQ KA r ²	
I-TEQ Gas	0,86	32	0,00	49
Σ PCDD	0,91	32	0,04	49
Σ PCDF	0,69	32	0,00	49
Σ PAK < 200	0,01	32	0,00	49
Σ PAK > 200	0,49	32	0,00	49
Σ PCBz (Cl2-Cl6)	0,39	32	0,00	49
Σ PCPh (Cl1-Cl5)	0,74	32	0,00	49
Σ Cl2Bz	0,20	32	-	
Σ Cl3Bz	0,01	32	-	
Σ Cl4Bz	0,03	32	-	
Σ Cl5Bz	0,08	32	-	
Σ Cl6Bz	0,55	32	-	
Σ Cl1Ph	0,85	32	-	
Σ Cl2Ph	0,78	32	-	
Σ Cl3Ph	0,51	32	-	
Σ Cl4Ph	0,42	32	-	
Σ Cl5Ph	0,63	32	-	
1,3-Cl2Bz	0,15	32	-	
1,4-Cl2Bz	0,05	32	-	
1,2-Cl2Bz	0,33	32	-	
1,3,5-Cl3Bz	0,01	32	-	
1,2,4-Cl3Bz	0,04	32	-	
1,2,3-Cl3Bz	0,44	32	-	
1,2,4,5-Cl4Bz	0,00	32	-	
1,2,3,4-Cl4Bz	0,08	32	-	
2-ClPh	0,85	32	-	
4-ClPh	0,90	32	-	
3-ClPh	0,88	32	-	
2,6-Cl2Ph	0,83	32	-	
2,5-Cl2Ph	0,82	32	-	
2,4-Cl2Ph	0,80	32	-	
2,3-Cl2Ph	0,88	32	-	
3,4-Cl2Ph	0,88	32	-	
2,4,6-Cl3Ph	0,64	32	-	
2,3,5-Cl3Ph	0,17	32	-	
2,3,6-Cl3Ph	0,54	32	-	
2,4,5-Cl3Ph	0,83	32	-	
2,3,4-Cl3Ph	0,78	32	-	
2,3,4,5-Cl4Ph	0,00	32	-	
2,3,4,6-Cl4Ph	0,36	32	-	
2,3,5,6-Cl4Ph	0,55	32	-	
Acenaphtylen	0,01	36	-	
Fluoren	0,01	36	-	
Pyren	0,66	36	-	
Benzo (g,h,i) perylen	0,22	36	-	
Coronen	0,01	36	-	

An Hausmüllverbrennungsanlage 1 und 3 standen zusätzlich eine Reihe Datensätze (O₂, CO, SO₂, NO_x, HCl und Feuerraumtemperatur (FRT)) aus dem Betriebsmesssystem des Anlagenbetreibers zur Verfügung. Da es sich hierbei um bereits zur Verfügung stehende Parameter und somit für ein mögliches Sensor-Array leicht zugängliche Parameter han-

delt, wurden diese Messgrößen mit in den Datensatz der univariaten Rechnung einbezogen. An Hausmüllverbrennungsanlage 1, an welcher als Feststoff nur die Kesselaschen beprobt wurden, konnten weder Korrelationen der PCDD/F-Gehalte der Kesselaschen zu den Summenparametern der verschiedenen Substanzgruppen in der Gasphase, noch zu den Betriebsparametern gefunden werden (Ergebnisse sind nicht als Tabelle wiedergegeben). Dieses Ergebnis überrascht nicht, da in Kapitel 4.2 bei der Untersuchung der Memory Effekte auch kein signifikanter Einfluss auf die Kesselasche festgestellt werden konnte.

An Hausmüllverbrennungsanlage 2, an welcher nur Elektrofilteraschen beprobt wurden und die nur Datensätze ohne gestörte Verbrennungsbedingungen aufwies, korrelierte der I-TEQ der Elektrofilteraschen mit $r^2 = 0,65$ gut zum I-TEQ der Gasphase und mit $r^2 = 0,69$ ebenfalls gut zur Summe der polychlorierten Benzole (Tabelle 4-24).

An der Hausmüllverbrennungsanlage 3 wurden neben der Gasphase Elektrofilterasche und Kesselasche parallel beprobt. In Tabelle 4-25 sind die Ergebnisse der Berechnung der Determinationskoeffizienten r^2 des I-TEQ der Elektrofilter- und Kesselaschen zu den Parametern der Gasphase zusammengefasst. Dieser Datensatz beinhaltet auch die Daten des Anfahrvorgangs. Von den untersuchten Substanzgruppen korrelieren die Summe der PCDD mit $r^2 = 0,93$ außerordentlich gut zum I-TEQ der FA. Ebenso korrelieren die Summe der Benzole (Cl₂-Cl₆) und die Summe der Phenole mit $r^2 = 0,88$ und $r^2 = 0,77$ sehr gut zum I-TEQ der Elektrofilteraschen. Von den PAK korrelieren nur die PAK > 200 amu mit $r^2 = 0,66$ noch recht gut mit dem I-TEQ der Elektrofilteraschen. Die PCDD/F Gehalte der E-Filteraschen korrelieren mit $r^2 = 0,41$ zu SO₂ im Rohgas nicht ganz so gut wie die Summenparameter der untersuchten Substanzklassen innerhalb des Rohgases, stellen aber mit diesem Determinationskoeffizienten dennoch einen potentiellen Kandidaten in einem möglichen Sensor-Array dar. Ebenfalls korreliert ist die Feuerraumtemperatur (FRT) mit $r^2 = 0,28$. Zu den anderen Betriebsparametern wie Sauerstoff- und Kohlenstoffmonooxidkonzentration, NO_x und HCl wurden keine Korrelationen zur Konzentration der PCDD/F in der Elektrofilterasche gefunden. Diese Ergebnisse legen nahe, dass Bedingungen die hohe Freisetzungsraten an SO₂ bewirken (möglicherweise die Brennbetttemperatur), förderlich für erhöhte PCDD/F-Konzentrationen in den Elektrofilteraschen sind. Die PCDD/F-Gehalte der Kesselaschen erwiesen sich zu keinem der betrachteten Parameter der Gasphase korreliert. Dieses Ergebnis entspricht den Erwartungen da wie in Kapitel 4.3 beim Anfahrvorgang gezeigt wurde, sich stark erhöhte Konzentrationen der untersuchten organischen Spu-

renschadstoffe im Rohgas während des Anfahrvorgangs zwar deutlich in den Elektrofilteraschen auswirkten, aber keine signifikante Auswirkungen auf die PCDD/F-Konzentrationen in den Kesselaschen hatten.

Tabelle 4-24: Determinationskoeffizienten verschiedener möglicher Leitparameter im Rohgas zu FA der Hausmüllverbrennungsanlage 2

Parameter Rohgas	Korrelation zu	
	I-TEQ FA r^2	n
I-TEQ Gas	0,65	8
Σ PCDD	0,36	8
Σ PCDF	0,24	8
Σ PAK < 200	0,11	8
Σ PAK > 200	0,11	8
Σ PCBz (Cl2-Cl6)	0,70	8
Σ PCPh (Cl1-Cl5)	0,21	8

Tabelle 4-25: Determinationskoeffizienten verschiedener möglicher Leitparameter im Rohgas zu FA und KA der Hausmüllverbrennungsanlage 3

Parameter Rohgas	Korrelation zu			n
	I-TEQ FA r^2	n	I-TEQ KA r^2	
I-TEQ Gas	0,89	18	0,01	18
Σ PCDD	0,93	18	0,01	18
Σ PCDF	0,79	18	0,01	18
Σ PAK < 200	0,02	18	0,01	18
Σ PAK > 200	0,66	18	0,02	18
Σ PCBz (Cl2-Cl6)	0,88	18	0,04	18
Σ PCPh (Cl1-Cl5)	0,77	18	0,04	18
O ₂	0,01	18	0,01	18
CO	0,07	18	0,00	18
SO ₂	0,41	18	0,03	18
NO _x	0,05	18	0,00	18
HCl	0,02	18	0,00	18
FRT	0,28	18	0,04	18

4.5 Multivariate Verfahren

Zur Aufdeckung statistischer Zusammenhänge der untersuchten Substanzklassen in Abhängigkeit von den unterschiedlichen Betriebsbedingungen, Anlagen und Brennstoffen wird im folgenden Abschnitt für die unterschiedlichen Datensätze ein varianzspezifisches Verfahren, die so genannte Hauptkomponentenanalyse (HKA), eingesetzt.

4.5.1 Hauptkomponentenanalyse

Die Hauptanwendungen faktorenanalytischer Techniken, wie der Hauptkomponentenanalyse, sind:

- Die Reduktion der Anzahl der Variablen
- Die Aufdeckung von Strukturen in den Beziehungen der Variablen zueinander, d.h. die Klassifikation von Variablen

Die Faktorenanalyse, als Oberbegriff für die Hauptkomponenten- und Hauptfaktorenanalyse, gilt daher als Datenreduktions- und Klassifikationsmethode.

Bei der Hauptkomponentenanalyse wird die Anzahl der Variablen reduziert. Dabei können zwei oder mehrere Variablen durch einen einzelnen Faktor beschrieben werden. Mathematisch handelt es sich bei der Extraktion der Hauptkomponenten um eine varianzmaximierende Drehung des originalen Variablenraumes. Es werden Faktoren extrahiert, die mit zunehmender Zahl jeweils weniger Varianz erklären. Die Varianzen, die von den Faktoren extrahiert werden, nennt man Hauptkomponenten [190].

Die Klassifikation der Variablen gibt einen Hinweis darauf, welche Variablen mehr oder weniger unabhängig voneinander die Unterschiede zwischen den einzelnen Fällen (hier: Ergebnisse der Probenahmen) beschreiben. Damit kann sie z.B. ein Anhaltspunkt für die Auswahl der Variablen für multivariate Korrelationsrechnungen sein. Gemeinsam im Ladungsplot (*loading plot*) gruppierte Variablen geben einen Hinweis darauf, dass es sich bei deren Bildung vermutlich um ähnliche Bildungsmechanismen handelt. Der so genannte *score plot* gibt Hinweise auf die Abhängigkeit der Fälle von z.B. den Anlagenbedingungen.

Die Durchführung der Hauptkomponentenanalyse setzt die Varianzhomogenität der Variablen, die durch Normalverteilung der Daten erreicht wird, voraus. Um eine Normalverteilung von Daten zu erreichen gibt es verschiedene Möglichkeiten der Normierung. Die einfachste Methode stellt die Logarithmierung der Daten dar. Für die Rechnungen der multivariaten Statistik wurden sämtliche Daten zuvor logarithmiert.

Die statistischen Berechnungen wurden alle mit dem Programm Statistica 5.0 für Windows der Firma Statsoft durchgeführt.

4.5.1.1 Hausmüllverbrennungsanlage 1

Für die Hauptkomponentenanalyse der Hausmüllverbrennungsanlage 1 wurden 26 Datensätze ausgewertet. Das begrenzt die Zahl der zu berücksichtigenden Parameter ebenfalls auf 26. In Abbildung 4-41 sind die Faktorladungen der extrahierten Hauptkomponenten (Hauptkomponente 1 (HK1), Hauptkomponente 2 (HK 2)) im *loading plot* (Ladungsplot) dargestellt.

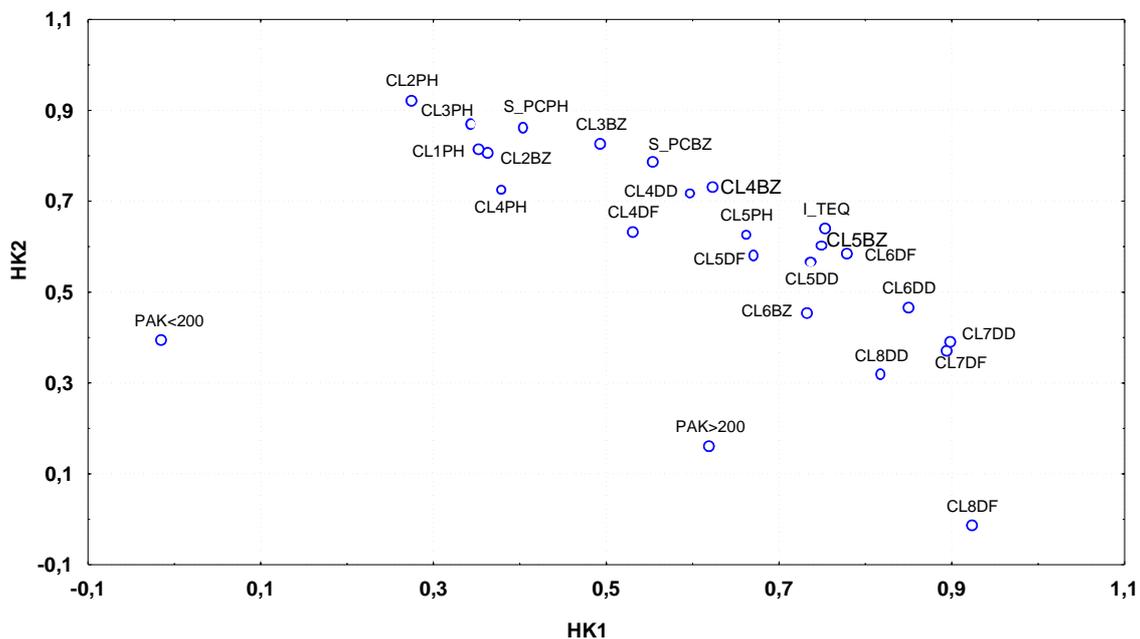


Abbildung 4-41: *Loading plot* des Datensatzes der Hausmüllverbrennungsanlage 1 (erklärte Varianzen der Hauptkomponenten HK 1:41%, HK 2: 40%, n= 26)

Die Summenkonzentration der PCDD/F als I-TEQ befindet sich zusammen mit den Summen der verschiedenen Chlorbenzole und Chlorphenole in einem halbmondförmigen Cluster im rechten Bereich des *loading plots*. Die enge Abstufung in den Beiträgen zu Hauptkomponente 1 (HK 1) spiegelt die Ähnlichkeiten im Verhalten wieder, so dass diese Parameter als weitgehend redundant angesehen werden können. Die erste Hauptkomponente beschreibt den Unterschied zwischen der Bildung der chlorierten Aromaten und den unchlorierten annelierten Aromaten (PAK). Dabei wird durch die erste Hauptkomponente innerhalb der PAK ganz deutlich zwischen der Summe der PAK mit Molmassen >200 amu und PAK mit Molmassen < 200 amu unterschieden, wobei die PAK > 200 amu in der Nähe der höher chlorierten Aromaten zu finden sind. Die zweite Hauptkomponente (HK 2) beschreibt den Unterschied innerhalb der Chlor-

aromaten. So werden die meisten Chlorphenol-Homologensummen durch die zweite Hauptkomponente deutlich von den Homologensummen der PCDD/F abgetrennt. Einzige Ausnahme bildet hier das Pentachlorphenol, welches im loading plot in der Nähe der Summenkonzentration der PCDD/F gruppiert ist und welches sich auch bereits bei den univariaten Korrelationsrechnungen der Hausmüllverbrennungsanlage 1 als gut zum I-TEQ korreliert erwies. Somit wird wahrscheinlich die Bildung der PCDD/F und Pentachlorphenol von ähnlichen Verbrennungsbedingungen beeinflusst wie z. B. hohe CO-Konzentrationen bei den CO-Experimenten an dieser Anlage. Die unterschiedlichen Chlorierungsgrade der Chloraromaten werden durch die zweite Hauptkomponente beschrieben. Möglicherweise unterliegen die Bildungswege der verschiedenen Chlorierungsgrade unterschiedlichen Mechanismen.

Im *score plot* (Abbildung 4-42) für die Daten der Hausmüllverbrennungsanlage 1 zeigt sich eine deutliche Gruppierung der Fälle in Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen. Die erste Hauptkomponente beschreibt den Unterschied der Fälle zwischen gestörten und „normalen“ Verbrennungsbedingungen, wodurch die starke Abhängigkeit der Summen- und Homologensummenkonzentrationen der untersuchten Substanzklassen von den Betriebsbedingungen hervorgehoben wird. Die entsprechenden Substanzprofile unterscheiden sich auch je nach Art der Störung, ob eine direkte Störung (meist mit hohen CO-Konzentrationen einhergehend) oder so genannte Memory Effekte vorliegen. Dieser Unterschied wird klar durch die zweite Hauptkomponente ausgedrückt, welche die Fälle der direkten CO-Experimente von den Fällen nach der CO Erhöhung (Memory Effekte) trennt. Wie bereits im loading plot in Abbildung 4-41 gezeigt, werden die Unterschiede der Substanzprofile bezüglich der zweiten Hauptkomponente vor allem hinsichtlich der Bildung chloraromatischer (PCDD/F, PCBz, PCPh) und aromatischer (PAK < 200 amu) Verbindungen deutlich.

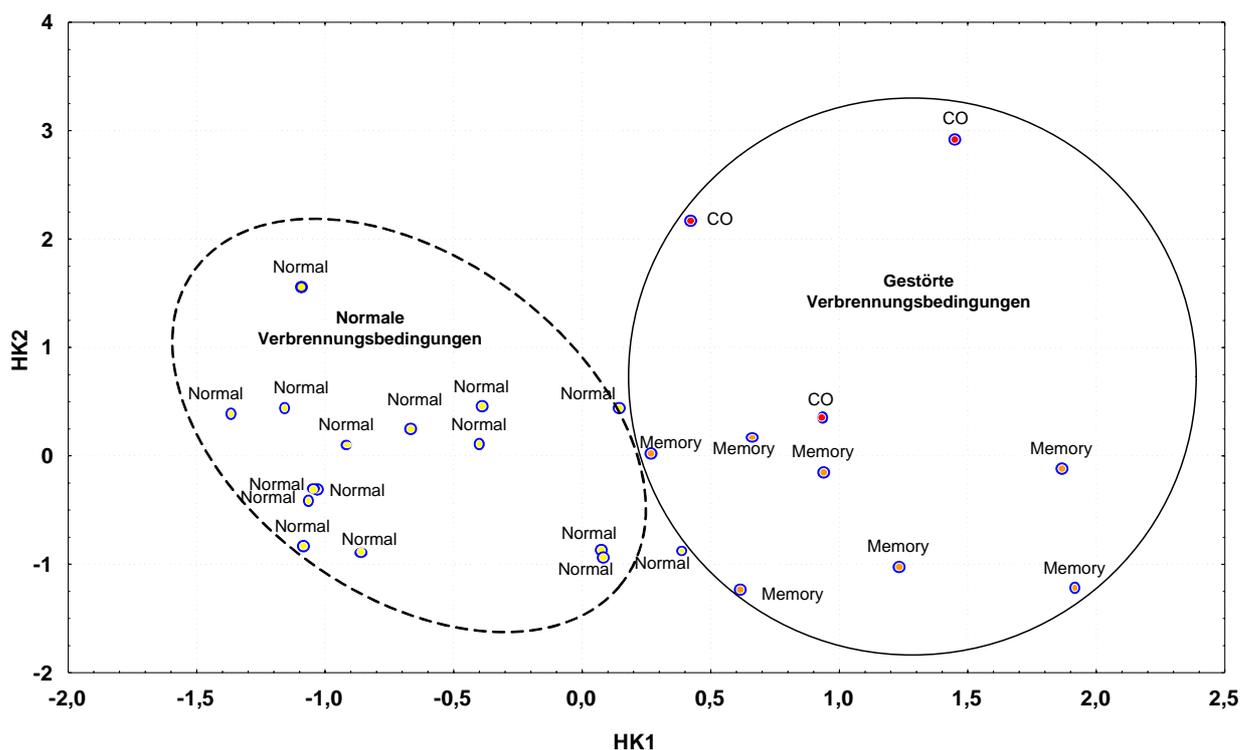


Abbildung 4-42: *Score plot* des Datensatzes der Hausmüllverbrennungsanlage 1 (erklärte Varianzen der Hauptkomponenten HK 1:41%, HK 2: 40%, n= 26)

Aus den Ergebnissen der Hauptkomponentenanalyse der Daten der Hausmüllverbrennungsanlage 1 geht hervor, dass von den untersuchten Substanzklassen die Gruppe der PAK keine geeigneten Leitparameter zur Beschreibung der PCDD/F-Konzentrationen im Rohgas an dieser Verbrennungsanlage darstellen. Geeignete Parameter könnten Pentachlorphenol und Pentachlorbenzol sein, die auch mit on-line Messsystemen detektierbar sind und bei wechselnden Betriebsbedingungen schnell eine Abschätzung der PCDD/F-Belastung der Rauchgase ermöglichen und somit zeitnah nachgeschaltete Maßnahmen zur Minimierung der Schadstoffemissionen in Aussicht stellen. Auch in den univariaten Korrelationsrechnungen dieser Anlage erwiesen sich die Summenkonzentrationen dieser beiden Homologengruppen trotz Ausschluss instationärer Verbrennungsbedingungen, als gut korreliert zum I-TEQ.

4.5.1.2 Hausmüllverbrennungsanlage 2

An der Hausmüllverbrennungsanlage 2 wurden keine Versuche zu besonderen Betriebsbedingungen, wie CO-Experimente und Ab- und Anfahrvorgänge durchgeführt. Es wurden lediglich zwei Versuche mit geringfügigen Variationen in der Anlagenführung wie Absenkung der Betriebslast von 100% auf 80% und Reduzierung der Primärluftmenge von 9% auf 7,5% durchgeführt. Abbildung 4-43 stellt die Ergebnisse der Hauptkomponentenanalyse des Datensatzes bestehend aus 17 Wertepaaren dieser Anlage im *loading plot* dar. Die erste Hauptkomponente beschreibt hauptsächlich den Unterschied der Homologensummen der polychlorierten Benzole und PAK zu den polychlorierten Phenolen und den Homologensummen der PCDD/F, was auf unterschiedliche Bildungswege für diese Substanzklassen hinweist. Die Summe der PAK > 200 amu liegt ganz in der Nähe der Summe der PCBz. Durch die zweite Hauptkomponente werden hauptsächlich die niedriger chlorierten Verbindungen von denen der höher chlorierten abgetrennt. Hierbei zeigen jedoch die polychlorierten Benzole ein gegensätzliches Verhalten zu den PCDD/F und PCPh. Während bei den PCBz die höher chlorierten Homologensummen durch größere Beiträge zur zweiten Hauptkomponente abgetrennt werden und die niedriger chlorierten PCBz mit einem niedrigeren Beitrag zur zweiten Hauptkomponente beitragen, ist das Bild bei der Mehrzahl PCPh und PCDD/F genau umgekehrt. Ergebnis des *score plot* dieses Datensatzes ist, dass von den untersuchten Substanzklassen nur die höher chlorierten PCPh als mögliche Leitparameter für die Beschreibung der PCDD/F in der Gasphase dieser Anlage in Frage kommen, da auf Grund der räumlichen Nähe dieser Substanzklassen im *score plot* von ähnlichen Bildungsmechanismen ausgegangen werden muss. Dieses Ergebnis ist konsistent mit den univariaten Korrelationsrechnungen, bei denen sich nur die Summe der tetra- und penta-chlorierten PCBz als gut korreliert mit dem I-TEQ erwiesen.

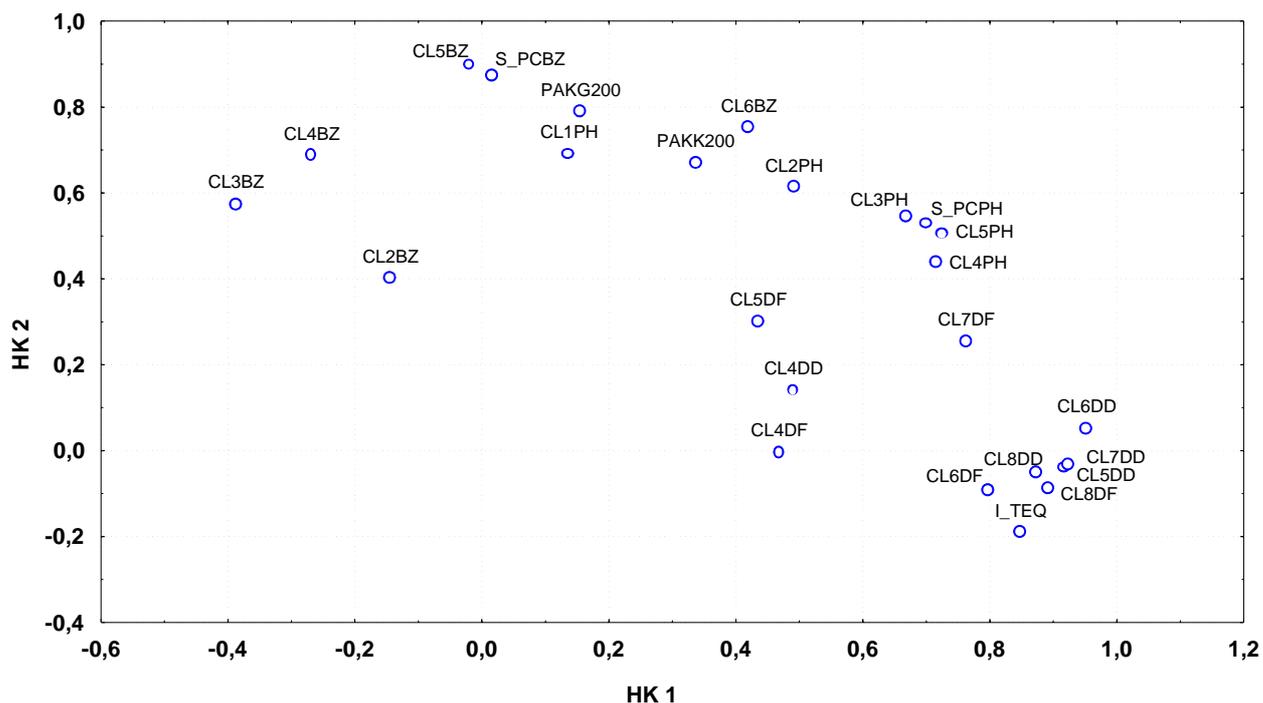


Abbildung 4-43: *Loading plot* des Datensatzes der Hausmüllverbrennungsanlage 2 (erklärte Varianzen der Hauptkomponenten HK 1:38%, HK 2: 25%, $n=17$)

Abbildung 4-44 zeigt den *score plot* des Datensatzes der Hausmüllverbrennungsanlage 2. Die zweite Hauptkomponente trennt die Probe die unter Reduzierung des Sauerstoffüberschusses genommen wurde, deutlich von dem Schwerpunkt der unter normalen Verbrennungsbedingungen genommenen Gasproben ab. Der Sauerstoffgehalt stellt daher möglicherweise einen sinnvollen Parameter zur Beschreibung der Abgasqualität dar. Die Versuche der unterschiedlichen Auslastungen der Anlage haben anscheinend keinerlei Einfluss auf die Homologenprofile der untersuchten Substanzklassen, da sich diese Proben im Schwerpunkt der Proben normaler Verbrennungsbedingungen befinden.

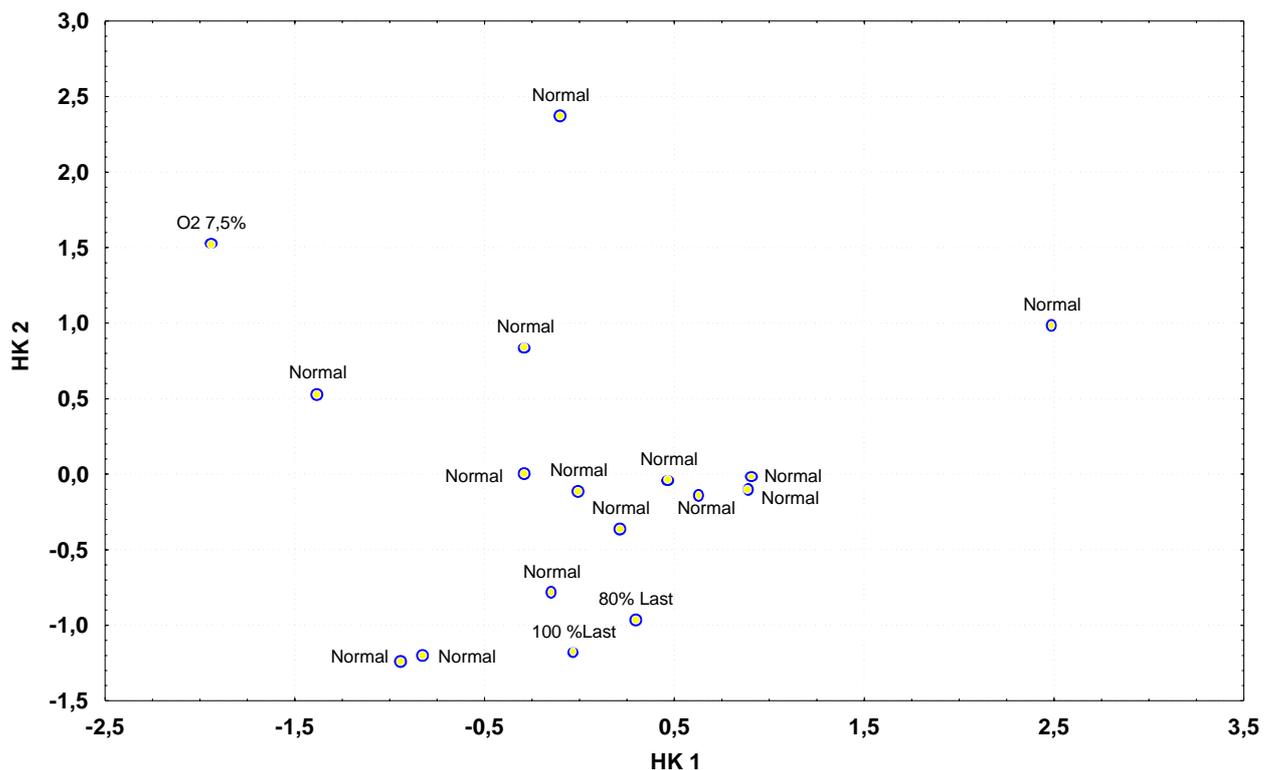


Abbildung 4-44: *Score plot* des Datensatzes der Hausmüllverbrennungsanlage 2 (erklärte Varianzen der Hauptkomponenten HK 1:38%, HK 2: 25%, n= 17)

4.5.1.3 Hausmüllverbrennungsanlage 3

In Abbildung 4-45 sind die Ergebnisse der Hauptkomponentenanalyse des Datensatzes von 30 Wertepaaren der Hausmüllverbrennungsanlage 3 im *loading plot* dargestellt. Die erste Hauptkomponente trennt hauptsächlich die Homologensummen der PCDF, während sie zur Trennung der PCDD nur einen geringen Beitrag leistet. Dieses Ergebnis lässt vermuten, dass den unterschiedlichen Chlorierungsgraden der PCDF möglicherweise unterschiedliche Reaktionsmechanismen zugrunde liegen. Die Homologensummen der PCDD werden weder durch die erste noch durch die 2. Hauptkomponente signifikant unterschieden und liegen nahe bei den tetra- und pentachlorierten Pehnolen, was ein Hinweis auf ähnliche Bildungsmechanismen sein kann. Räumlich nah, und nur durch die erste Hauptkomponente unterschieden, liegt die Summenkonzentration der PCDD/F als I-TEQ und die Homologensummen der penta- und hexachlorierten Dibenzofurane. Dieses Ergebnis ist vor dem Hintergrund zu sehen, dass eben diese Homologengruppen über 50 % Beitrag zum I-TEQ leisten. Die zweite

Hauptkomponente trennt die niedriger chlorierten Phenole und die PAK einerseits von den PCBz und PCDD/F andererseits.

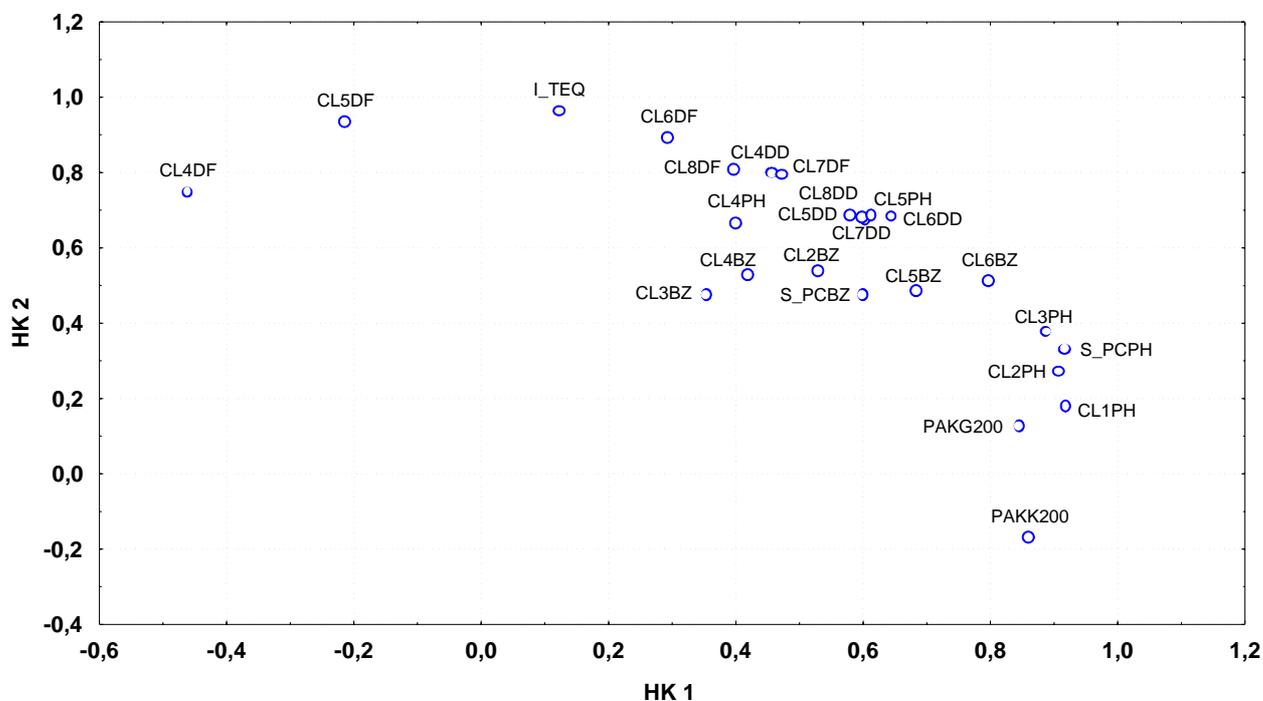


Abbildung 4-45: *Loading plot* des Datensatzes der Hausmüllverbrennungsanlage 3 (erklärte Varianzen der Hauptkomponenten HK 1:39%, HK 2: 39%, $n=30$)

Im *score plot* in Abbildung 4-46 erkennt man die deutliche Trennung der Fälle instationärer Betriebsbedingungen von denjenigen unter normalen Betriebsbedingungen durch die erste Hauptkomponente. Zusätzlich erkennt man eine Trennung der unterschiedlichen Phasen des bei dieser Anlage untersuchten Anfahrvorgangs. Die Fälle der Aufheizphase der Anlage mit Ölbrennerbetrieb sind deutlich von denen ab der ersten Müllaufgabe verschieden. Der Unterschied der Homologenprofile der betrachteten Substanzklassen ist im Fall der ersten Müllaufgabe am größten und nähert sich mit zunehmender Betriebsdauer dem Muster der Fälle normaler Betriebsbedingungen, angezeigt durch immer geringere Beiträge zur zweiten Hauptkomponente, an. Dieses Ergebnis kann als Hinweis für unterschiedliche Bildungsmechanismen während der verschiedenen Phasen des Anfahrvorgangs gesehen werden, was auch unterschiedliche Korrelationen der untersuchten Parameter zum I-TEQ während der verschiedenen Phasen des Anfahrvorgangs in dieser Arbeit belegen (siehe Kapitel 4.3). Unterschiedlich

gute Korrelationen in den verschiedenen Phasen des Anfahrvorgangs werden auch von Gass et al. beschrieben [148]. Die Fälle des Abfahrvorgangs fallen mit den Fällen der normalen Betriebsbedingungen zusammen, welches im Einklang mit den bisherigen Untersuchungen steht, bei denen kein oder nur ein sehr geringer Einfluss des Abfahrvorgangs auf die Schadstoffemissionen der Rauchgase gemacht werden konnte.

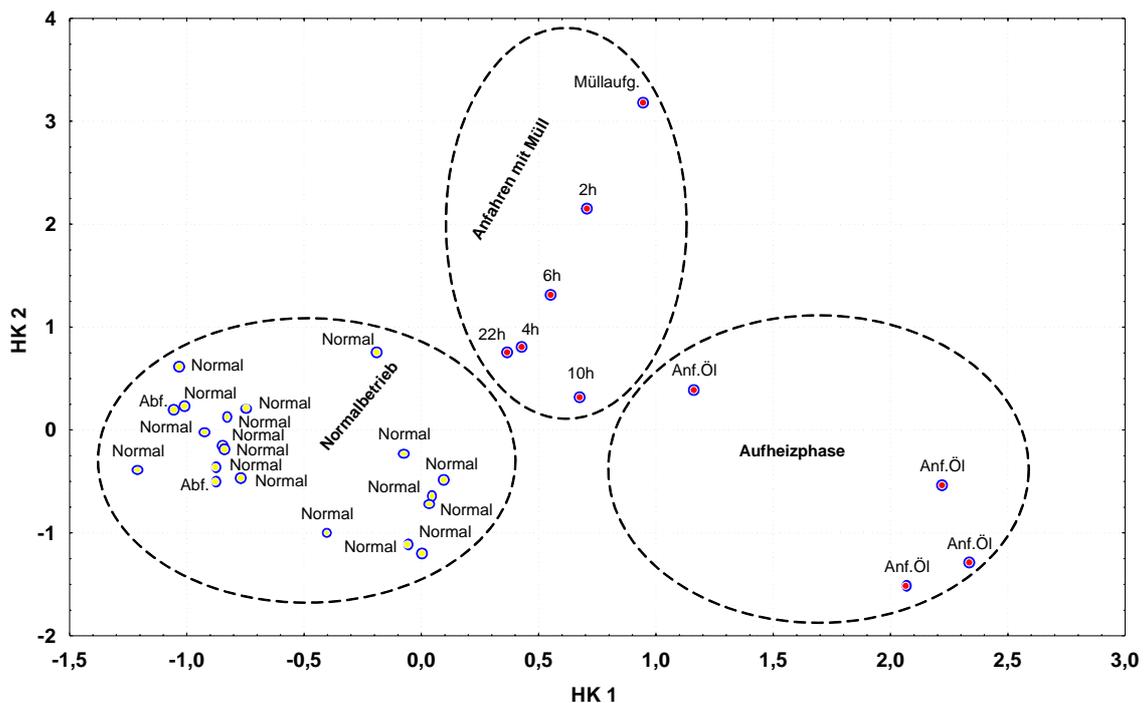


Abbildung 4-46: Score plot des Datensatzes der Hausmüllverbrennungsanlage 3 (erklärte Varianzen der Hauptkomponenten HK 1:39%, HK 2: 39%, n= 30)

4.5.1.4 Holzverbrennung

Für die Holzverbrennung ist der *loading plot* des Datensatzes der drei untersuchten Holzverbrennungsanlagen in Abbildung 4-47 dargestellt. Die Hauptkomponentenanalyse wurde mit einem Datensatz von insgesamt 13 Wertepaaren durchgeführt. Durch die erste Hauptkomponente werden ganz klar die PAK und ein Großteil der PCBz und PCPh von den PCDD/F abgetrennt, welches als Hinweis auf unterschiedliche Bildungsmechanismen dieser Substanzklassen gedeutet werden kann. Die erste Hauptkomponente erklärt über 50% der gesamten Varianz des Datensatzes. Die zweite Hauptkomponente unterscheidet wieder die Chlorierungsgrade der einzelnen Substanz-

gruppen, wobei die Unterschiede innerhalb der Chlorierungsgrade der PCDD/F sehr gering ausfallen. Die Summenkonzentration der PCDD/F als I-TEQ fällt mit der Homologengruppe der pentachlorierten PCDF zusammen.

Im *score plot* der Abbildung 4-48 trennt die erste Hauptkomponente deutlich die Fälle der Kleinf Feuerungsanlage von denen der Pilotverbrennungsanlage und der Chargenrostversuchsanlage ab. Die verschiedenen Brennstoffsorten an der Kleinf Feuerungsanlage unterscheiden sich nur wenig in den Beiträgen zur 1. Hauptkomponente. Offensichtlich ist der Einfluss der Verbrennungsanlage bzw. die Verbrennungsbedingungen auf die Homologenprofile der untersuchten Substanzklassen erheblich größer als der Einfluss des verwendeten Brennstoffes. Für die Fälle der Pilotverbrennungsanlage, an welcher auch CO-Experimente durchgeführt wurden und ein Anfahrvorgang untersucht wurde, ist keine klare Trennung der Fälle normaler Verbrennungsbedingungen von denen der CO-Experimente zu erkennen. Signifikant abgetrennt durch die zweite Hauptkomponente wird, wie auch schon bei der Hausmüllverbrennungsanlage 1 jedoch der Fall des Anfahrvorgangs. Ebenso durch die zweite Hauptkomponente wird die Verbrennung der Bahnschwelle in der Chargenrostversuchsanlage von den anderen Fällen abgetrennt und ist in der Nähe des Anfahrvorgangs der Pilotverbrennungsanlage gruppiert. Vermutlich liegen diesen beiden Fällen ähnliche Bildungsmechanismen zugrunde. Für den Fall der Hackschnitzelverbrennung liegt der Datenpunkt des Chargenrostversuchsanlage räumlich sehr nahe an denen der Pilotverbrennungsanlage. Dieses Ergebnis legt nahe, dass bei diesen beiden Verbrennungsanlagen ähnliche Verbrennungsbedingungen, die wiederum ähnliche Bildungsmechanismen bedingen vorliegen. Der starke Einfluss der Verbrennungsbedingungen auf die Substanzprofile bei der Kleinf Feuerungsanlage lässt sich sicherlich dadurch erklären, dass es durch die chargenweise Zuführung des Brennstoffes zum Zeitpunkt der Zuführung, durch kurzzeitige sehr starke Erniedrigung der Feuerraumtemperatur, immer wieder zu Phasen instationärere Verbrennungsbedingungen kommt, was bei der Pilotverbrennungsanlage und der Chargenrostversuchsanlage nicht gegeben ist.

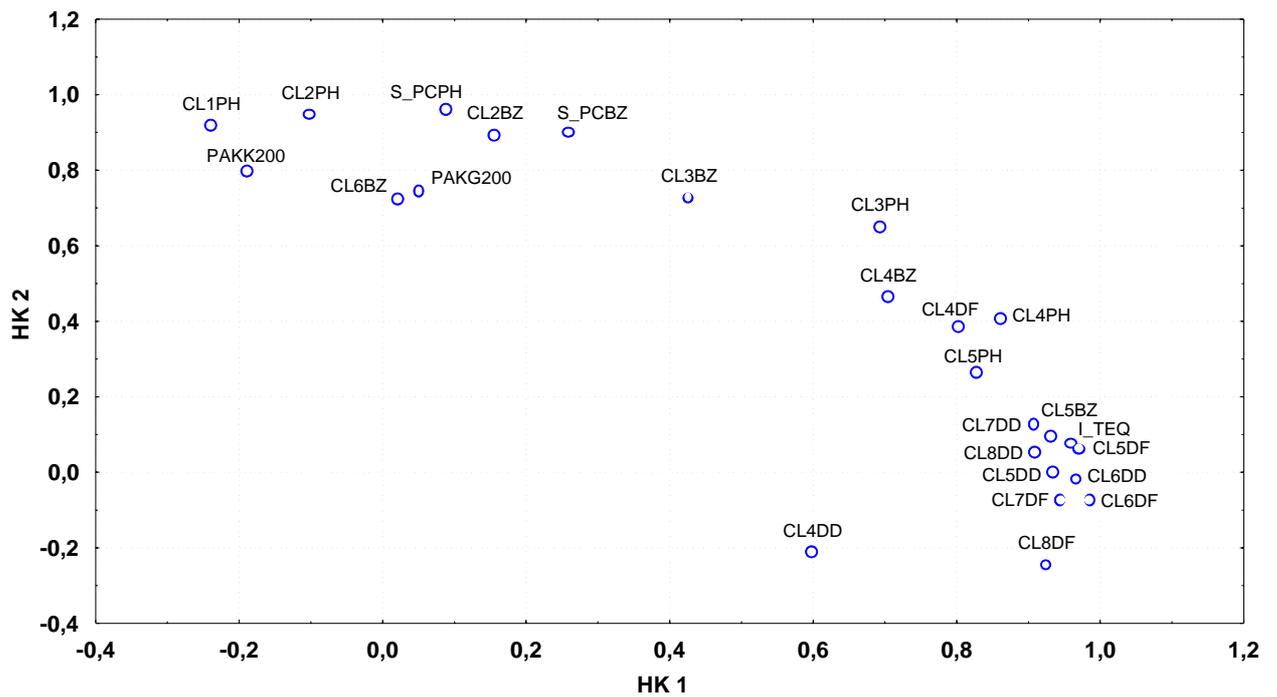


Abbildung 4-47: *Loading plot* des Datensatzes der Holzverbrennungsanlagen (erklärte Varianzen der Hauptkomponenten HK 1:51%, HK 2: 31%, $n=13$)

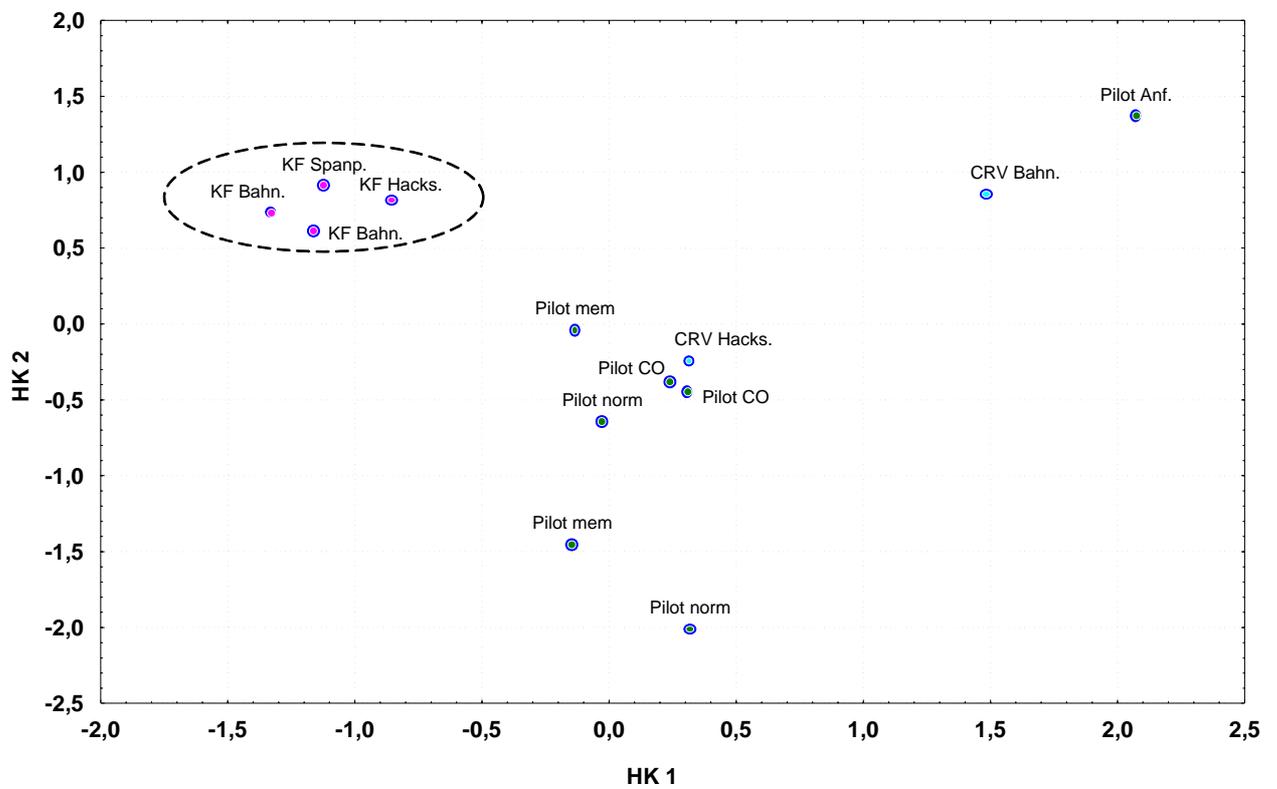


Abbildung 4-48: *Score plot* des Datensatzes der Holzverbrennungsanlagen (erklärte Varianzen der Hauptkomponenten HK 1:51%, HK 2: 31%, $n=13$)

4.5.1.5 Zusammenfassung

Zusammenfassend wurde für die Summen- und Homologensummenkonzentrationen des kompletten Datensatzes aller Anlagen, Brennstoffe und Betriebsbedingungen mit 89 Wertepaaren, eine Hauptkomponentenanalyse durchgeführt. Abbildung 4-49 zeigt die Ergebnisse der Analyse im *loading plot*. Hier ist eine signifikante Trennung der Chloraromaten von den PAK durch die erste Hauptkomponente gegeben. Ebenso werden die PCBz und PCPh von der Gruppe der PCDD/F durch die zweite Hauptkomponente und mit einem geringeren Beitrag auch durch die erste Hauptkomponente abgetrennt. Die Homologensummen der PCDD/F lassen sich durch die beiden Hauptkomponenten wenig unterscheiden. Die Trennung der Substanzgruppen scheint ihre Ursache mehr in den unterschiedlichen Betriebsbedingungen denn in den unterschiedlichen Anlagen oder Brennstoffen zu haben. Betrachtet man den *score plot* dieses Datensatzes Abbildung 4-50 wird die Trennung der Fälle nach unterschiedlichen Betriebsbedingungen ganz deutlich. Die erste Hauptkomponente trennt die Fälle instationärer Verbrennungsbedingungen, wie Anfahrvorgänge und CO-Experimente, deutlich von denen normaler Verbrennungsbedingungen ab. Dabei scheinen Brennstoff und Verbrennungsanlage eine untergeordnete Rolle zu spielen. Die Daten der verschiedenen Anlagen werden durch die zweite Hauptkomponente nur sehr schwach aufgetrennt, so dass bei instationären Verbrennungsbedingungen von ähnlichen Bildungsmechanismen ausgegangen werden kann. Einzige Ausnahme bilden die Fälle der Kleinf Feuerungsanlage, die durch einen großen Beitrag in der ersten Hauptkomponente und einen etwas geringeren Beitrag in der zweiten Hauptkomponente deutlich von den anderen Anlagen abgetrennt wird. Die Fälle normaler Verbrennungsbedingungen von Anlage 2 und Anlage 3 unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Lage überhaupt nicht. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit den Untersuchungen zur Variationsbreite der untersuchten Substanzgruppen in Kapitel 4.1, bei welchen die beiden Anlagen sehr ähnliche Konzentrationsbereiche und Verhältnisse der einzelnen Substanzen untereinander aufwiesen. Diese Fälle sind durch die zweite Hauptkomponente mit einem relativ geringen Beitrag von der Hausmüllverbrennungsanlage 1, der Pilotverbrennungsanlage und der Chargenrostversuchsanlage getrennt.

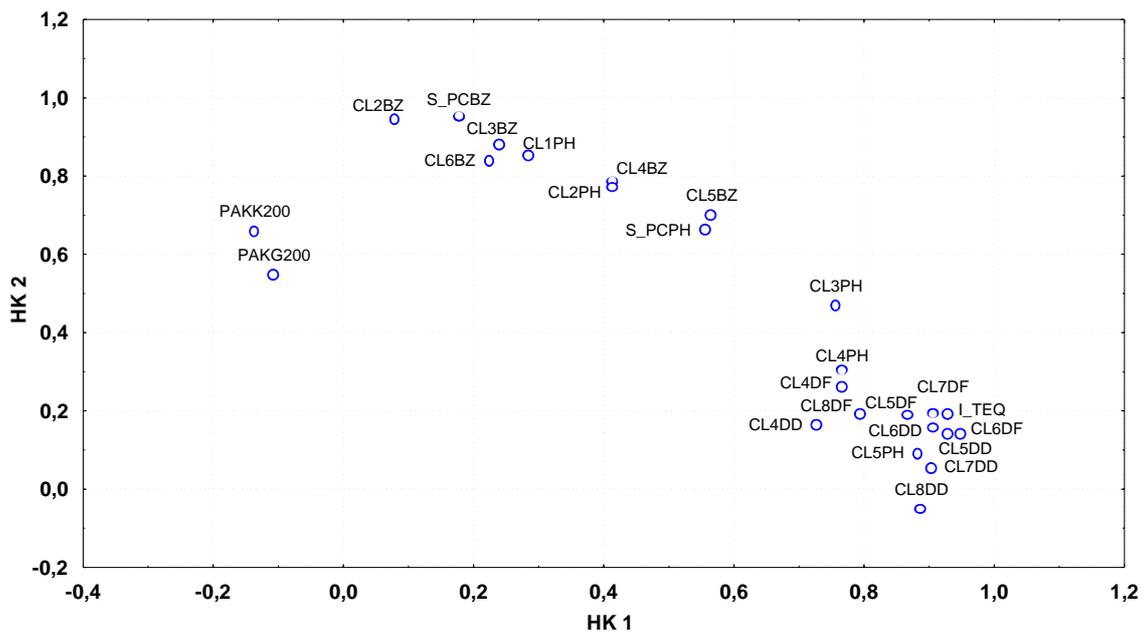


Abbildung 4-49: *Loading plot* des Datensatzes für die untersuchten Summenkonzentrationen aller Proben (erklärte Varianzen der Hauptkomponenten HK 1: 46%, HK 2: 29%, $n = 89$)

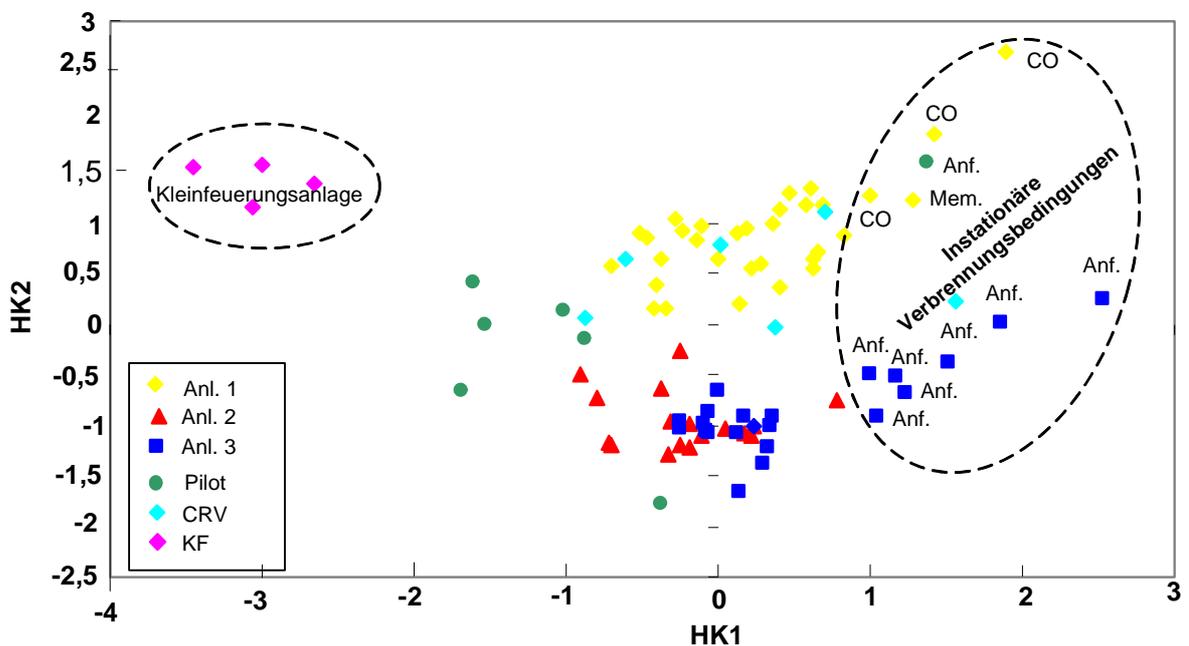


Abbildung 4-50: *Score plot* des Datensatzes für die untersuchten Summenkonzentrationen aller Proben (erklärte Varianzen der Hauptkomponenten HK 1: 46%, HK 2: 29%, $n = 89$)

Zusammenfassend lässt sich aus den Ergebnissen der Hauptkomponentenanalyse festhalten, dass die Substanzprofile der untersuchten Summenkonzentrationen und Homologensummen hauptsächlich durch die Betriebsbedingungen beeinflusst werden.

Unterschiedliche Verbrennungsanlagen unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Substanzprofile nicht wesentlich voneinander. Der Einfluss des eingesetzten Brennstoffes scheint nach den Ergebnissen dieser Arbeit von untergeordneter Bedeutung.

4.5.2 Multivariate Korrelationsrechnungen

Ein Großteil der in dieser Arbeit verwendeten Daten wurde im Rahmen eines Projektes zur Entwicklung eines Arrays aus on-line aus der Gasphase messbaren Parametern bzw. Betriebsmessdaten erarbeitet, um die PCDD/F-Konzentrationen in den festen Reststoffen abzuschätzen und so selektiv nachsorgende Maßnahmen zur Dioxinminimierung treffen zu können. Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse der multivariaten Korrelationsrechnung zur Abschätzung der PCDD/F-Gehalte in den Elektrofilteraschen und Kesselaschen der untersuchten Anlagen dargestellt.

Bei der multivariaten Korrelationsrechnung wird analog zur einfachen Korrelationsrechnung vorgegangen, mit dem Unterschied, dass die Summe der partiellen Fehlerquadrate minimiert wird. Dies gelingt umso einfacher je mehr Parameter berücksichtigt werden. Die Schwierigkeit dabei, besteht in der Abschätzung ob zusätzlich in das Modell aufgenommene Parameter signifikante Verbesserungen der Aussagekraft des Modells bringen.

Für die multivariaten Korrelationsrechnungen wurden nur solche Parameter herangezogen, die kontinuierlich gemessen werden können. Berücksichtigt wurden daher die Parameter die die Abgaszusammensetzung beschreiben (O_2 , CO , HCl , SO_2 , NO_x), die Summen der mehrfach annelierten PAK ($\Sigma PAK > 200$), die Summe der PCBz (Cl_2 - Cl_6), die Summe der PCPh (Cl_1 - Cl_5) und zur Verfügung stehende Betriebsparameter wie z.B. die Feuerraumtemperatur (FRT).

Die Zahl der möglichen Kombinationen von Einzelparametern wird sehr groß wenn mehr als zwei Parameter ausgewählt werden. Daher wurden in dieser Arbeit nicht alle möglichen Kombinationen durchgerechnet. Im Folgenden werden die Ergebnisse der berechneten Datensätze exemplarisch gezeigt.

Die Ergebnisse der folgenden Tabellen sind wie folgt dargestellt:

Die abhängigen Variablen stellen jeweils die Kesselasche oder Elektrofilterasche dar. In der Spalte „Ausgewählte Parameter“ sind die unabhängigen Variablen gelistet. Der

Determinationskoeffizient r^2 stellt den quadrierten Korrelationskoeffizienten der abhängigen Variablen und den Prädiktoren dar. Die vierte Spalte gibt die Regressionskoeffizienten der einzelnen Prädiktoren an, gefolgt von der letzten Spalte mit der Konstanten, die den ersten Regressionskoeffizienten in der Funktionsgleichung (Schnittpunkt der Funktion mit der Ordinate) darstellt.

Damit sind die Koeffizienten für die lineare Funktionsgleichung bekannt.

Somit lautet z. B. die Funktionsgleichung der ersten bivariaten Rechnung aus Tabelle 4-26:

$$Y=3,547 - 0,823 X_1 + 0,458X_2$$

4.5.2.1 Multivariate Korrelationsrechnung der Kesselasche der Hausmüllverbrennungsanlage 1

Nachdem bei der univariaten Korrelationsrechnung keine Korrelation irgendeines Parameters zum I-TEQ in der Kesselasche gefunden werden konnte (vergleiche Kapitel 4.4.2), wurde versucht die Qualität der Kesselasche der Anlage 1 in einem multivariaten Ansatz zu beschreiben. Tabelle 4-26 fasst die signifikantesten Ergebnisse dieser Rechnungen zusammen. Bereits mit bivariaten Modellen wie z. B. mit den Parametern NO_x und der Feuerraumtemperatur, die beide als Messgrößen aus dem Betriebsmesssystem zur Verfügung stehen, lässt sich die Qualität der Kesselasche mit einem Determinationskoeffizienten von $r^2 = 0,48$ beschreiben. Mit einem ebenfalls noch ausreichenden Ergebnis ist der Ansatz mit den Parametern aus der Summe der polychlorierten Phenole und HCl mit $r^2= 0,43$.

Die Determinationskoeffizienten mancher trivariater Ansätze übersteigen die Ergebnisse der bivariaten Modelle. So kann z. B. bei der Kombination von der Summe der polychlorierten Benzole und Phenole, gepaart mit HCl ein Determinationskoeffizient von $r^2 = 0,62$ erreicht werden. Insbesondere scheinen die trivariaten Ansätze welche die Summenparameter der polychlorierten Benzole und Phenole enthalten zu den besten Ergebnissen zu führen. Bei diesen Ansätzen wurden immer Determinationskoeffizienten $> 0,5$ erhalten.

Mit tetravariaten Modellen ließen sich die Ergebnisse noch einmal steigern. Auch hier galt, wie für die trivariaten Ansätze, dass die Modelle welche die polychlorierten Benzole und Phenole enthielten die besten Ergebnisse lieferten. So konnte mit der Kombination ΣPCBz (C12-C16), ΣPCPh (C11-C15), NO_x und HCl ein Determinationskoeffizient von $r^2=0,7$ erreicht werden. In anderen tetravariaten Kombinationen wurden noch Werte von $r^2 > 0,6$ erhalten.

Insgesamt zeigten die aus der Gasphase on-line messbaren Parameter die univariat überhaupt nicht zum I-TEQ der Kesselasche korrelierten, in multivariaten Ansätzen sehr gute Korrelationen, die eine zeitnahe Abschätzung der PCDD/F-Belastung der Kesselaschen dieser Hausmüllverbrennungsanlage zulassen.

Tabelle 4-26: Ergebnisse multivariater Korrelationsrechnungen für PCDD/F I-TEQ in der Kesselasche der Hausmüllverbrennungsanlage 1 (n=11)

Anzahl Parameter	Ausgewählte Parameter	Determinationskoeffizient r ²	Regressionskoeffizienten	Konstante
2	∑ PCPh ∑ PCBz	0,24	-0,823 0,458	3,547
2	∑ PCBz NOx	0,27	0,015 -0,422	3,320
2	∑ PCPh NOx	0,34	0,119 -0,446	2,936
2	∑ PCPh HCl	0,43	0,342 -1,398	5,066
2	NOx FRT	0,48	-0,806 17,496	-46,839
2	PAK > 200 amu NOx	0,31	0,075 -0,360	3,010
3	S PCBz S PCPh NOx	0,51	-0,764 0,461 -0,425	4,256
3	S PCBz S PCPh HCl	0,62	-0,795 0,695 -1,373	6,431
3	PAK > 200 amu S PCBz NOx	0,31	0,088 -0,067 -0,341	3,174
3	S PCBz S PCPh FRT	0,35	-1,051 0,636 -10,365	33,889
3	PAK > 200 S PCBz S PCPh	0,53	0,219 -1,198 0,576	3,753
4	S PCBz S PCPh NOx HCl	0,70	-0,765 0,645 -0,261 -1,072	6,233
4	S PCBz S PCPh SO ₂ FRT	0,44	-1,265 0,793 -0,201 -5,972	21,717
4	PAK > 200 amu S PCBz S PCPh HCl	0,65	0,095 -0,964 0,687 -1,031	5,802
4	PAK > 200 amu S PCBz S PCPh NOx	0,62	0,153 -1,046 0,543 -0,284	4,166
4	PAK > 200 S PCBz NOx HCl	0,32	0,190 0,511 0,310 0,960	2,032
4	PAK > 200 S PCPh NOx HCl	0,54	-0,060 0,351 -0,306 -1,255	5,473

4.5.2.2 Multivariate Korrelationsrechnung der Kesselasche der Hausmüllverbrennungsanlage 3

Ebenso wie die Kesselaschen der Hausmüllverbrennungsanlage 1 korrelierten auch die Kesselaschen der Hausmüllverbrennungsanlage 3 in den univariaten Korrelationsrechnungen überhaupt nicht zu den Gasphasenparametern bzw. Betriebsdaten wie Feuerraumtemperatur. Im Gegensatz zu den Kesselaschen der Hausmüllverbrennungsanlage 1 konnten auch mit multivariaten Modellen keine signifikant guten Vorhersagen zur PCDD/F-Belastung der Kesselasche getroffen werden (siehe Tabelle 4-27). Mit bivariaten Ansätzen konnten zwar Determinationskoeffizienten von $r^2 = 0,2$ erreicht werden, die aber nicht als signifikant angesehen werden können. Auch mit diversen trivariaten und tetravariaten Modellen konnten keine besseren Ergebnisse erzielt werden. Die Ansätze die ansatzweise, wenn auch nur mit max. $r^2 = 0,2$ korrelierten, enthielten alle den Parameter $\Sigma\text{PAK} > 200$ amu.

Der Vergleich der multivariaten Ansätze der beiden Kesselaschen der 2 verschiedenen Hausmüllverbrennungsanlagen zeigt allgemein, dass zur Beschreibung der Kesselaschequalität univariate Ansätze, wie sie bei der I-TEQ Abschätzung der Gasphase hinreichend sein können, so nicht auf die Kesselaschen anwendbar sind. Offensichtlich sind die PCDD/F-Gehalte der Kesselaschen von viel mehr Parametern beeinflusst als die entsprechenden Konzentrationen in der Gasphase.

Multivariate Verfahren scheinen, bei der Beschreibung der Kesselaschequalität das Mittel der Wahl. Jedoch unterscheiden sich die beeinflussenden Parameter zwischen den einzelnen Anlagen, so dass ein entsprechendes Array aus Einzelsensoren wahrscheinlich nicht global für verschiedene Anlagen nutzbar ist, sondern individuell für eine bestimmte Anlage, z.B. durch unterschiedliche Gewichtung der Parameter, eingestellt werden müsste.

Tabelle 4-27: Ergebnisse multivariater Korrelationsrechnungen für PCDD/F I-TEQ in der Kesselasche der Hausmüllverbrennungsanlage 3 (n= 18)

Anzahl Parameter	Ausgewählte Parameter	Determinationskoeffizient r^2	Regressionskoeffizienten	Konstante
2	PAK > 200 amu NOx	0,17	-0,337 -0,814	4,369
2	PAK > 200 amu HCl	0,20	-0,412 -0,749	4,595
2	PAK > 200 amu NOx	0,14	-0,390 -0,448	3,837
2	PAK > 200 amu HCl	0,14	-0,371 0,056	2,338
2	PAK > 200 amu FRT	0,17	-0,408 1,188	1,491
2	PAK > 200 amu CO	0,15	-0,380 0,163	2,315
3	PAK > 200 amu NOx HCl	0,2	-0,431 0,262 -0,885	4,376
3	PAK > 200 amu NOx FRT	0,17	-0,330 -0,840 0,283	3,589
3	PAK > 200 amu SO ₂ NOx	0,14	-0,375 0,057 0,084	2,140
3	PAK > 200 amu Σ PCPh HCl	0,20	-0,408 -0,008 -0,748	4,613
3	PAK > 200 Σ PCBz HCl	0,20	-0,409 -0,005 -0,751	4,607
4	PAK > 200 amu Σ PCBz NOx HCl	0,20	-0,418 -0,030 0,293 -0,912	4,422
4	PAK > 200 amu Σ PCPh NOx HCl	0,2	-0,421 -0,036 0,365 -0,935	4,369
4	PAK > 200 amu Σ PCBz Σ PCPh HCl	0,2	-0,411 0,010 -0,012 -0,744	4,598
4	PAK > 200 amu Σ PCBz Σ PCPh FRT	0,15	-0,440 0,225 -0,147 -0,658	4,501
4	SO ₂ NOx HCl FRT	0,15	0,859 -4,824 -2,936 18,080	-33,347
4	CO SO ₂ NOx HCl	0,08	0,704 -0,281 -0,864 -0,250	4,266

4.5.2.3 Multivariate Korrelationsrechnung der Elektrofilterasche der Hausmüllverbrennungsanlage 3

Die Elektrofilteraschen die, wie bereits in Kapitel 4.3.2 gezeigt, ein von den Kesselaschen ganz verschiedenes Verhalten zeigen, erweisen sich bereits bei den Parametern der Gasphase zum I-TEQ der Aschen bei univariaten Korrelationsansätzen als sehr gut korreliert. So wurde allein schon mit der Summe der polychlorierten Benzole ein Determinationskoeffizient von $r^2 = 0,88$ erreicht.

Die Ergebnisse der multivariaten Korrelationsrechnung der Elektrofilteraschen der Hausmüllverbrennungsanlage 3 in Tabelle 4-28 zeigen ganz deutlich, dass mit multivariaten Ansätzen bestenfalls im bivariaten Ansatz mit den Parametern ΣPCBz und SO_2 ein Determinationskoeffizient von $r^2 = 0,58$ zu erreichen ist, der deutlich unter dem besten univariaten von $r^2 = 0,88$ liegt. Viele multivariate Ansätze erreichen jedoch Determinationskoeffizienten von ca. $r^2 = 0,5$, die die Qualität der Elektrofilteraschen hinreichend genau beschreiben kann.

Zusammenfassend kann man sagen, dass multivariate Ansätze zur Beschreibung der Qualität der festen Reststoffe aus Verbrennungsanlagen mit Hilfe eines Arrays aus online und einfach zu detektierenden Parametern eine geeignete Methode darstellen. Die Auswahl der geeigneten Parameter richtet sich dabei je nach Verbrennungsanlage und zu beurteilendem Reststoff (Elektrofilterasche oder Kesselasche).

Tabelle 4-28: Ergebnisse multivariater Korrelationsrechnungen für PCDD/F I-TEQ in der Elektrofilterasche der Hausmüllverbrennungsanlage 3 (n= 18)

Anzahl Parameter	Ausgewählte Parameter	Determinationskoeffizient r ²	Regressionskoeffizienten	Konstante
2	Σ PCBz	0,49	0,14	0,84
	Σ PCPh		0,43	
2	Σ PCBz	0,37	0,59	1,83
	O ₂		-0,68	
2	Σ PCBz	0,43	0,49	1,01
	CO		0,40	
2	Σ PCBz	0,58	0,56	1,15
	SO ₂		0,10	
2	Σ PCPh	0,50	0,41	6,56
	FRT		-1,81	
2	NO _x	0,49	1,16	18,32
	FRT		-6,29	
2	PAK > 200 amu	0,17	0,24	1,01
	NO _x		0,50	
2	PAK > 200 amu	0,15	0,27	2,07
	HCl		0,03	
3	PAK > 200 amu	0,50	-0,04	0,82
	Σ PCBz		0,19	
	Σ PCPh		0,43	
3	Σ PCBz	0,49	0,14	0,91
	Σ PCPh		0,44	
	NO _x		-0,03	
3	Σ PCBz	0,49	0,15	0,70
	Σ PCPh		0,43	
	HCl		0,05	
3	PAK > 200 amu	0,20	0,18	1,02
	NO _x		1,27	
	HCl		-0,63	
4	Σ PCBz	0,50	0,17	0,87
	Σ PCPh		0,45	
	NO _x		-0,26	
	HCl		0,18	
4	PAK > 200 amu	0,50	-0,04	0,82
	Σ PCBz		0,19	
	Σ PCPh		0,43	
	NO _x		0,00	
4	PAK > 200 amu	0,50	-0,04	0,64
	Σ PCBz		0,21	
	Σ PCPh		0,42	
	HCl		0,06	
4	PAK > 200 amu	0,38	-0,12	-0,03
	Σ PCBz		0,68	
	NO _x		0,55	
	HCl		-0,03	
4	PAK > 200 amu	0,49	0,03	1,13
	Σ PCPh		0,52	
	NO _x		-0,24	
	HCl		0,11	

5 Untersuchungen zum Bildungsmechanismus der Chloraromaten

Im folgenden Kapitel werden Untersuchungen zur Bildung der Chloraromaten in der Gasphase und teilweise in den festen Reststoffen an den drei Hausmüllverbrennungsanlagen, der Pilotverbrennungsanlage zur Holzverbrennung, der Chargenrostverbrennungsanlage und der Kleinf Feuerungsanlage zur Holzverbrennung vorgestellt.

Zur Betrachtung der ablaufenden Bildungsmechanismen können die Summenparameter der untersuchten Substanzklassen bzw. Änderungen im Verhältnis der Summenkonzentrationen zueinander wichtige Hinweise auf mögliche Bildungsmechanismen geben. Für eine genaue Untersuchung der Bildungsmechanismen sind die Summenparameter jedoch unzureichend. Erst die Verteilung der einzelnen Isomere (der sogenannte „fingerprint“) einer Substanzklasse, lässt Schlüsse auf den Bildungsmechanismus zu. Im Folgenden werden um einen Überblick über die Konzentrationsverhältnisse zueinander zu erhalten, zunächst die mittleren Konzentrationen der untersuchten Chloraromaten als Summenparameter während normaler Verbrennungsbedingungen an allen untersuchten Anlagen vorgestellt. Anschließend wird auf die Schadstoffbildungsmuster der einzelnen Substanzklassen eingegangen, wobei bei den PCDD/F die Muster in den unterschiedlichen Matrices (Gasphase und Feststoffe) miteinander verglichen werden. Schließlich wird am Beispiel der Tetra-CDD der Wechsel im Bildungsmechanismus anhand von Musterverschiebungen während instationärer Verbrennungsbedingungen diskutiert.

Tabelle 5-1 gibt einen Überblick über die absoluten mittleren Konzentrationen der untersuchten Chloraromaten und polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe in den untersuchten Anlagen während normaler Betriebsbedingungen. Von diesem Datensatz wurden sämtliche transienten Verbrennungsbedingungen, wie CO-Experimente und An- und Abfahrvorgänge ausgeschlossen. Da sowohl an der Pilotverbrennungsanlage als auch an dem Chargenrost und der Kleinf Feuerungsanlage verschiedene Versuche zu Betriebsbedingungen gemacht wurden und außerdem unterschiedliche Brennstoffe bzw. Brennstoffgemische eingesetzt wurden, ist in nachfolgender Tabelle jeweils nur ein Datensatz exemplarisch für eine Brennstoffsorte für die verschiedenen Anlagen angegeben.

Tabelle 5-1: Mittlere absolute Konzentrationen der PCDD/F (I-TEQ), PCDD (C11-C18), PCDF (C11-C18), PAK > 200 amu, PCBz (C12-C16) und PCPh (C11-C15) der untersuchten Anlagen während normaler Betriebsbedingungen

Anlage	Probenanzahl n [ng/m ³]	Mittelwert PCDD/F I-TEQ [ng/m ³]	Mittelwert PCDD (C11-C18) [ng/m ³]	Mittelwert PCDF (C11-C18) [ng/m ³]	Mittelwert PAK >200 amu [ng/m ³]	Mittelwert PCBz (C12-C16) [ng/m ³]	Mittelwert PCPh (C11-C15) [ng/m ³]
Anlage 1	24	4,7	32,9	150	1068	3498	9984
Anlage 2	29	2,2	23,0	60	220	712	1459
Anlage 3	18	3,1	22,6	216	117	211	1751
Pilotverbrennungsanlage (Hackschnitzel)	1	0,4	5,3	26,9	4042	833	302
Chargenrost (Hackschnitzel)	1	0,7	25,5	22,9	32002	910	648
Kleinfeuerungsanlage (Hackschnitzel)	1	0,4	19,3	118,7	72538	2401	3562
Kleinfeuerungsanlage (Spanplatte)	1	0,1	6,6	43,9	42764	6244	3130
Kleinfeuerungsanlage (Bahnschwelle)	1	0,1	6,0	42,5	77598	1019	2245

5.1 Schadstoffbildungsmuster in der Gasphase bei normalem Anlagenbetrieb bei der Hausmüllverbrennung

In Abbildung 5-1 sind die absoluten mittleren Konzentrationen der untersuchten Substanzklassen für die drei Hausmüllverbrennungsanlagen vergleichend nebeneinander dargestellt. Auffallend ist dabei, dass an Hausmüllverbrennungsanlage 1 im Vergleich zu den beiden anderen Anlagen insgesamt für alle untersuchten Substanzklassen signifikant höhere Konzentrationen detektiert wurden. Dies erklärt sich unter anderem damit, dass an der Anlage 1 während der dreiwöchigen Probenahmekampagne verschiedene Versuche wie z.B. CO-Experimente und Betrieb mit Sauerstoffanreicherung durchgeführt wurden, die durch Memory-Effekte vermutlich noch einen Einfluss auf die Konzentrationen der untersuchten Substanzgruppen hatten. Außerdem ist bei den Daten dieser Anlage zu berücksichtigen, dass es sich bei der Probenahme nicht wie bei den beiden anderen Hausmüllverbrennungsanlagen um entstaubtes Abgas nach Elektrofilter handelte, sondern um Rohgas direkt nach Kesselende inklusive Flugstaub.

Als dritter Punkt ist zu erwähnen, dass die relativ niedrigen Schadstoffkonzentrationen im Abgas der Hausmüllverbrennungsanlagen 2 und 3 auch ein Ergebnis der CO-optimierten Betriebsweise dieser beiden Anlagen ist.

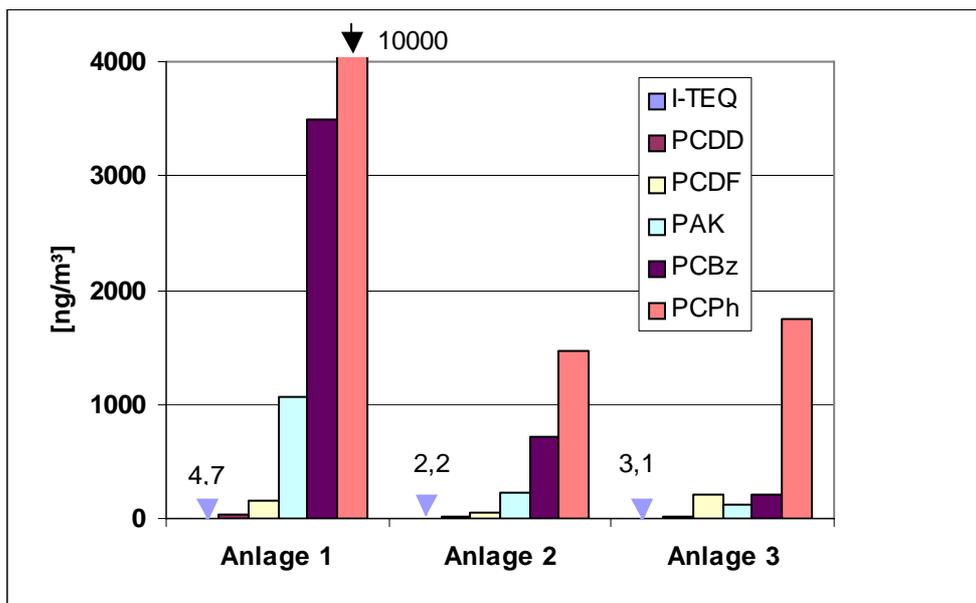


Abbildung 5-1: Mittlere absolute Summenkonzentrationen der untersuchten Substanzgruppen an den drei Hausmüllverbrennungsanlagen während normaler Betriebsbedingungen

Abbildung 5-1 zeigt, dass die Konzentrationen der polychlorierten Benzole und polychlorierten Phenole um Größenordnungen höher liegen, als die der PAK und PCDD/F. Die Konzentrationsverhältnisse der einzelnen Summenkonzentrationen an den drei untersuchten Anlagen sind ähnlich. Die Konzentrationsbereiche der Anlagen 2 und 3 bewegen sich in der gleichen Größenordnung. Die mittleren absoluten Summenkonzentrationen von Anlage 1 sind durchschnittlich um den Faktor 3 höher als an den beiden anderen Anlagen, was wie bereits zuvor erwähnt, zum einen an den verschiedenen Versuchen die an dieser Anlage durchgeführt wurden liegt, und zum anderen, dass die Gasproben der Anlagen 2 und 3 im Gegensatz zu Anlage 1, nach der Entstaubung durch einen Elektrofilter genommen wurden.

5.1.1 Polychlorierte Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane(PCDD/F)

In Abbildung 5-2 sind die mittleren Homologensummen der PCDD/F der drei Hausmüllverbrennungsanlagen während normaler Verbrennungsbedingungen dargestellt. Die Homologenverteilung der Hausmüllverbrennungsanlagen 2 und 3 unterscheidet sich insbesondere bei den PCDD von dem Muster der Hausmüllverbrennungsanlage 1. Während bei den Anlagen 2 und 3 deutlich die höher chlorierten (Cl7 und Cl8) Homologen das PCDD Muster dominieren, sieht man an Hausmüllverbrennungsanlage 1 ein vermehrtes Auftreten der niedriger chlorierten (Cl11-Cl13) Spezies. Diese Beobachtung kann

vermutlich auf die schon von Blumenstock bei der Holzverbrennung an einer Pilotverbrennungsanlage während instationärer Verbrennungsbedingungen festgestellte Verschiebung zu den niedriger chlorierten Homologensummen hin [18], zurückgeführt werden. Zur Auswertung der mittleren Homologensummen wurden zwar alle Daten von Versuchen zu instationären Verbrennungsbedingungen ausgeschlossen, dennoch ist ein Einfluss aufgrund von Memory-Effekten nicht auszuschließen.

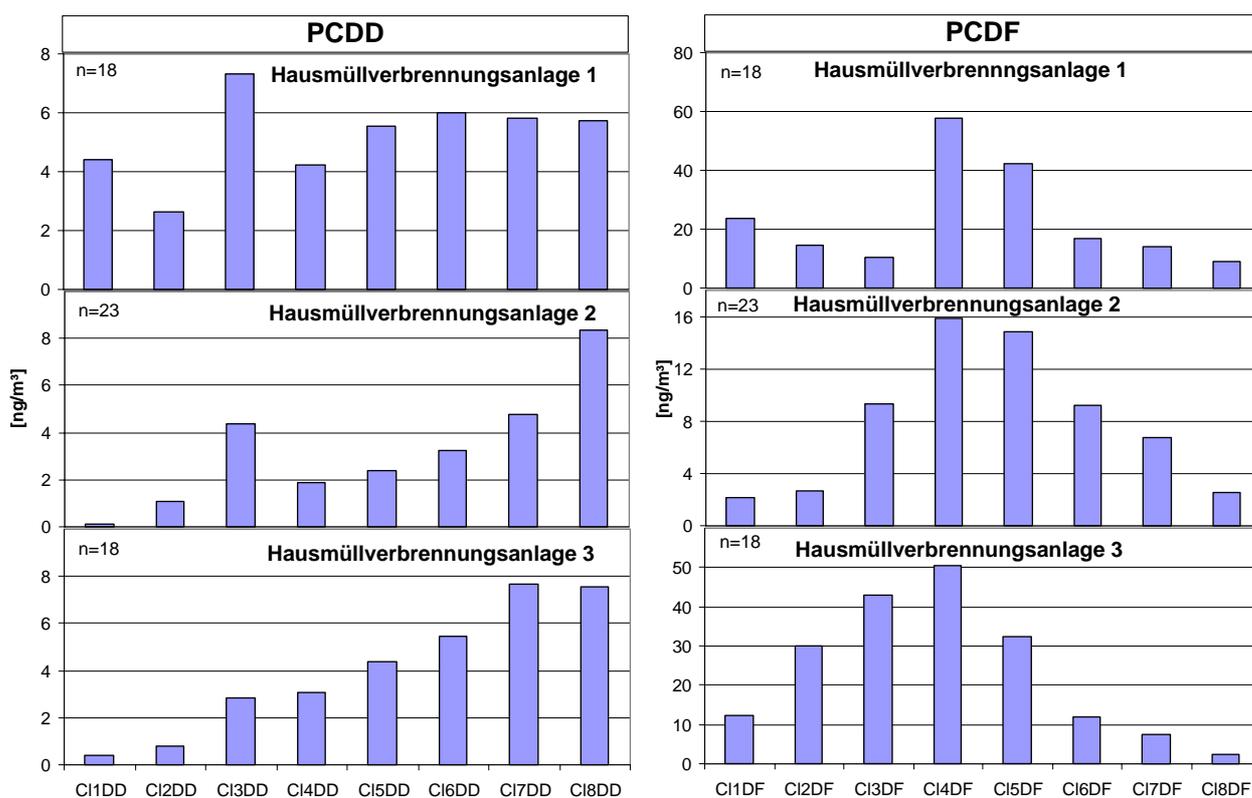


Abbildung 5-2: Mittlere Homologensummen der PCDD/F an den drei Hausmüllverbrennungsanlagen während normaler Betriebsbedingungen

Für die Bildung der polychlorierten Dibenzo-p-Dioxine und Dibenzofurane während Verbrennungsprozessen werden generell 2 zwei Bildungswege diskutiert. Zum einen die Bildung über Vorläuferverbindungen (Precursor Mechanismus) und zum anderen die de novo-Synthese. Die Bildung aus Vorläufermolekülen kann noch einmal unterschieden werden, in eine Gasphasenreaktion die bei ca. 600-800 °C stattfindet und eine partikelgebundene, die in einem niedrigeren Temperaturbereich zwischen 200-600 °C verläuft. Dass hierbei chlorierte Phenole als Vorläufermoleküle offensichtlich eine ent-

scheidende Rolle spielen ist aus der Literatur bekannt und wurde in Kapitel 4.3 diskutiert. Neueste Untersuchungen von Ryu et al. [191] beschäftigen sich mit der Isomerenverteilung der PCDD/F aus der Kondensation von einem Gemisch aus 19 chlorierten Phenolen und unsubstituiertem Phenol, in einer typischen Gaszusammensetzung wie sie der aus Verbrennungsanlagen entspricht. Gasphasenbildung und partikelgebundene Bildung wurden von Ryu et al. getrennt untersucht und die jeweils erhaltenen PCDD/F Isomerenmuster mit aus Verbrennungsanlagen erhaltenen Mustern verglichen. Die Isomerenmuster sind von den Verbrennungsbedingungen, wie Temperatur und Gasgeschwindigkeit, weit weniger abhängig als vom vorherrschenden Bildungsmechanismus und der Verteilung von Vorläuferverbindungen. Die Betrachtung der kompletten PCDD/F-Isomerenmuster aus Verbrennungsprozessen kann als wichtiges Instrument bei der Identifizierung des dominierenden Bildungsweges dienen.

In Abbildung 5-3 und Abbildung 5-4 sind die PCDD/F tetra-hepta Isomerenmuster in der Gasphase der Hausmüllverbrennungsanlagen 2 und 3 vergleichend dargestellt. Die Isomerenmuster der einzelnen Homologengruppen der Hausmüllverbrennungsanlagen 2 und 3 sind sich sehr ähnlich.

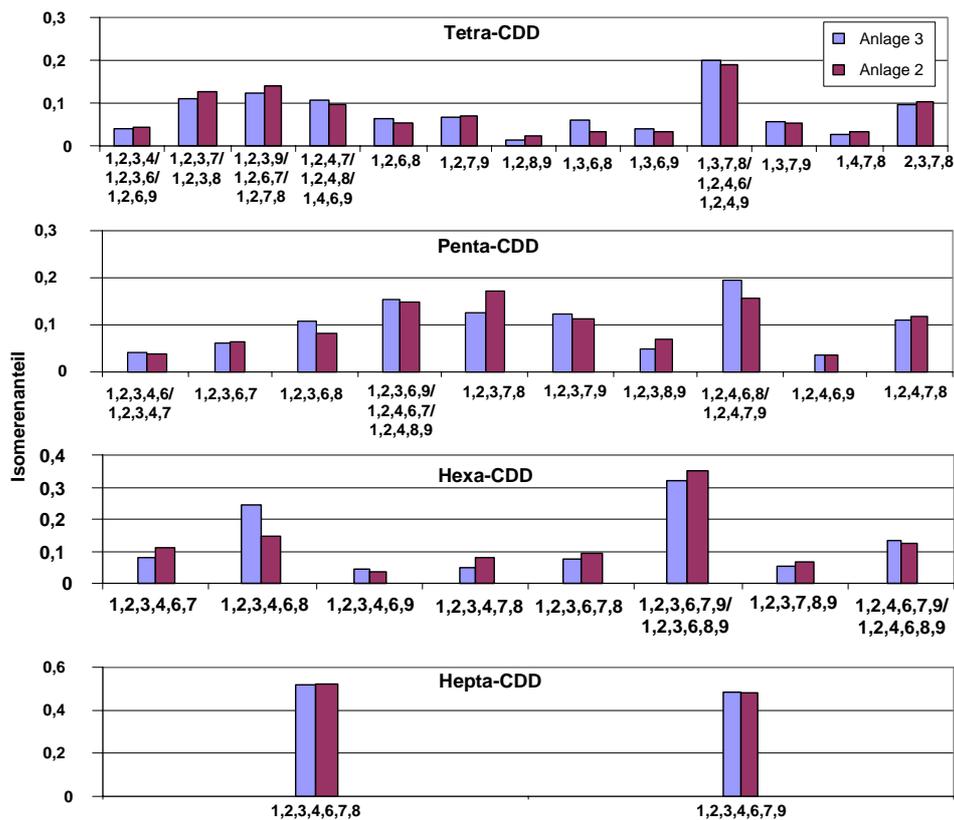


Abbildung 5-3: Mittlere PCDD-Isomerenverteilung in der Gasphase von Hausmüllverbrennungsanlage 2 (n= 5) und Hausmüllverbrennungsanlage 3 (n= 12) während normaler Verbrennungsbedingungen

In der Literatur werden aus Gas- und Flugascheproben von Hausmüllverbrennungsanlagen bei den tetra-PCDD, 1,3,6,8- und 1,3,7,9-tetra-CDD als die beiden vorherrschenden Isomere dieser Homologengruppe beschrieben [18], [191]. Ebenso wurden diese beiden Isomere bei Phenolkondensationsversuchen von 10 chlorierten Phenolen, unter Mitwirkung von Partikeln, als Hauptprodukt gefunden [191]. Die mittleren Isomerenkonzentrationen der Hausmüllverbrennungsanlage 2 und 3 während normaler Verbrennungsbedingungen zeigen davon abweichend jedoch eine deutliche Dominanz des 2,3,7,8-tetra-CDD. Übereinstimmend mit der Literatur bestimmen bei den penta-chlorierten PCDD 1,2,4,6,8/1,2,4,7,9- und 1,2,3,7,9-tetra-CDD die Homologengruppe. Während als drittes vorherrschendes Isomer in der Literatur das 1,2,3,6,8-penta-CDD genannt wird, ist in den Mustern der in dieser Arbeit untersuchten Hausmüllverbrennungsanlagen das 1,2,3,7,8-penta-CDD bei beiden Anlagen in höherer mittlerer Konzentration vertreten. Bei den hexa-CDD stellen das 1,2,3,6,7,9-/1,2,3,6,8,9-hexa-CDD und 1,2,3,4,6,8-hexa-CDD die beiden am stärksten vertretenen Isomere dar. Das 1,2,3,4,6,8-hexa CDD wird in der Literatur als das hauptsächlich (96%) bei partikelka-

talysierter Bildung eines Gemisches aus 20 Phenolen gebildete hexa chlorierte PCDD Isomer beschrieben [191].

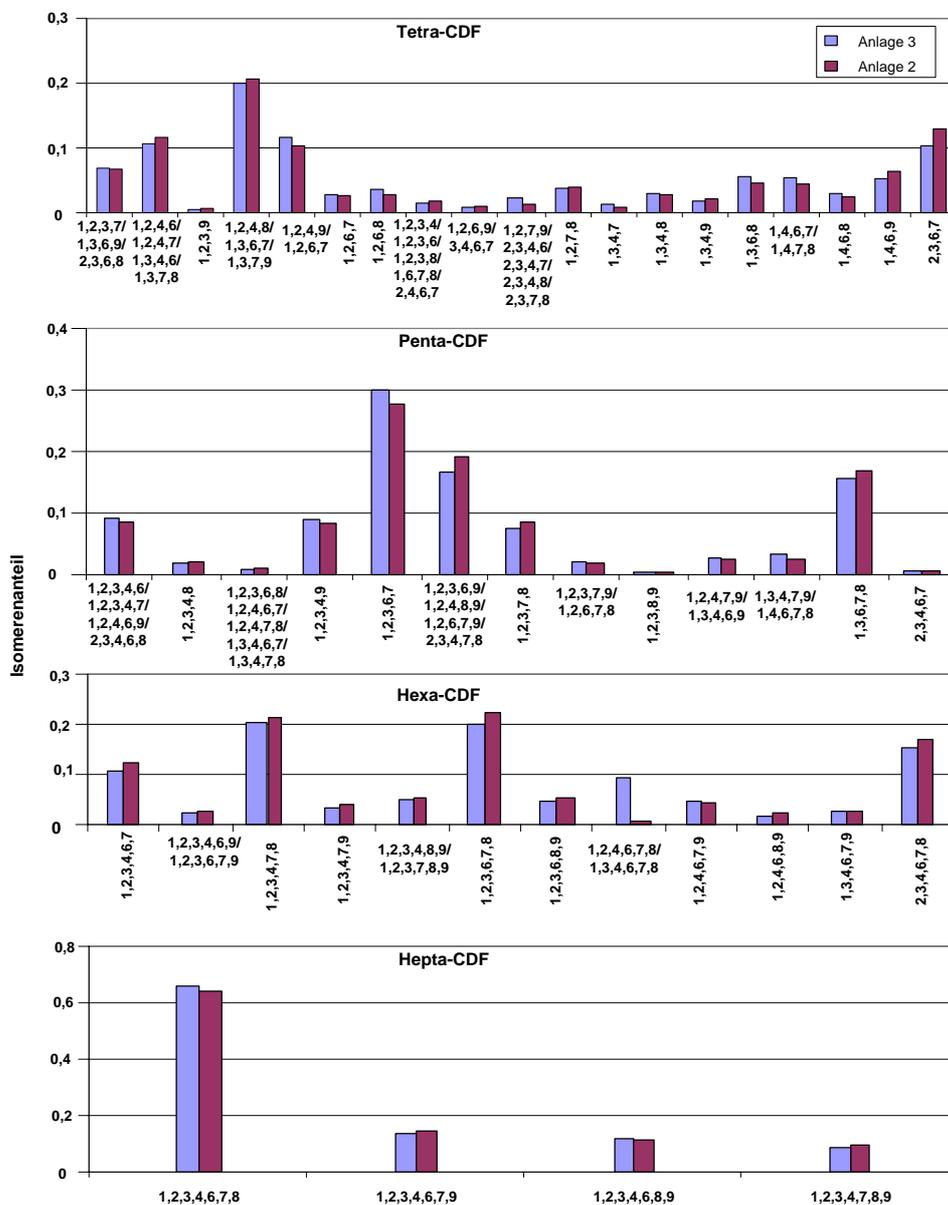


Abbildung 5-4: Mittlere PCDF-Isomerenverteilung in der Gasphase von Hausmüllverbrennungsanlage 2 (n=5) und Hausmüllverbrennungsanlage 3 (n=12) während normaler Verbrennungsbedingungen

Wie bei den PCDD verhalten sich auch die mittleren Konzentrationen der PCDF der beiden Anlagen 2 und 3 einander sehr ähnlich. Aufgrund der größeren Anzahl der einzelnen Isomere pro Chlorierungsgrad und der vielfältigen Koelutionen abhängig von der GC Säule auf welcher die Proben vermessen wurden, ist ein Vergleich der in dieser

Arbeit erhaltenen Muster mit Literaturdaten äußerst schwierig. Ryu et al. fand bei seinen Phenolkondensationsversuchen, sowohl für die Gasphasenreaktion als auch für die partikelkatalysierte Bildung von PCDF ganz unterschiedliche PCDF-Isomerenmuster als aus Hausmüllverbrennungsanlagen gefundene [191]. Die in Abbildung 5-4 dargestellten Isomerenmuster der tetra-hexa chlorierten PCDF unterscheiden sich daher grundsätzlich von den von Ryu et al. gefundenen Isomerenmustern aus Phenolkondensationsversuchen [57, 191]. Offensichtlich stellt die Kondensationsreaktion chlorierter Phenole keinen entscheidenden Weg bei der Bildung der PCDF in Verbrennungsanlagen dar. Vielmehr wird von Ryu et al. die Kondensation von unchloriertem Phenol, welches in hohen Konzentrationen im Abgas von Verbrennungsanlagen präsent ist, in der Gasphase und bei partikelkatalysierten Experimenten als wichtiger Bildungsweg bei der PCDF Bildung angesehen. Des weiteren werden für die PCDF-Bildung Chlorierungsreaktionen [77] und die de-novo Bildung [43], [192] verantwortlich gemacht.

In Abbildung 5-4 ist bei den tetra-CDF das 2,3,6,7 chlorierte Molekül das dominierende Isomer. 1,2,3,6,7- und 1,3,6,7,8-CDF bestimmen bei den penta-chlorierten CDF das Muster. In der Homologengruppe der hexachlorierten CDF stellen die drei Isomere die in 1,2,3,4,7,8-, 1,2,3,6,7,8- und 2,3,4,6,7,8 Position chloriert sind, die größten Peaks dar. Bei den hepta-chlorierten CDF stellt das 1,2,3,4,6,7,8-CDF das am stärksten vertretene Isomer dar. Die bei den PCDF beider Anlagen am stärksten vertretenen Isomere sind fast ausnahmslos diejenigen welche in 6,7- und 7,8- Position chloriert sind.

Um zu evaluieren in wie weit sich gegebenenfalls die Isomerenmuster und damit die Bildungsmechanismen in den unterschiedlichen Matrices verhalten sind in Abbildung 5-5 und Abbildung 5-6 die Isomerenmuster der PCDD und PCDF jeweils für die verschiedenen Matrices Gasphase, E-Filterasche und Kesselasche von Hausmüllverbrennungsanlage 3 vergleichend nebeneinander dargestellt. Sowohl für die PCDD als auch für die PCDF können zwischen den Mustern der einzelnen Matrices keine signifikanten Unterschiede festgestellt werden. Für vereinzelte Isomere bzw. Isomeregruppen kann man zwar geringfügige Abweichungen feststellen, für die aber kein einheitlicher Trend zu verzeichnen ist und die mit Aufarbeitungs- und Messungenauigkeiten zu erklären sind. Ein ähnliches Verhalten wird von Ryu et al. bei der vergleichenden Darstellung von Isomerenmustern von Gasphase und Flugasche aus Hausmüllverbrennungsanlagen gegeben [191].

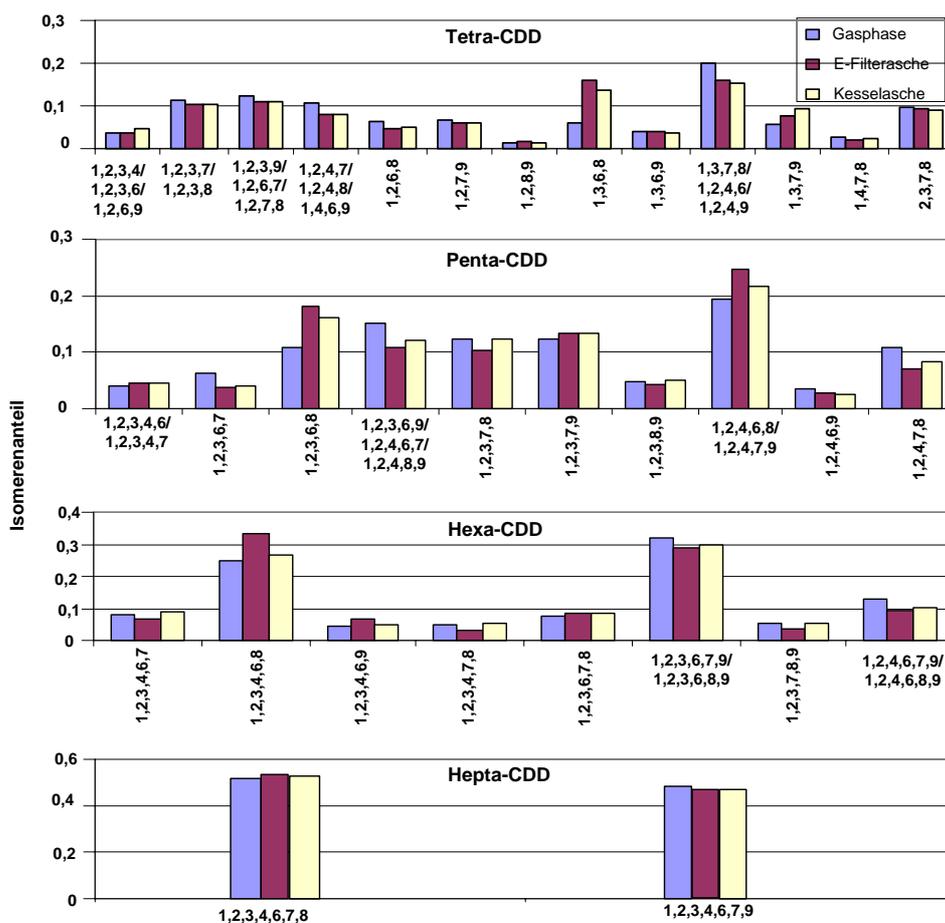


Abbildung 5-5: Mittlere PCDD-Isomerenverteilung von Gasphase (n= 11), E-Filterasche (n=10) und Kesselasche (n= 10) von Hausmüllverbrennungsanlage 3 während normaler Verbrennungsbedingungen

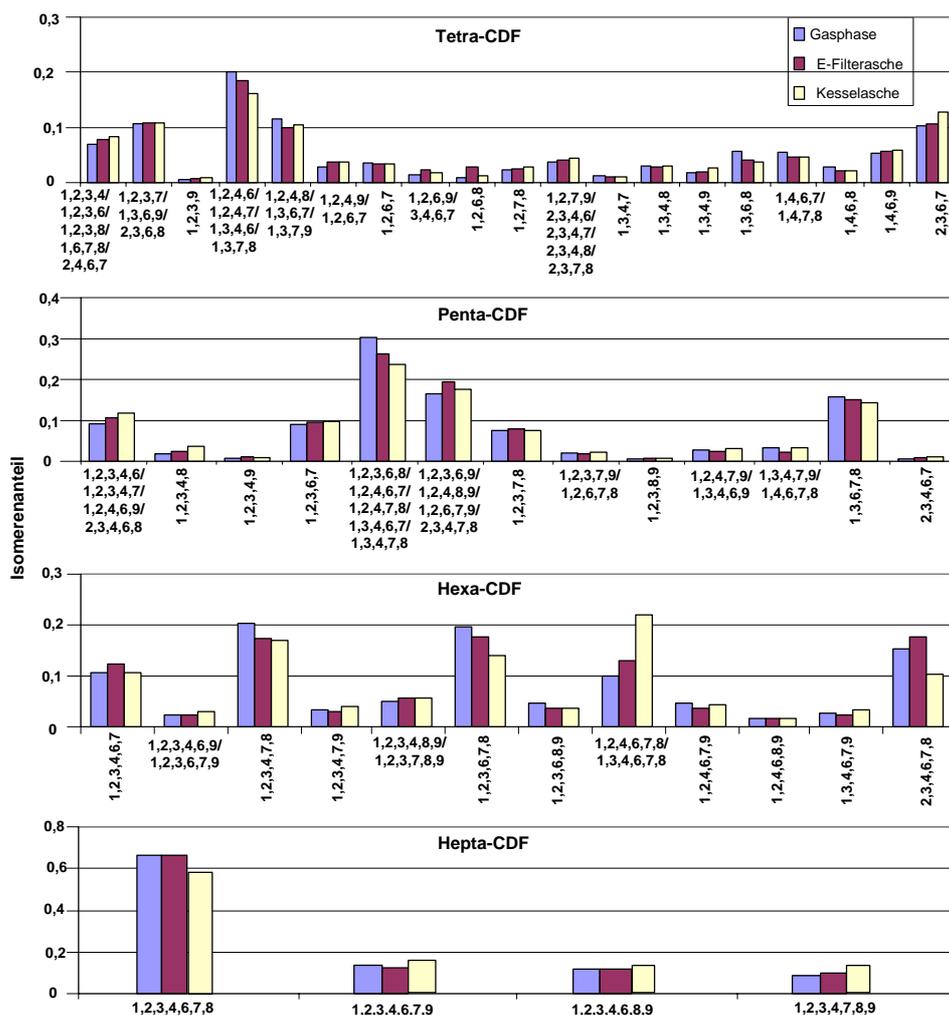


Abbildung 5-6: Mittlere PCDF-Isomerenverteilung von Gasphase (n= 11), E-Filterasche (n=10) und Kesselasche (n= 10) von Hausmüllverbrennungsanlage 3 während normaler Verbrennungsbedingungen

An Hausmüllverbrennungsanlage 3 wurden während normaler Verbrennungsbedingungen zwei Probenahmesequenzen vor dem Elektrofilter genommen. Partikelphase (Flugstaub) und Gasphase wurden dabei simultan aber separat beprobt und analysiert, um zu untersuchen in wie weit sich die Isomerenmuster bzw. Bildungsmechanismen unterscheiden. Nachdem der so beprobte Flugstaub vermutlich eine andere Oberfläche als die koagulierte E-Filter- und Kesselasche und zudem eine ganz andere Verweilzeit im Abgaskanal hat, sind die unterschiedlichen PCDD- und PCDF-Muster in Gasphase und Flugstaub der Abbildung 5-7 und Abbildung 5-8 zu erklären. Prinzipiell scheint der Anteil der einzelnen Isomere in Abbildung 5-7 bei jedem Chlorierungsgrad bis auf wenige Ausnahmen in der Gasphase höher zu sein. Signifikante Unterschiede bei den tetra-CDD stellen das 1,3,6,8- und 1,3,7,9- tetra CDD dar, auf welche in Kapitel 4.6.3.2 bei der Beschreibung der Isomerenmuster während instationärer Verbrennungsbedin-

gungen noch näher eingegangen wird. Diese beiden Isomere sind in der Flugstaubphase gegenüber der Gasphase signifikant erhöht. Von einem Unterschied der Isomerenmuster zwischen Gasphase und partikelkatalysierter Kondensationsreaktion einer chlorierten Phenolmischung mit einer typischen Zusammensetzung wie sie auch in Verbrennungsanlagen vorliegt, berichtet Ryu et al. [191]. Bei der Analyse der tetra-CDD Isomerenmuster seiner Phenolkondensationsversuche fand er die beiden 1,3,6,8- und 1,3,7,9- CDD Isomeren nur bei der partikelkatalysierten Kondensation, nicht aber bei den Gasphasenexperimenten als die Muster bestimmenden Isomere. Ebenso sind in der Gruppe der penta- chlorierten PCDD zwei Isomere in der Flugstaubphase signifikant erhöht. 1,2,3,6,8- und 1,2,3,7,9 sind hier die deutlich domonierenden Isomere. Bei den hexa- chlorierten ist das 1,2,3,4,6,8-CDD in der Flugstaubphase gegenüber der Gasphase vorherrschend. Die beiden hepta- chlorierten PCDD verhalten sich in beiden Phasen gleich.

Die PCDF in Abbildung 5-8 zeigen nicht das bei den PCDD beobachtete Verhalten. Bei den tetra-CDF ist zwischen der Gasphase und dem Flugstaub nahezu kein Unterschied in der Isomerenverteilung zu erkennen. Einzig bei den penta chlorierten PCDF ist ein Peak bei der Flugstaubphase gegenüber der Gasphase deutlich erhöht. Jedoch handelt es sich hierbei nicht um ein einzelnes Isomer, sondern um eine Koelution von vier Isomeren, bestehend aus 1,2,3,6,9-/1,2,4,8,9-/1,2,6,7,9- und 2,3,4,7,8-CDF.

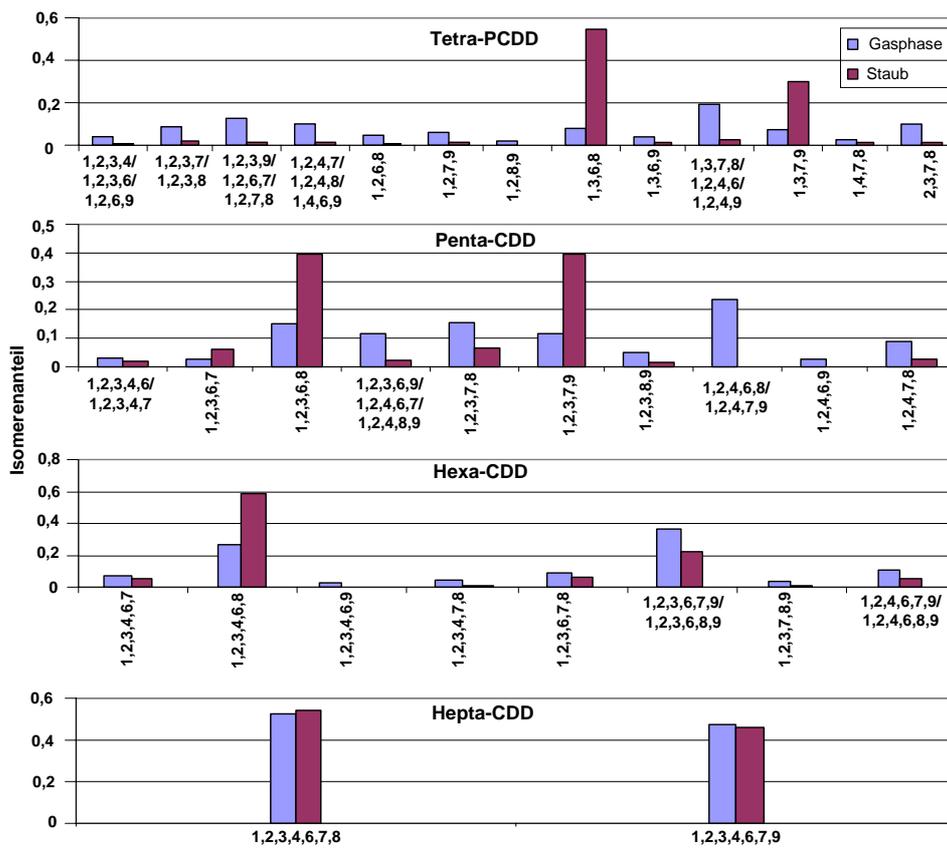


Abbildung 5-7: PCDD-Isomerenverteilung von Gasphase und Flugstaub von Hausmüllverbrennungsanlage 3 während normaler Verbrennungsbedingungen

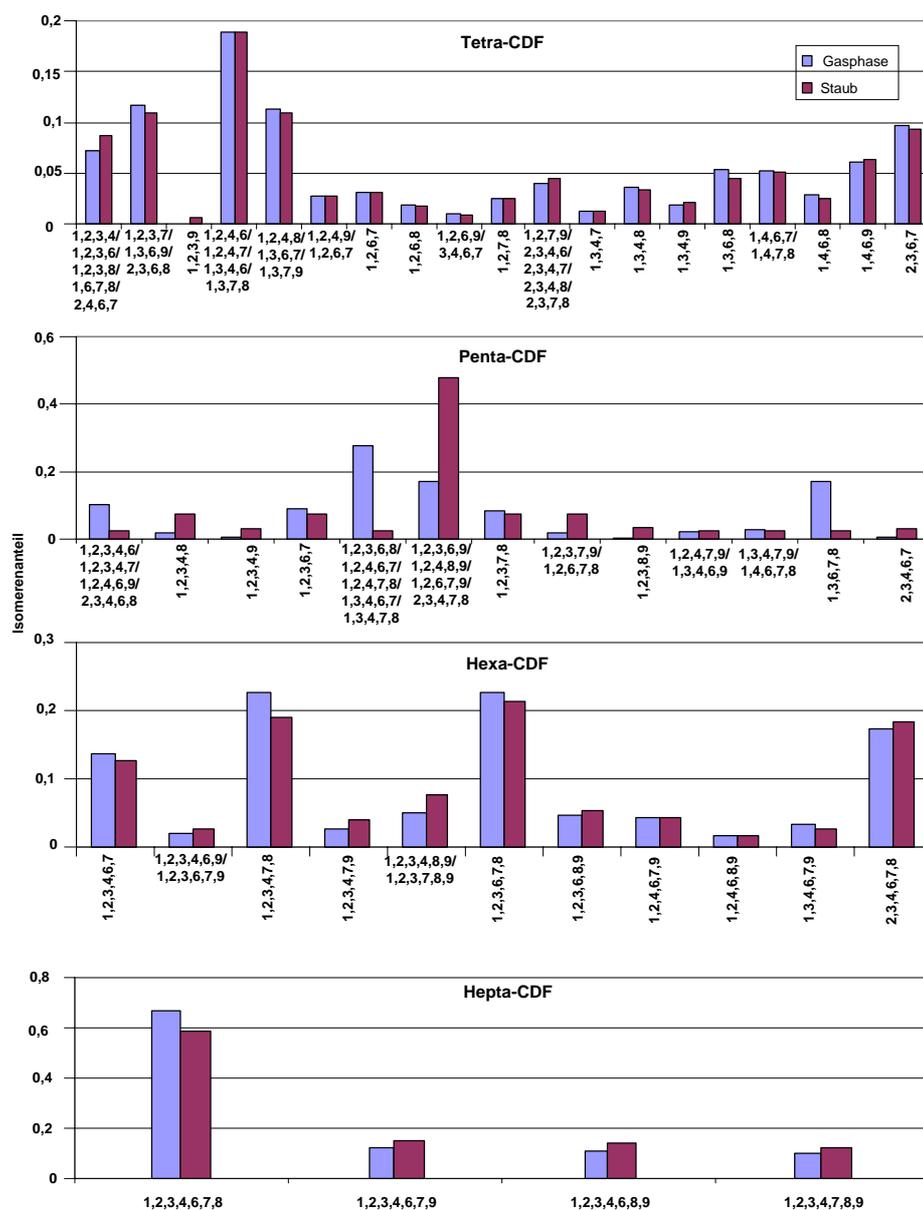


Abbildung 5-8: : PCDF-Isomerenverteilung von Gasphase und Flugstaub von Hausmüllverbrennungsanlage 3 während normaler Verbrennungsbedingungen

5.1.1.1 Polychlorierte Benzole (PCBZ) und polychlorierte Phenole (PCPh)

In Abbildung 5-9 und Abbildung 5-10 sind die mittleren Isomerenverteilungen der polychlorierten Benzole und Phenole der drei Hausmüllverbrennungsanlagen während normaler Verbrennungsbedingungen vergleichend untereinander abgetragen. Die Isomeren der polychlorierten Benzole zeigen bei allen drei Anlagen eine ähnliche Verteilung, wobei der Konzentrationsbereich der Hausmüllverbrennungsanlage 1 um

ca. den Faktor 10 höher liegt als bei den anderen beiden Anlagen. Die mit der höchsten Konzentration vertretenen Isomere stellen jeweils das 1,2,4-Trichlorbenzol und das Pentachlorbenzol dar.

Die Isomerenverteilung der polychlorierten Phenole weist gewisse Unterschiede zwischen den drei Anlagen auf. Während die Muster der Anlagen 2 und 3 einander sehr ähnlich sind, zeigt die Isomerenverteilung der Hausmüllverbrennungsanlage 1 ein etwas anderes Aussehen. Als Hauptpeaks sind bei allen drei Anlagen das 2,4,6-CIPh, das 2,3,4,6-CIPh und das Pentachlorphenol zu nennen. An Hausmüllverbrennungsanlage 1 ist im Gegensatz zu den Anlagen 2 und 3 3-CIPh, gefolgt von 2-CIPh in höchster Konzentration vorhanden. Insgesamt ist auch bei den polychlorierten Phenolen der Konzentrationsbereich bei Hausmüllverbrennungsanlage 1, im Gegensatz zu Anlage 2 und 3, um ca. den Faktor 3 erhöht.

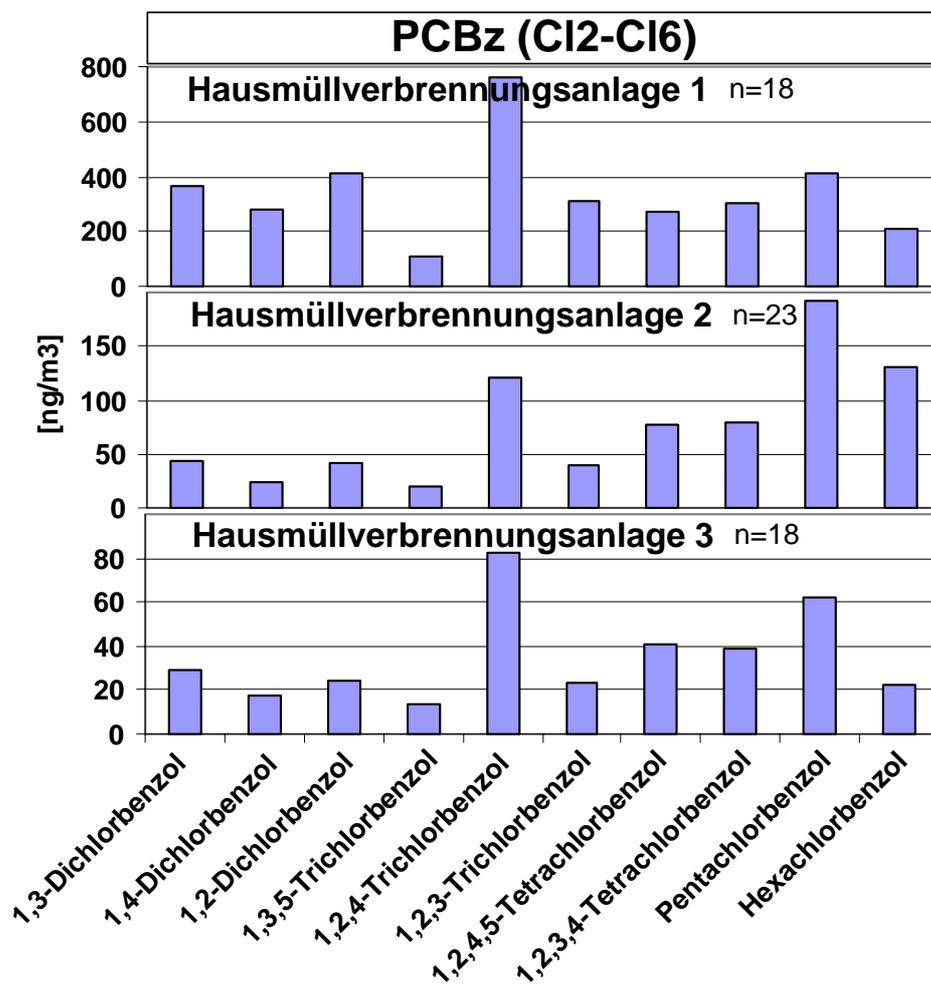


Abbildung 5-9: Mittlere Isomerenkonzentrationen der polychlorierten Benzole an den drei Hausmüllverbrennungsanlagen während normaler Verbrennungsbedingungen

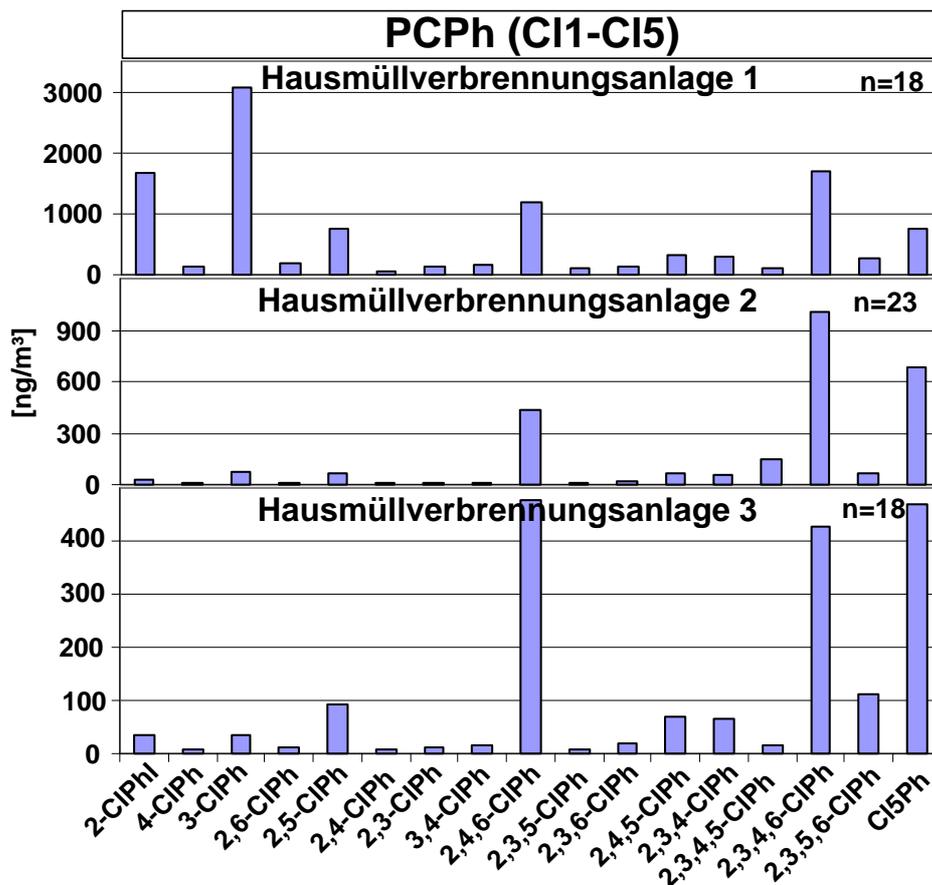


Abbildung 5-10: Mittlere Isomerenkonzentrationen der polychlorierten Phenole an den drei Hausmüllverbrennungsanlagen während normaler Verbrennungsbedingungen

5.1.1.2 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

Die durchschnittlichen Konzentrationen der untersuchten PAK > 200 amu an den drei Hausmüllverbrennungsanlagen sind in Abbildung 5-11 dargestellt. Wie auch bei den polychlorierten Benzolen und polychlorierten Phenolen ist der Konzentrationsbereich der PAK an Hausmüllverbrennungsanlage 1 um Größenordnungen höher als an den beiden anderen Anlagen. Die Muster der einzelnen PAK an den verschiedenen Anlagen unterscheiden sich. Während an Hausmüllverbrennungsanlage 2 und 3 neben Fluoranthren und Pyren, an Anlage 3 auch noch Reten, Coronen die höchste Konzentration aufweist, ist an Anlage 1 keine signifikante Konzentration an Coronen festzustellen.

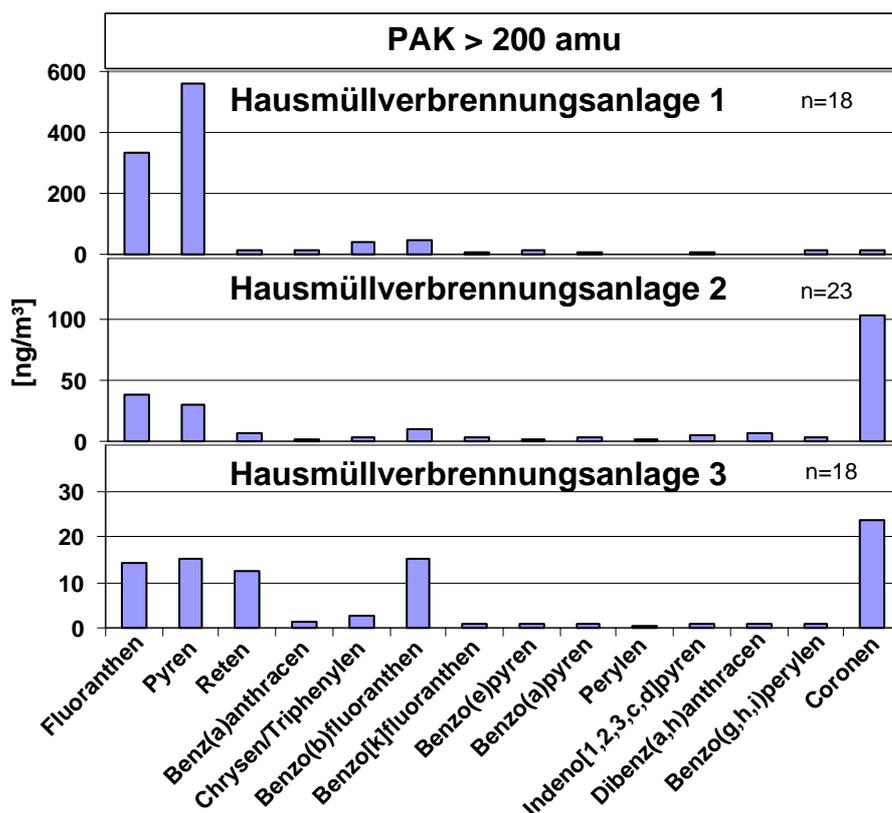


Abbildung 5-11: Mittlere Konzentrationen der untersuchten PAK >200 amu der drei Hausmüllverbrennungsanlage während normaler Verbrennungsbedingungen.

5.1.1.3 Zusammenfassung:

Ein Vergleich der mittleren Summenkonzentrationen der PCDD/F, PAK, PCBz und PCPh der drei Hausmüllverbrennungsanlagen zeigt deutlich um Größenordnungen größere Konzentrationen der PCBz und PCPh. Die Konzentrationsverhältnisse der einzelnen Substanzklassen zueinander ist an allen drei Hausmüllverbrennungsanlagen nahezu identisch. Anlage 1 hebt sich von den Anlagen 2 und 3 durch insgesamt höhere Konzentrationen der einzelnen Substanzklassen ab. Während die Verteilung der einzelnen Substanzen innerhalb einer Substanzklasse bei den Anlagen 2 und 3 nahezu identisch ist weichen die entsprechenden Muster von Anlage 1 deutlich von den anderen beiden ab. Als mögliche Ursachen dafür müssen zum einen der zu den anderen Anlagen verschiedene Ort der Gasprobenahme (als einzige Anlage vor Entstaubung) und zum anderen der Einfluss der an dieser Anlage durchgeführten Versuche gesehen werden. Für Hausmüllverbrennungsanlage 3 konnte gezeigt werden, dass die Verteilung der PCDD/F Isomerenmuster auf die unterschiedlichen Matrices wie Gasphase, Kesselasche und E-

Filterstaub sehr ähnlich ist. Es konnte für keine Matrix eine signifikante Änderung im Isomerenmuster festgestellt werden. Der Vergleich von an der Hausmüllverbrennungsanlage 3 vor der Entstaubung durch den E-Filter simultan beprobter und getrennt analysierter Gas- und Staubphase zeigte für die PCDD signifikante Unterschiede einzelner Isomere. Im Gegensatz zur Gasphase wurde für die Staubphase ein signifikanter relativer Anstieg einzelner Isomere beobachtet. Für die tetra-Isomeren wurde ein Ansteigen von 1,3,6,8- und 1,3,7,9-tetra CDD, für die penta-Isomeren 1,2,3,6,8- und 1,2,3,7,9-penta CDD und für die hexa chlorierten Homologen 1,2,3,4,6,8-hexa CDD beobachtet. Für die PCDF konnte eine solche Beobachtung nicht gemacht werden. Die Isomerenmuster der Staubphase ähnelten denen von instationären Verbrennungsbedingungen in der Gasphase. Möglicherweise steht dieses Ergebnis in Zusammenhang mit erhöhtem Flugstaubaufkommen während instationärer Verbrennungsbedingungen und bedingt dadurch eine Verschiebung der PCDD-Isomerenmuster bei solchen Vorgängen. Für die Substanzgruppe der PCBz wurden für alle drei Anlagen sehr ähnliche Muster der Isomerenverteilung gefunden. Während die Muster der PCPh von Anlage 2 und 3 vergleichbar waren, unterschied sich das entsprechende Muster von Anlage 1 signifikant. Ebenso verhielt sich die Verteilung der PAK an Anlage 1 anders als an den beiden anderen Anlagen.

5.2 Schadstoffbildungsmuster in der Gasphase während der Holzverbrennung

Für die Holzverbrennung wurden an einer Pilotverbrennungsanlage, an einem Chargenrost und an einer Kleinf Feuerungsanlage verschiedene Holzbrennstoffe bzw. Brennstoffgemische eingesetzt. An der Pilotverbrennungsanlage wurden zusätzlich verschiedene Versuche zur Einstellung der Betriebsparameter (unterschiedliche Luftstufungen, Anfahrvorgang und CO-Experimente) durchgeführt. Für diese Anlage ist in Abbildung 5-12 d exemplarisch für eine Probe die Summenkonzentrationen der untersuchten Substanzgruppen für den Brennstoff Hackschnitzel aus Fichtenholz dargestellt. Im Vergleich zum entsprechenden Muster aus den Gasproben der Hausmüllverbrennungsanlagen (siehe Abbildung 5-1), sind die Konzentrationen der PCDD/F in den Emissionen bei der Holzverbrennung im Vergleich zu den PAK als gering einzustufen. Dieses Ergebnis lässt sich durch den im Gegensatz zur Hausmüllverbrennung sehr niedrigen Chlorgehalt im Brennstoff Holz erklären. Dennoch ist in dem Brennstoff

Holz noch so viel Cl erhalten, dass auch hier PCDD/F, jedoch deutlich unter 1 ng/m^3 I-TEQ, PCBz und PCPh gebildet werden. Im Gegensatz zur Müllverbrennung kommt es bei der Holzverbrennung zu einer erhöhten PAK Konzentration. Da auch diese Verbindungen ein hohes toxisches Potenzial besitzen und bei der Verbrennung von Holz und Holzabfällen in nicht unerblichem Maße gebildet werden, sind sie potentielle Kandidaten die für eine on-line Überwachung in Frage kommen. Die Kleinf Feuerungsanlage, die chargenweise betrieben wird, und das Chargenrost arbeiten unter instationären Betriebsbedingungen, welches sich deutlich im Konzentrationsbereich der untersuchten Substanzgruppen widerspiegelt. Bei diesen beiden Anlagen findet man Konzentrationen bis zum Faktor >10 als bei der Pilotverbrennungsanlage.

In Abbildung 5-12 a-c sind die entsprechenden Summenkonzentrationen für verschiedene Holzsorten an der Kleinf Feuerungsanlage dargestellt. Ein Vergleich der drei Proben ist schwierig, da die Anlage nicht unter konstanten Betriebsbedingungen betrieben wird. Es scheint jedoch so, dass die Spanplattenverbrennung im Gegensatz zur Hackschnitzelverbrennung und zur Verbrennung geschredderter Bahnschwellen zur vermehrten Bildung polychlorierter Benzole (PCBz) führt.

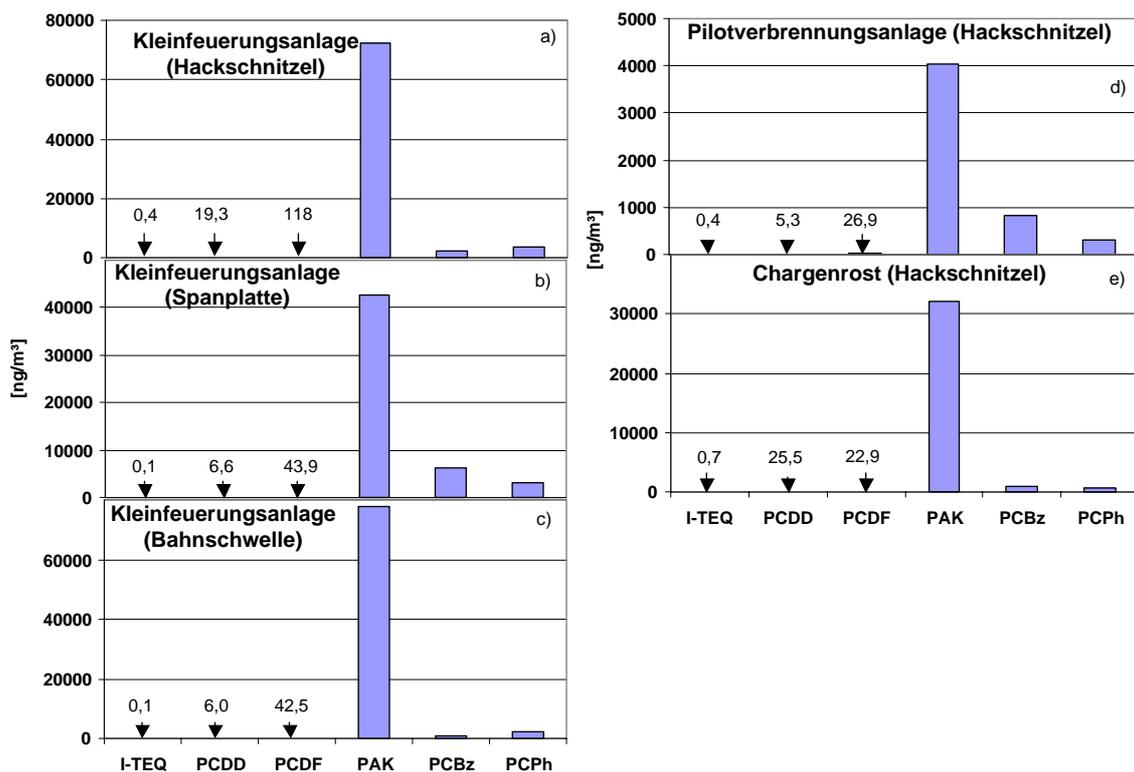


Abbildung 5-12 a-e: Mittlere absolute Summenkonzentrationen der PCDD/F, PAK >200 amu, PCBz und PCPh an den Anlagen zur Holzverbrennung

5.2.1 Pilotverbrennungsanlage

An der Pilotverbrennungsanlage wurden während der Verbrennung von Holzhackschnitzeln verschiedene Versuche durchgeführt. Um zu zeigen, dass die Anlageneinstellungen, z.B. Luftstufung des Rostes o. ä. einen starken Einfluss auf die PAK in der Gasphase, als Hauptprodukt der Holzverbrennung haben, wurden an dieser Anlage Versuche mit unterschiedlichen Luststufungen und Verbrennungsleistungen durchgeführt.

In Abbildung 5-13 sind zunächst die Muster der PCDD/F Homologenkonzentrationen, der PAK > 200 amu, der PCBz (Cl2-Cl6) und der PCPh (Cl1-Cl5) während normaler Verbrennungsbedingungen dargestellt. Das Muster der PCDD Homologensummen ist mit denen der Hausmüllverbrennungsanlagen 2 und 3 vergleichbar. Im Gegensatz zu den PCDF Homologensummen der Hausmüllverbrennungsanlagen deren Muster im mittleren Chlorierungsbereich (Cl4-Cl5) ihren Schwerpunkt haben, ist das PCDF Muster bei

der Verbrennung von Hackschnitzeln an der Pilotverbrennungsanlage signifikant hin zu den okta chlorierten Homologen hin verschoben.

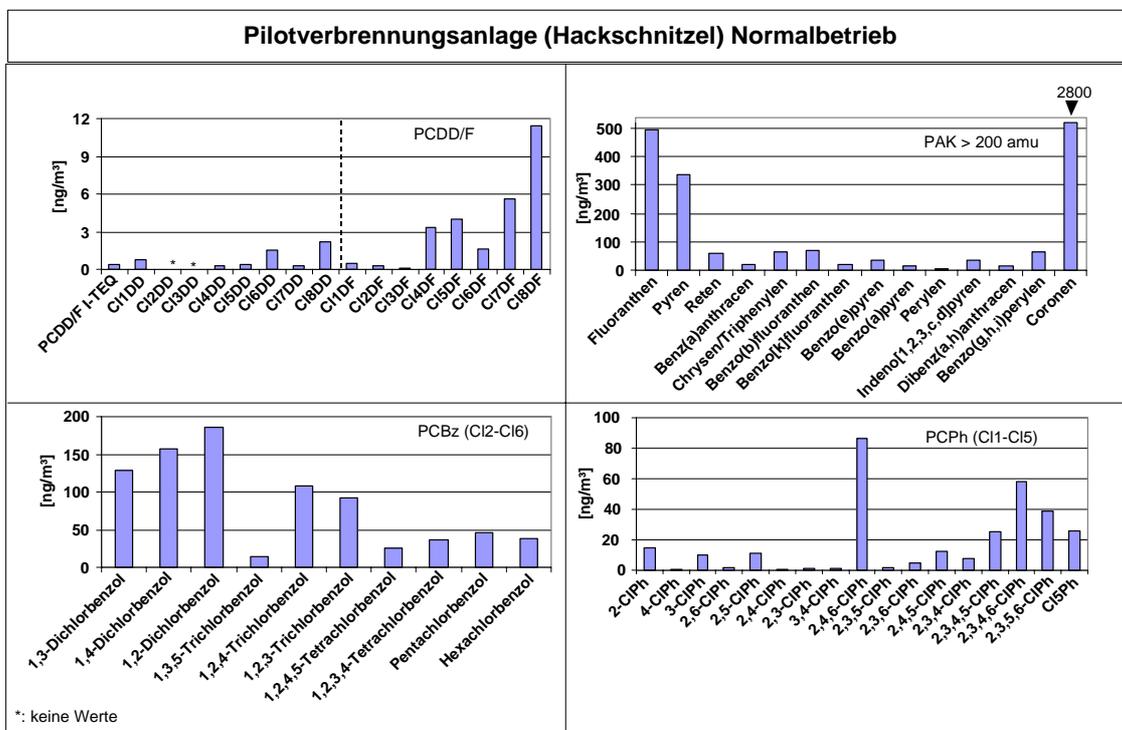


Abbildung 5-13: Schadstoffbildungsmuster der PCDD/F, PAK > 200 amu, PCBz und PCPh während normaler Verbrennungsbedingungen bei der Hackschnitzelverbrennung an der Pilotverbrennungsanlage

Da die PAK wie in Abbildung 5-12 gezeigt wird, das Hauptprodukt bei der Holzverbrennung darstellen, wird im Folgenden nur auf die Auswirkungen verschiedener Betriebseinstellungen auf die Zusammensetzung der einzelnen PAK eingegangen. Tabelle 5-2 fasst die Versuche zur Leistungseinstellung und Luftstufungen des Rostes während der Hackschnitzelverbrennung an der Pilotverbrennungsanlage zusammen.

Tabelle 5-2: Unterschiedliche Leistungs- und Luftstufungen an der Pilotverbrennungsanlage

Versuch	Leistung	Luftstufung
1	350 KW	50/50
2	600 KW	60/40
3	700 KW	30/70

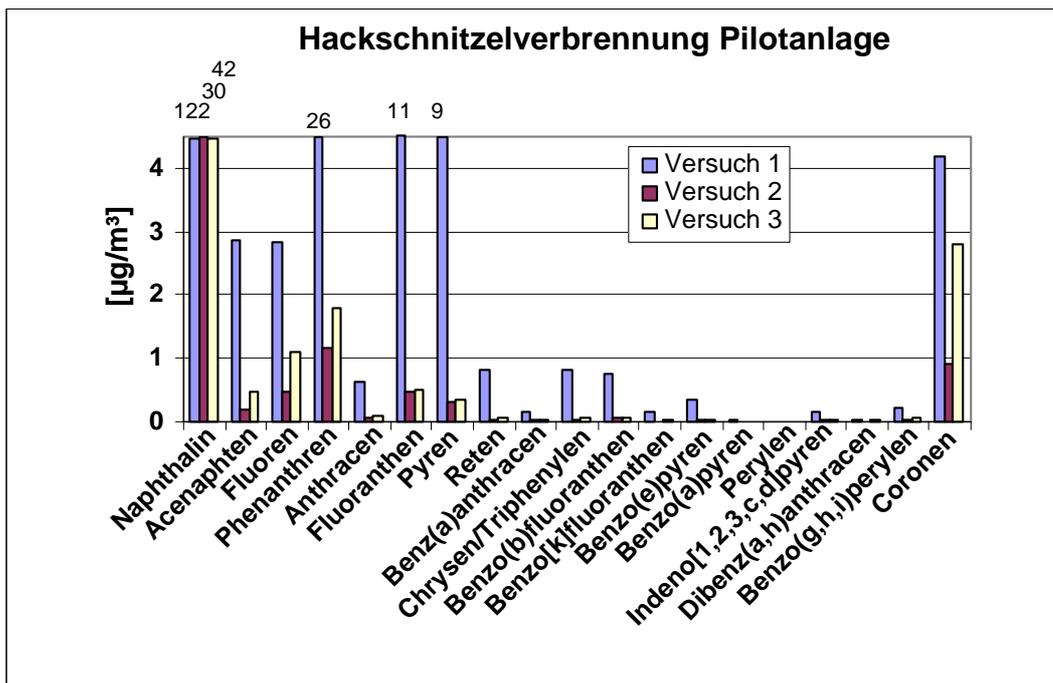


Abbildung 5-14: Einfluss unterschiedlicher Leistung und Luftstufung während der Hackschnitzelverbrennung an der Pilotverbrennungsanlage

Abbildung 5-14 zeigt, dass bei allen drei Versuchen die leichteren PAK ab einem Formelgewicht von 200 amu das Muster bestimmen. In Versuch 1, bei welchem die Anlage angefahren wurde und noch nicht ihre volle Leistung erreicht hatte, sieht man in Tabelle 5-2, dass die einzelnen PAK um ca. den Faktor 4 höher sind als in Versuch 2 und 3, bei welchem die Anlage ihre volle Leistung erreicht hatte. Bei unterschiedlicher Luftstufung können die PAK im Einzelfall bis zum Faktor 2 variieren. Die Verteilung der PAK als solches ändert sich jedoch nicht signifikant. Die Variation der Luftstufung auf dem Rost scheint keinen Einfluss auf den PAK Bildungsmechanismus zu haben.

5.2.2 Chargenrostversuchsanlage

An der Chargenrostversuchsanlage wurden unterschiedliche Brennstoffe bzw. Brennstoffgemische eingesetzt um den Einfluss des Brennstoffes auf die Schadstoffmuster der Rauchgasemissionen zu validieren. In Abbildung 5-15 sind zunächst die entsprechenden Muster für die Verbrennung von Holzhackschnitzeln abgetragen. Bei den PCDD/F bestimmen sowohl für die PCDD(C16-C17) als auch für die PCDF (C18) die höher chlorierten Homologen das Muster. Insbesondere das PCDF Homologenmuster unterscheidet sich signifikant von den Muster welche bei der Hausmüllverbrennung beobachtet wurden. Während bei der Hausmüllverbrennung der mittlere Chlorierungsgrad (C14 und C15) das Muster bestimmte, überwiegen bei der Hackschnitzelverbrennung an der Chargenrostversuchsanlage die okta chlorierten PCDF. Die PAK Muster ähneln denen der Hausmüllverbrennungsanlagen 2 und 3. Neben Fluoranthen und Pyren ist bei diesen Anlagen ein starker Coronen Peak festzustellen. Ein signifikanter Unterschied ist im PCBz Isomerenmuster der Chargenrostversuchsanlage zu den Mustern der Hausmüllverbrennungsanlagen 2 und 3 festzustellen. Während in den Emissionen der Hausmüllverbrennung das PCBz Muster von den höher chlorierten Isomeren, hauptsächlich 1,2,4-Trichlorbenzol und Pentachlorphenol bestimmt wurde, überwiegen bei dem PCBz Muster der Chargenrostversuchsanlage die niedriger chlorierten Isomeren, hauptsächlich 1,4-Dichlorbenzol. Das PCPh Muster wiederum ist mit denen aus der Hausmüllverbrennung mit einer Dominanz von 2,4,6-Trichlorphenol und Pentachlorphenol vergleichbar. Insgesamt erhält man bei der Verbrennung von Holzhackschnitzeln an der Pilotverbrennungs- und Chargenrostversuchsanlage ähnliche Muster der organischen Spurenschadstoffe wie bei der Hausmüllverbrennung.

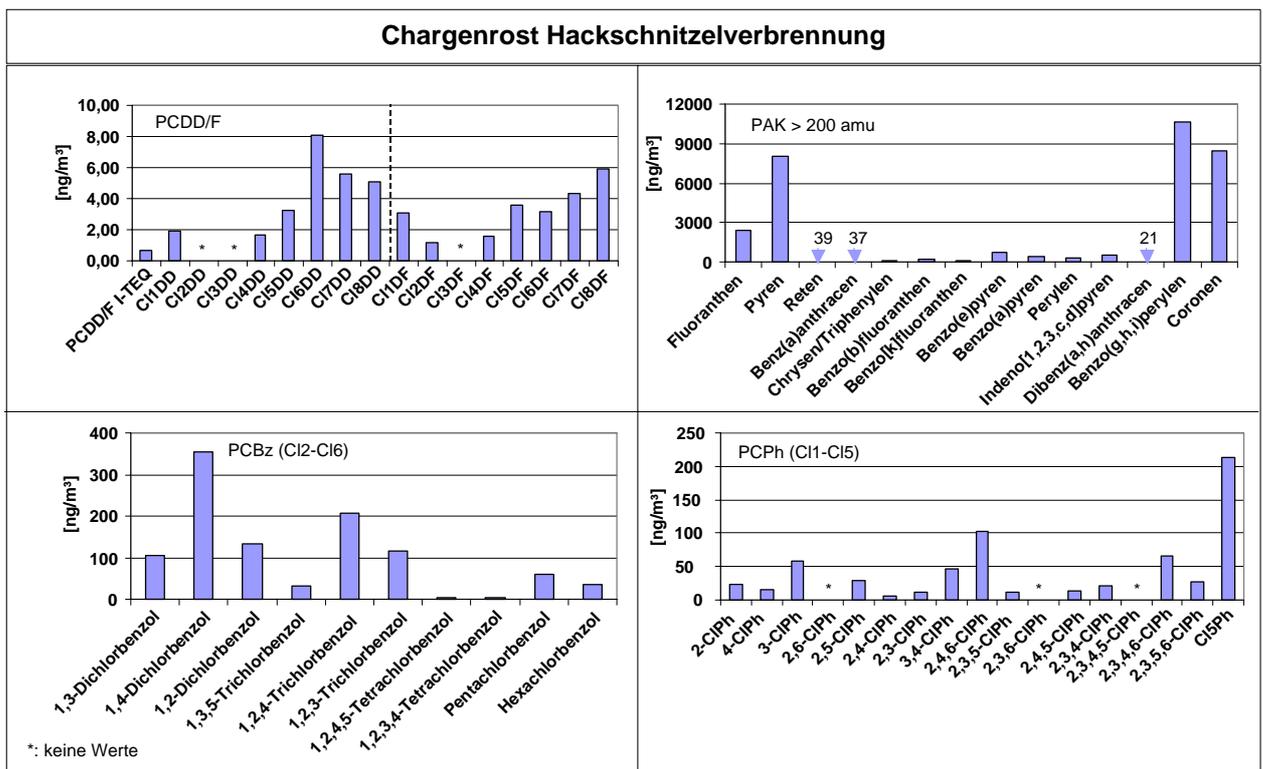


Abbildung 5-15: Schadstoffbildungsmuster der PCDD/F, PAK > 200 amu, PCBz und PCPh während normaler Verbrennungsbedingungen bei der Hackschnitzelverbrennung an der Chargenrostversuchsanlage

5.2.3 Schadstoffmuster der Kleinf Feuerungsanlage bei der Hackschnitzelverbrennung

An der Kleinf Feuerungsanlage wurden verschiedene Holzbrennstoffe verbrannt, um aufgrund ihres unterschiedlichen Brennverhaltens und chemischen Zusammensetzung die Auswirkungen auf die chemische Signatur der emittierten Spurenschadstoffe zu untersuchen. Es wurden Fichtenholzhackschnitzel, geschredderte Spanplatten und Bahnschwellen verbrannt. Zunächst werden in Abbildung 5-16 die Schadstoffbildungsmuster der PCDD/F, PAK > 200 amu, PCBz und PCPh der Verbrennung von Fichtenholzhackschnitzeln dargestellt.

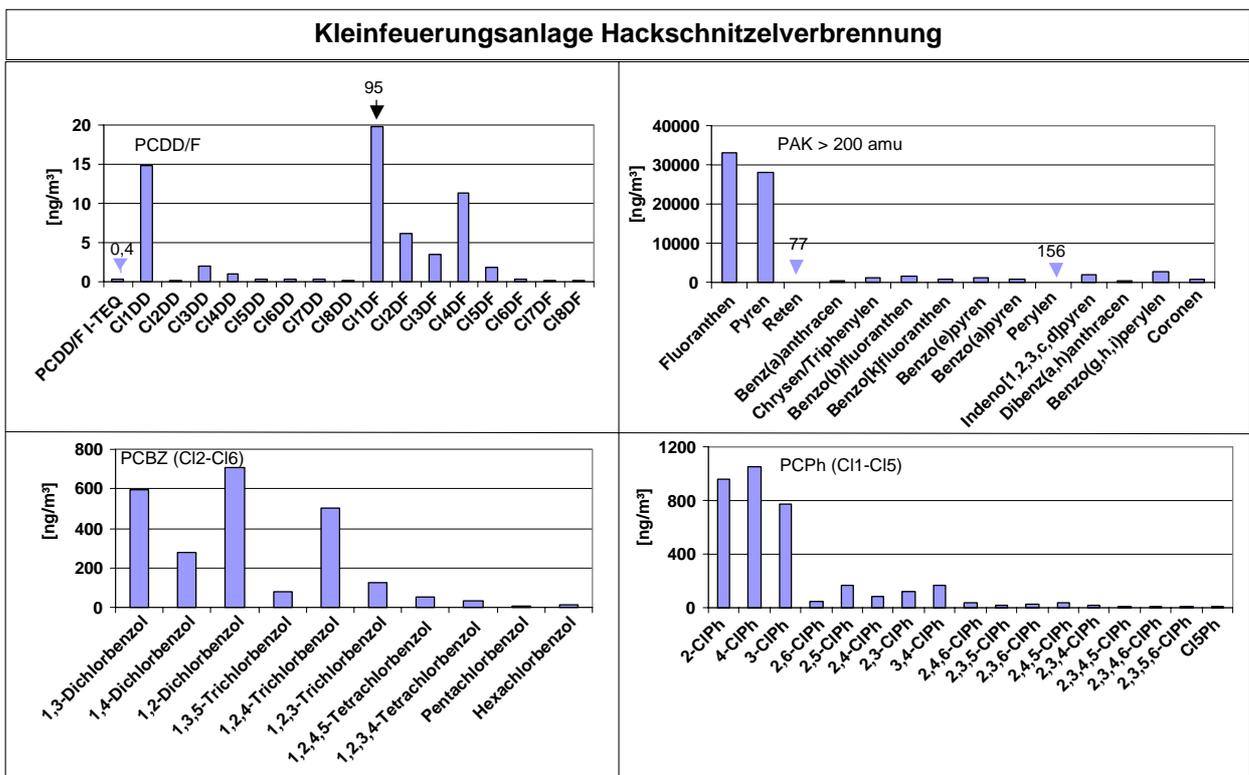


Abbildung 5-16: Schadstoffbildungsmuster der PCDD/F, PAK > 200 amu, PCBz und PCPh während normaler Verbrennungsbedingungen bei der Hackschnitzelverbrennung an der Kleinf Feuerungsanlage

Der Vergleich der Schadstoffmuster der Verbrennung von Fichtenholzhackschnitzeln in der Kleinf Feuerungsanlage (siehe Abbildung 5-16), der Pilotverbrennungsanlage (Abbildung 5-13) und der Chargenrostversuchsanlage (siehe Abbildung 5-15) ist zu berücksichtigen, dass es sich bei der Kleinf Feuerungsanlage durch den chargenweisen Betrieb zu Zeiten der Brennstoffzufuhr um typische instationäre Verbrennungsbedingungen handelt, die auch innerhalb des Probenahmeintervalls stattgefunden haben. Der Vergleich der Homologensummen der PCDD/F ergibt sowohl für die PCDD als auch für die PCDF der Pilotverbrennungsanlage (Abbildung 5-13) und der Chargenrostversuchsanlage eine Dominanz der höher chlorierten (Cl6-Cl8) Homologen. Die Muster der PCDF Homologensummen der Pilotverbrennungs- und Chargenrostversuchsanlage unterscheiden sich von denen der Hausmüllverbrennungsanlagen. Während bei den Mustern aus der Hausmüllverbrennung bei den PCDD die hepta und okta chlorierten Homologen das Muster bestimmen, sind die entsprechenden Muster an der Pilotverbrennungs- und Chargenrostversuchsanlage zu den hexa und hepta chlorierten Homologen hin verschoben. Die Homologensummen der PCDF der Pilotverbrennungs- und Chargenrostversuchsanlage zeigen, im Gegensatz zu den entsprechenden Muster

bei der Hausmüllverbrennung eine deutliche Dominanz der okta chlorierten PCDF. Die Verteilung der PCDD/F Homologensummen der Kleinfeuerungsanlage ergeben im Gegensatz zu den anderen beiden Holzverbrennungsanlagen ein ganz anderes Bild. Hier ist eine signifikante Dominanz der niedrig chlorierten PCDD und PCDF, insbesondere der monochlorierten PCDD/F zu beobachten (Abbildung 5-16). Die Verschiebung der PCDD/F Homologensummen zu den niedrig chlorierten hin, ist ein Effekt der bereits von Blumenstock bei der Holzverbrennung an einer Pilotverbrennungsanlage während instationärer Verbrennungsbedingungen gemacht wurde [18]. Die Verteilung der PAK > 200 amu der Kleinfeuerungsanlage ähnelt, wenn auch in um Größenordnungen höheren Konzentrationen dem Muster der Hausmüllverbrennungsanlage 1. Hausmüllverbrennungsanlage 1 war, wie bereits erläutert, noch deutlich durch instationäre Verbrennungsbedingungen beeinflusst. Bei diesen PAK Mustern ist im Gegensatz zu den PAK Mustern der Hausmüllverbrennungsanlagen 2 und 3 und auch der Pilot- und Chargenrostversuchsanlage kein signifikanter Coronen Peak vorhanden. Während bei den drei Hausmüllverbrennungsanlagen die PCBz Isomerenmustern eine deutliche Signifikanz des 1,2,4-Trichlorbenzol zeigen, werden die Muster bei allen drei Anlagen zur Holzverbrennung ganz eindeutig durch die dichlorierten Benzole bestimmt. Das PCPh Isomerenmuster der Pilotverbrennungsanlage und der Chargenrostversuchsanlage ähneln neben Cl5 Ph mit einer Dominanz von 2,4,6- und 2,3,4,6-ClPh dem Muster der Hausmüllverbrennungsanlagen 2 und 3. Das PCPh Muster der instationär arbeitenden Kleinfeuerungsanlage weist ein deutliches Überwiegen der monochlorierten Phenole auf. Bei instationären Betriebsbedingungen und Anfahrvorgängen an den Hausmüllverbrennungsanlagen wurde ebenfalls ein verstärktes Auftreten der nieder halogenierten Phenole festgestellt. An Hausmüllverbrennungsanlage 1 sind z.B., im Gegensatz zu den beiden anderen Hausmüllverbrennungsanlagen, 2-ClPh und 3-ClPh die in höchster Konzentration vertretenen Isomere.

5.2.3.1 Vergleich der Schadstoffmuster verschiedener Holzbrennstoffe an der Kleinfeuerungsanlage

Im folgenden Abschnitt wird der Einfluss verschiedener Holzbrennstoffe auf die chemische Signatur der organischen Spurenschadstoffe in den Rauchgasen beschrieben. Der Vergleich der Muster der PCDD/F Homologensummen der Verbrennung von Fichtenholz hackschnitzeln, Spanplatten und geschredderter Bahnschwellen in der

Kleinfeuerungsanlage ist in Abbildung 5-17 a-c wiedergegeben. Die Muster der Homologensummen der verschiedenen Brennstoffe unterscheiden sich nur wenig voneinander. Bei allen drei Brennstoffen findet man hauptsächlich nieder halogenierte Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane, wobei jeweils die monochlorierten Homologengruppen überwiegen. Im Vergleich der drei Brennstoffe untereinander fällt auf, dass die Konzentrationen der PCDD/F für die Hackschnitzelverbrennung um ca. den Faktor 2 höher liegen als für Spanplatte und Bahnschwelle als Brennstoff. Die Verschiebung der Homologensummen bei instationär arbeitender Verbrennung hin zu den niedriger chlorierten Homologen beschränkt sich nicht nur auf die Holzverbrennung, sondern ist auch bei der Verbrennung an der Hausmüllverbrennungsanlage 1, wenn auch weniger stark ausgeprägt, zu beobachten. Während instationärer Verbrennungsbedingungen wurde von Blumenstock bei der Holzverbrennung an einer Pilotverbrennungsanlage erhöhte Konzentrationen der unchlorierten Grundgerüste der PCDD und PCDF detektiert [18]. Für die Bildung der niedrig chlorierten PCDD/F ist der vermutlich relevantere Bildungsweg eine Chlorierung des unchlorierten Grundgerüsts, wohingegen für die höher chlorierten PCDD Kondensationsreaktionen (z.B. der PCPh) und für die PCDF Ringschlussreaktionen (z.B. der polychlorierten Biphenyle) und Dechlorierungsreaktionen von höher chlorierten Homologen der PCDD/F wichtig sind. Die Summenkonzentration der PCDD und PCDF während der Verbrennung von Holz, die hauptsächlich durch die monochlorierten PCDD und PCDF getragen wird, ist im Gegensatz zur Hausmüllverbrennung um den Faktor 4-5 niedriger. Die Summenkonzentration der PCDD/F als I-TEQ, zu der hauptsächlich die höher chlorierten PCDD und PCDF einen Beitrag leisten, ist bei der Holzverbrennung um ca. den Faktor 10 niedriger als bei der Hausmüllverbrennung.

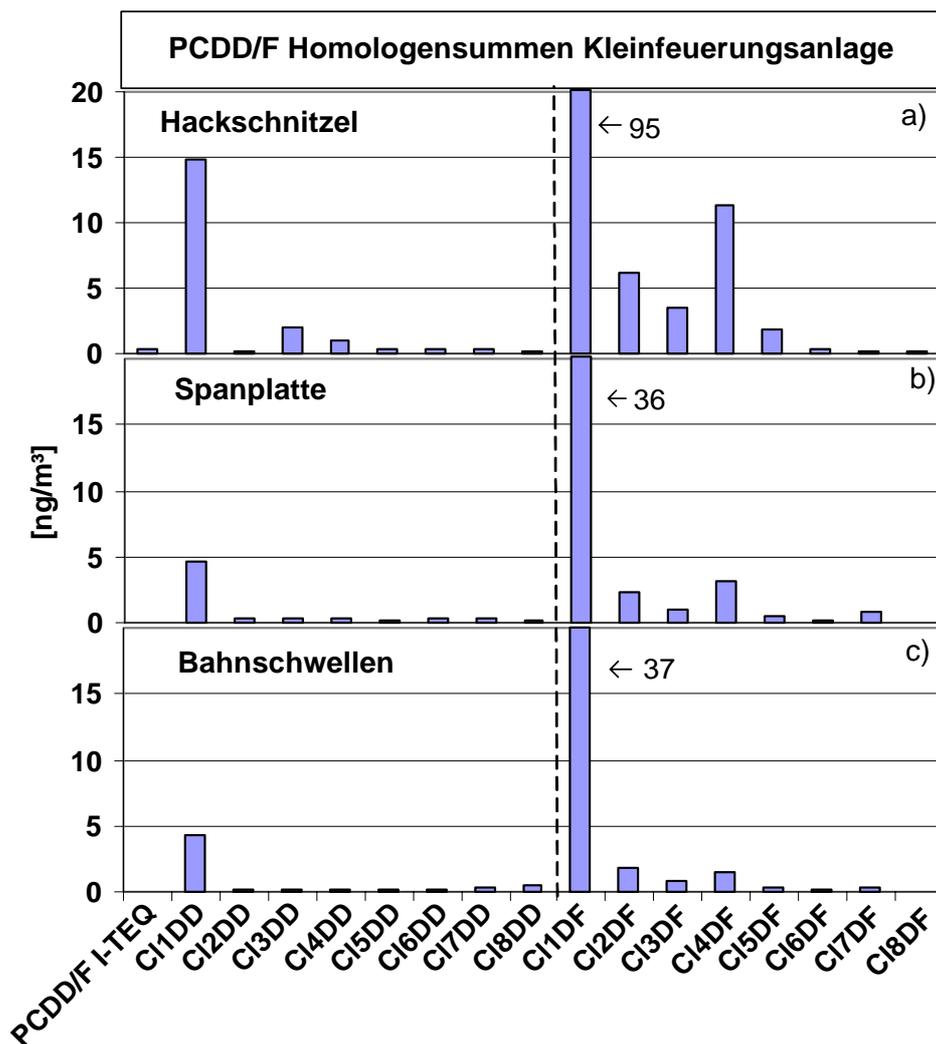


Abbildung 5-17 a-c: PCDD/F Homologensummen verschiedener Holz brennstoffe an der Kleinf Feuerungsanlage

Im Gegensatz zur Hausmüllverbrennung entstehen bei der Holzverbrennung als „Hauptprodukt“ PAK. Da auch diese Verbindungen ein hohes toxisches Potenzial besitzen und bei der Verbrennung von Holz und Holzabfällen somit zu den für ein Monitoring wichtigste Verbindungen zählen, werden in Abbildung 5-18 die Verteilung der PAK in den verschiedenen Holz brennstoffen einander gegenüber gestellt. Man erkennt, dass sich bei allen drei Holzarten ähnliche Muster in der Verteilung der einzelnen PAK zeigen. Bei allen drei Brennstoffen übertreffen die Konzentrationen der niederkernigen PAK mit einer Molekülmasse bis 202 amu die der schwereren PAK mit einer Molekülmasse > 202 amu. Die PAK Konzentrationen des Rohgases der Hackschnitzel- und Bahnschwellenverbrennung liegen in ähnlichen Größenordnungen, wohingegen die Rohgasbelastung der Verbrennung von Spanplatten mit PAK deutlich geringer ausfällt. Die Verteilung der PAK während der Verbrennung der verschiedenen Holz brennstoffe

innerhalb dieser Anlage unterscheidet sich nicht grundsätzlich, im Gegensatz zu gleichem Holzbrennstoff an verschiedenen Verbrennungsanlagen (vergleiche Abbildung 5-13, Abbildung 5-15 und Abbildung 5-16). Sowohl die Konzentrationen als auch die gemessenen Muster der PAK hängen nicht nur vom Brennstoff ab, sondern werden wie auch die PCDD/F von den Verbrennungsbedingungen bzw. dem Typ der Verbrennungsanlage beeinflusst.

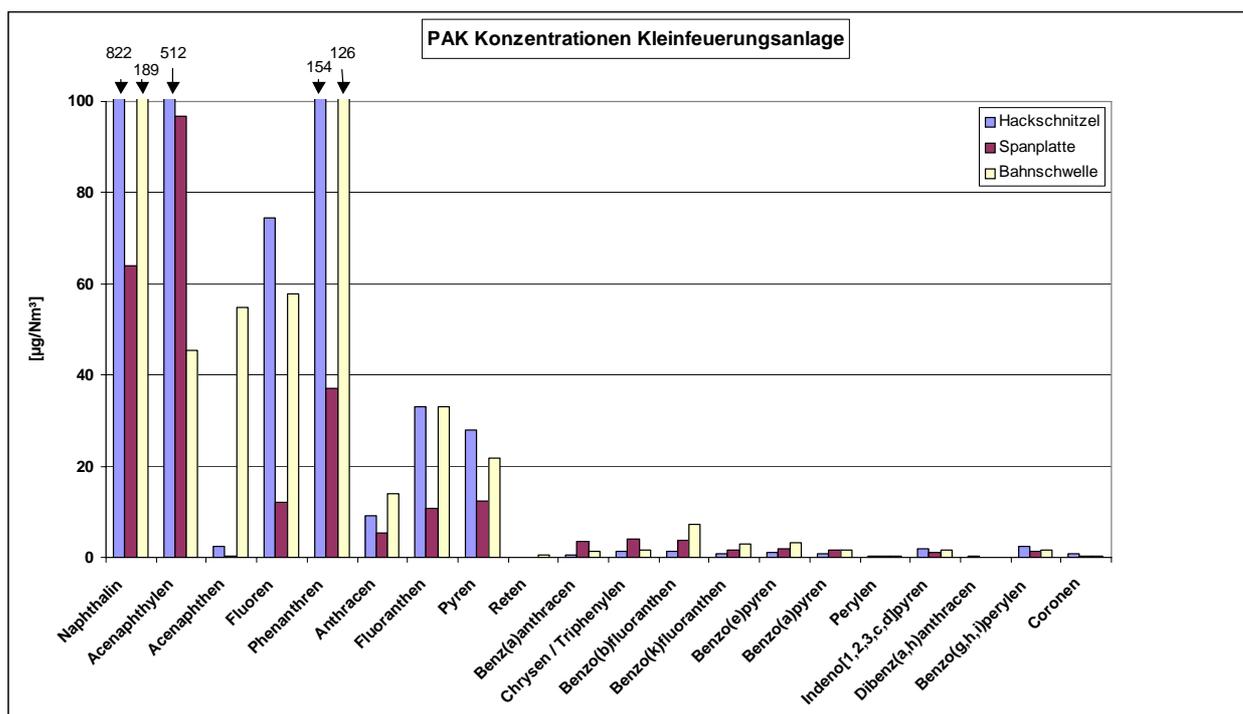


Abbildung 5-18: Absolute PAK Konzentrationen verschiedener Holzbrennstoffe an der Kleinf Feuerungsanlage

Neben den PAK als „Hauptprodukt“ der Holzverbrennung ist das Chlorangebot in diesem Brennstoff jedoch noch ausreichend zur Bildung von Chloraromaten. Im Gegensatz zur Hausmüllverbrennung entstehen bei der Holzverbrennung überwiegend die niedriger chlorierten PCBz (Abbildung 5-19) und PCPh (Abbildung 5-20). Bei den PCBz ist das überwiegend gebildete Isomer Monochlorbenzol. Die einzelnen Brennstoffsorten unterscheiden sich bezüglich der gebildeten PCBz Muster nicht wesentlich voneinander. Auffallend ist jedoch, dass die Konzentrationen von Monochlorbenzol und Hexachlorbenzol bei der Verbrennung von Spanplatte signifikant erhöht sind gegenüber den anderen PCBz Isomeren und gegenüber den entsprechenden Konzentrationen der Verbrennung von Holzhackschnitzeln und Bahnschwellen.

Das PCPh Muster wird wie auch das PCBz Muster ganz von den niedriger chlorierten PCPh bestimmt. Für weiterführende Chlorierungsreaktionen scheint das Chlorangebot allgemein im Brennstoff Holz zu gering zu sein.

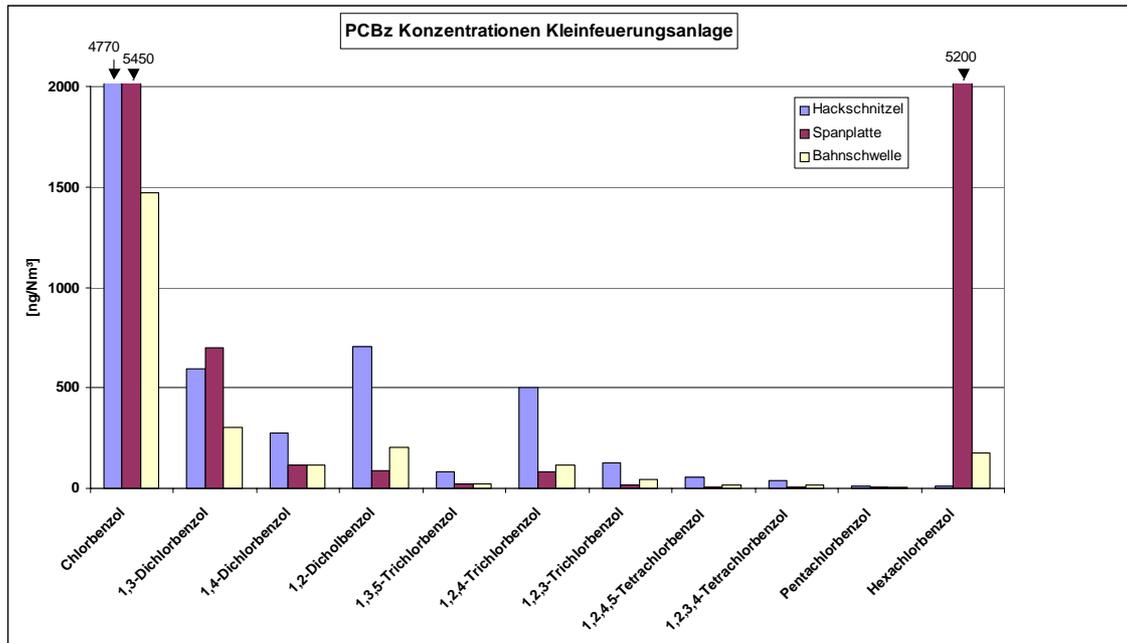


Abbildung 5-19: Absolute PCBz Konzentrationen verschiedener Holzbrennstoffe an der Kleinfeuerungsanlage

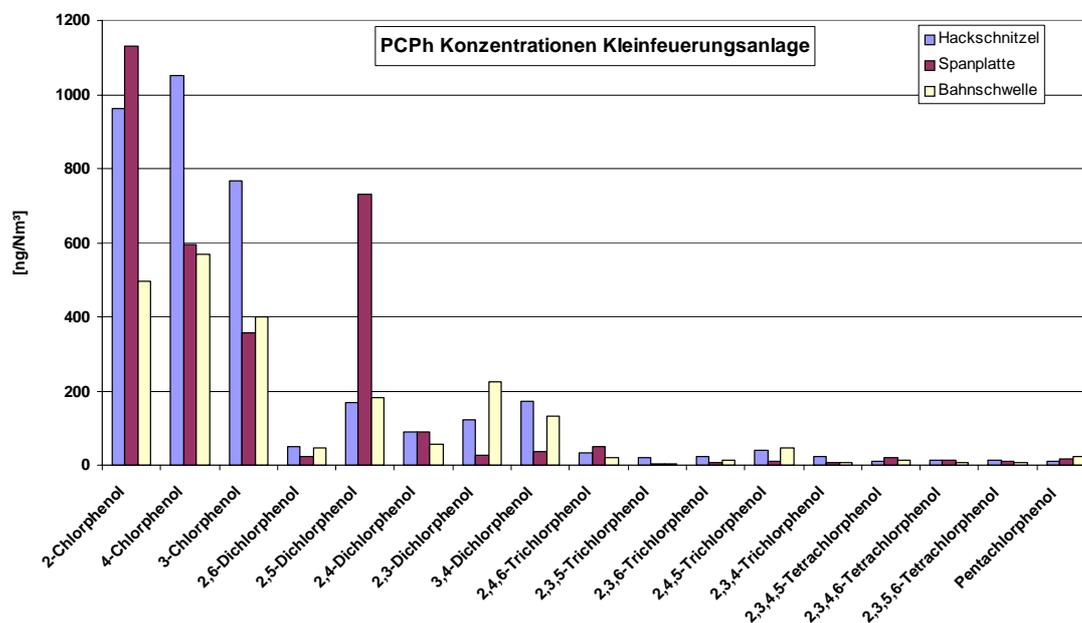


Abbildung 5-20: Absolute PCPh Konzentrationen verschiedener Holz Brennstoffe an der Kleinf Feuerungsanlage

5.2.3.2 Zusammenfassung

Die Emissionen von Holzverbrennungsanlagen können durch die darin enthaltenen PAK charakterisiert werden, da alle anderen in dieser Arbeit untersuchten umweltchemisch und ökotoxikologisch relevanten Fremdstoffe (z.B. PCDD/F) in deutlich geringerer Konzentration (Faktor 10-100) in den Emissionen gemessen wurden. Somit stellen die PAK die ökochemisch wichtigste Substanzklasse bei der Holzverbrennung dar, welche z.B. sehr gut mit REMPI-TOFMS on-line gemessen werden können. Der Vergleich aller Schadstoffmuster der Holzverbrennungsanlagen ergibt, dass bei allen drei Holzverbrennungsanlagen die PCBz Muster im Gegensatz zu den Hausmüllverbrennungsanlagen deutlich zu den niedriger chlorierten Homologen hin verschoben sind. Für die PAK und PCPh Muster weisen die Pilotverbrennungsanlage und die Chargerostversuchsanlage signifikante Ähnlichkeiten zu den Mustern der Hausmüllverbrennungsanlagen 2 und 3 auf. Die PAK und PCPh Muster der instationär arbeitenden Kleinf Feuerungsanlage wiederum ähneln den entsprechenden Mustern der Hausmüllverbrennungsanlage 1. Offensichtlich ist der Einfluss von Betriebsbedingungen, wie Temperatur der Verbrennung und Verbrennungsführung insgesamt, auf die

Muster der PAK und PCPh ein weit größerer als die Art des eingesetzten Brennstoffes. Auf das Bildungsmuster der PCBz wiederum scheinen die Betriebsbedingungen einen geringeren Einfluss zu nehmen als die Art des eingesetzten Brennstoffes. Somit können die „fingerprints“ der einzelnen Schadstoffe wichtige Hinweise wie z.B. aus den PCBz Mustern Rückschlüsse auf den eingesetzten Brennstoff und PAK und PCPh auf die bei der Verbrennung vorherrschenden Betriebsbedingungen geben.

5.3 Untersuchungen zum PCDD/F-Bildungsmechanismus während und nach Phasen instationärer Verbrennungsbedingungen

In diesem Kapitel werden die Änderungen der PCDD/F Isomerenverteilung im Rohgas während transienter Verbrennungsbedingungen diskutiert. Das Verhalten wird im Detail exemplarisch für alle anderen Homologengruppen an den tetra-chlorierten Dibenzo-p-dioxinen erläutert. Zusätzlich zu den Gasproben wurde an Hausmüllverbrennungsanlage 3, simultan zu den Gasproben Elektrofilterasche und Kesselasche beprobt, um einen Eindruck darüber zu gewinnen, inwieweit die unterschiedlichen Matrices sich in ihrem Verhalten voneinander unterscheiden. Sowohl für die Elektrofilterasche, die Kesselasche als auch für die korrespondierende Gasprobe wurden im Vergleich zu normalen Betriebsbedingungen nahezu identische Änderungen im Muster der tetra-chlorierten Dibenzo-p-dioxine während gestörter Verbrennungsbedingungen gefunden.

5.3.1 Vergleich der PCDD/F Isomerenmuster während „normaler“ und instationärer Verbrennungsbedingungen

Instationäre Verbrennungsbedingungen haben, wie schon in Kapitel 4.2 und Kapitel 4.3 (Anfahrvorgang und CO-Experimente) gezeigt, einen erheblichen Einfluss auf den Bildungsmechanismus und die Homologenmuster der untersuchten Substanzklassen. Es konnten sowohl für die CO-Experimente dieser Arbeit, sowie aus den Daten vorangegangener Arbeiten und den Anfahrvorgängen gleichartige Verschiebungen, zu Gunsten bestimmter Isomere, in den PCDD/F-Isomerenmustern bei instationären Verbrennungsbedingungen festgestellt werden.

Exemplarisch sind in Abbildung 5-21 und Abbildung 5-22 jeweils für die Homologen-
gruppen der vier- bis siebenfach chlorierten PCDD und PCDF die jeweiligen

Isomerenmuster während normaler Betriebsbedingungen und während der ersten Müllaufgabe beim Anfahrvorgang einander gegenübergestellt.

Auffallend ist bei den tetra-CDD während der ersten Müllaufgabe die gegenüber den anderen Isomeren stark erhöhte Konzentration von 1,3,6,8-tetra CDD, ebenso bei den penta- und hexa-chlorierten PCDD sind die in 1,3,6,8- Position chlorierten Isomere gegenüber dem Normalbetrieb auffällig erhöht. Bei den tetra- und penta chlorierten Furanen kann keine solch signifikante Änderung im Isomerenmuster während instationärer Verbrennungsbedingungen festgestellt werden. Der Vergleich eventueller Musteränderungen der Furane wird vor allen Dingen wegen der vielfachen Koelutionen einzelner Isomere erheblich erschwert bzw. teilweise durch die Überlagerungen verdeckt. Zur genaueren Musteranalyse müssten sämtliche Proben zur Dioxinanalytik mit zwei gaschromatographischen Trennsäulen unterschiedlicher Trenneigenschaften gemessen werden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte die doppelte Analytik der Dioxine jedoch nur für einen geringen Teil der Proben durchgeführt werden.

Für die hexa-chlorierten Furane scheinen die in 1,3,7 Position chlorierten Isomere verstärkt unter instationären Verbrennungsbedingungen gebildet zu werden. Untersuchungen von Blumenstock [18], dass insbesondere 1,9 substituierte hexa-CDF während instationären Verbrennungsbedingungen gebildet werden, konnten in dieser Arbeit nicht nachvollzogen werden.

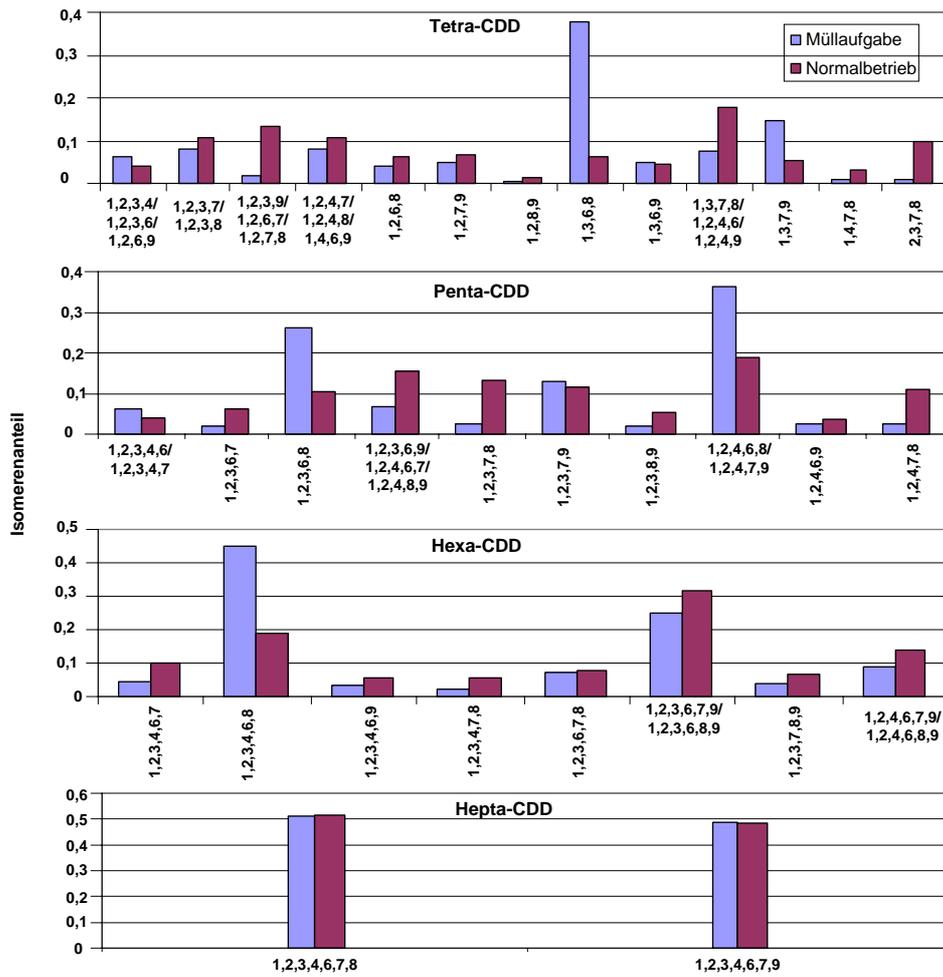


Abbildung 5-21: PCDD-Isomeranteil nach dem Anfahrvorgang (erste Abfallaufgabe) und während normaler Verbrennungsbedingungen

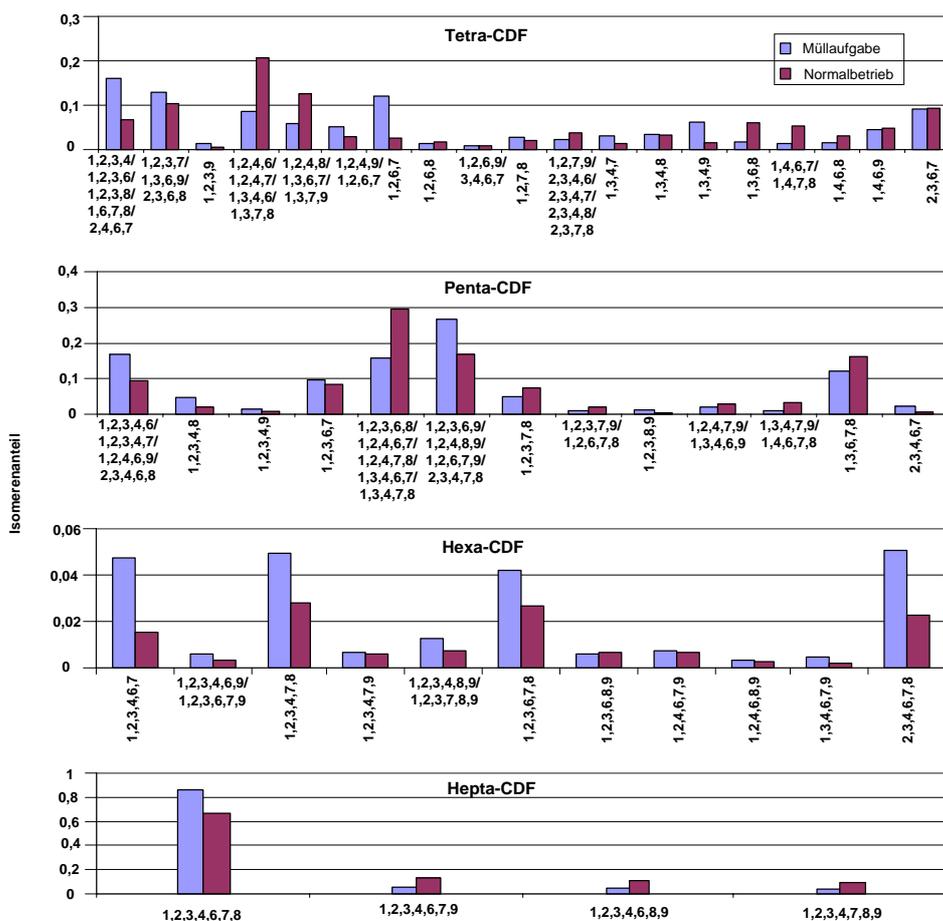


Abbildung 5-22: PCDF-Isomerenanteil nach dem Anfahrvorgang (erste Abfallaufgabe) und während normaler Verbrennungsbedingungen

Um den Einfluss der unterschiedlichen Betriebsbedingungen auf das Isomerenmuster von der Gesamtheit der Datensätze statistisch auszuwerten, wurde von insgesamt 48 Datensätzen von 3 Hausmüllverbrennungsanlagen und einer Sondermüllverbrennungsanlage (SMVA) mit 42 Kongeneren der PCDD/F eine Hauptkomponentenanalyse durchgeführt. Da nur für einen Teil der Daten dieser Arbeit die Einzelisomere der PCDD/F ausgewertet werden konnten, wurden um die Aussagefähigkeit der Analyse zu erhöhen, noch die Daten von zwei Anlagen aus vorhergehenden Arbeiten [18] mit in die Rechnung einbezogen. Für die statistische Betrachtung dieser Arbeit wurden koelueierende Kongenere von der Betrachtung ausgeschlossen, da eine Auswertung mit koelueierenden Kongeneren die Aussagekraft der Analyse bezüglich möglicher Bildungsmechanismen stark beeinträchtigen kann. Der *loading plot* (Abbildung 5-23) dieses Datensatzes zeigt für die PCDD/F-Kongenere einen sichelförmigen Cluster mit geringen Abstufungen entlang der ersten Hauptkomponente. Die zweite Hauptkomponente trennt stufenweise die Kongenere der PCDD/F nach dem Chlorierungsgrad.

Durch die erste Hauptkomponente auffällig von den anderen Kongeneren abgetrennt ist das 2,3,7,8-Tetra-Dibenzodioxin. Eine mögliche Ursache mag sein, dass dieses sterisch sehr stabile Molekül weit weniger durch die Betriebsbedingungen beeinflusste Folgereaktionen wie Chlorierungs- und Dechlorierungsreaktionen eingeht, als die anderen Kongenere und daher im *loading plot* dieses Datensatzes gegenüber den anderen Kongeneren eine Sonderstellung einnimmt. Ansonsten leistet die erste Hauptkomponente einen Beitrag zur Auftrennung der Chlorierungsgrade.

Betrachtet man nun den entsprechenden *score plot* (Abbildung 5-24) dieses Datensatzes erkennt man eine ganz klare Trennung der Proben aus instationären Verbrennungsbedingungen von denen unter Normalbetrieb durch die erste Hauptkomponente. Die Proben instationärer Verbrennungsbedingungen der unterschiedlichen Hausmüllverbrennungsanlagen werden dabei nicht signifikant voneinander getrennt. Die schon bei der Betrachtung der Einzelisomerenmuster gemachte Beobachtung, veränderter Isomerenmuster während instationärer Verbrennungsbedingungen, kann durch die Hauptkomponentenanalyse bestätigt werden. Der Einfluss der Verbrennungsanlage auf das Isomerenmuster scheint dabei weniger wichtig zu sein als die Verbrennungsbedingungen.

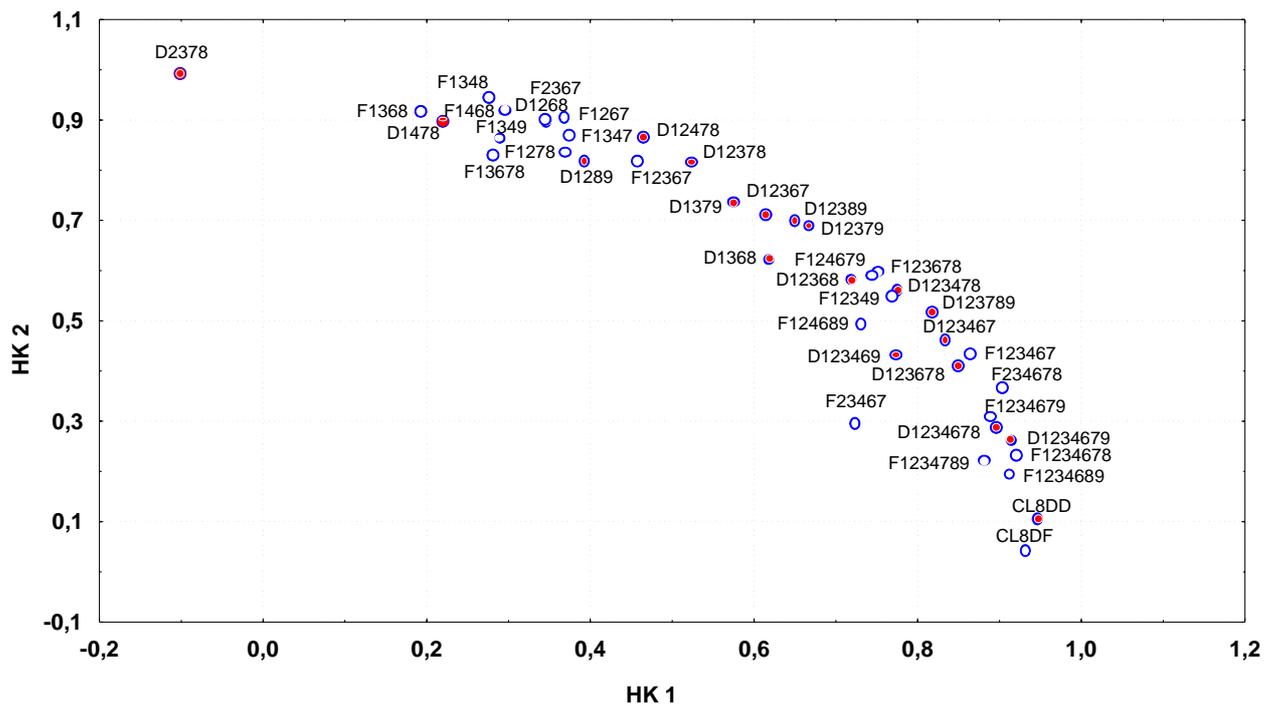


Abbildung 5-23: : *Loading plot* für 42 Isomere der PCDD/F des Datensatzes aller Anlagen (erklärte Varianz der Hauptkomponenten HK 1: 18%, HK 2: 18%, n=48)

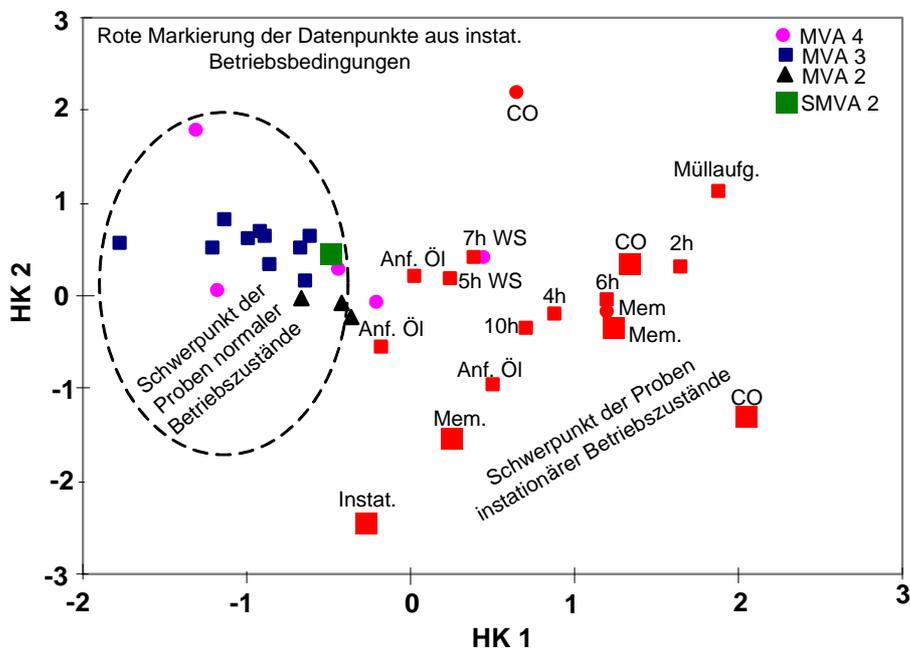


Abbildung 5-24: *Score plot* für 42 Isomere der PCDD/F des Datensatzes aller Anlagen (erklärte Varianz der Hauptkomponenten HK 1: 18%, HK 2: 18%, n=48)

5.3.2 Tetra-CDD-Isomerenmuster während transienter Verbrennungsbedingungen

Im Folgenden werden die Änderungen der Isomerenmuster während instationärer Verbrennungsbedingungen am Beispiel der Tetra-CDD detaillierter gezeigt.

Der Vergleich der Cl4DD Isomerenmuster verschiedener Verbrennungsanlagen (Hausmüllverbrennungsanlage 1 und 3 und der Kleinf Feuerungsanlage zur Holzverbrennung) während instationärer Verbrennungsbedingungen weist in allen Fällen eine Dominanz der 1,3,6,8- und 1,3,7,9-Cl4DD auf, während bei stationären Verbrennungsbedingungen andere Isomere das Muster bestimmten.

5.3.2.1 Allgemeines

Seit Olie et al. [2] die Präsenz von PCDD/F in Flugaschen und Rohgas von Anlagen der thermischen Abfallverwertung beschrieben hatte, wurden auch die Isomerenmuster der PCDD/F (Cl1-Cl8) von verschiedenen Autoren untersucht [193], [28], [186], [30], [194], [181], [187]. Swerev et al. fand signifikant unterschiedliche Isomerenmuster von an zwei aufeinanderfolgenden Tagen an der gleichen Abfallverbrennungsanlage genommenen Gasproben, exemplarisch dargestellt für die tetra-chlorierten Dibenzo-p-Dioxine. Die beobachteten Unterschiede fanden sich ebenfalls in den zu den Gasproben korrespondierenden Flugaschen wieder [181]. Von anderen Autoren wird von grundsätzlich unterschiedlichen PCDF Mustern verschiedener Wirbelschichtanlagen berichtet [30]. Die Ergebnisse solcher Untersuchungen legen das Vorhandensein unterschiedlicher Bildungsmechanismen nahe. Sowohl unterschiedliche Anlagentypen als auch unterschiedliche Betriebsbedingungen innerhalb der gleichen Anlage, bedingen vermutlich verschiedene Schadstoffbildungsmechanismen, die sich in unterschiedlichen PCDD/F Isomerenmustern ausdrücken können.

Erhöhte PCDD/F-Bildungsniveaus wurden während und nach zeitlich begrenzten instationären Verbrennungsbedingungen an Hausmüllverbrennungsanlagen, Sondermüllverbrennungsanlagen sowie während der Holzverbrennung im Rohgas gefunden [12], [11], [124], [177]. In vielen Fällen konnten Memory-Effekte beobachtet werden. Ebenso konnten Anfahrvorgänge als besondere Quelle der PCDD/F-Bildung in modernen Anlagen der thermischen Abfallverwertung identifiziert werden [20], [21],

[178], [23]. Während und nach instationären Verbrennungsbedingungen wurden von Zimmermann et al. signifikante Änderungen im Homologenprofil der PCDD/F festgestellt und diskutiert [11]. Wikström et al. konnte die Hypothese der kohlenstoffhaltigen Ablagerungen an den Kesselwänden, als Ursache der Memory-Effekte von Zimmermann et al., im Laborversuch bestätigen [76].

Obwohl in diesem Zusammenhang vorherrschende PCDD/F-Bildungsmechanismen vorgeschlagen wurden, sind kaum detaillierte Studien über PCDD/F Isomeren „fingerprints“ bekannt.

Eine Vielzahl der Arbeiten beschäftigt sich jedoch mit der PCDD/F-Isomerenverteilung bei der Diskussion um mögliche Bildungswege oder Entstehungsquellen [183], [181], [195], [196], [186], [197], [198]. Einige dieser Autoren stellen das Isomerenmuster der tetrachlorierten Dibenzop-Dioxine detailliert dar [183], [181]. Die Ergebnisse verschiedener Autoren aus Laborexperimenten zur Isomerenverteilung der tetra-CDD, gebildet aus chlorierten Phenolen in einer Gasphasenreaktion oder pyrolytisch sind weitestgehend konsistent. 1,3,6,8-tetra-CDD und 1,3,7,9-tetra-CDD wurden als Hauptprodukte bei der Bildung aus 2,4,6-Trichlorphenol (und 2,3,4,6-Tetrachlorphenol) und 1,3,7,8-tetra-CDD aus 2,3,4-Trichlorphenol (und 2,3,4,5-Tetrachlorphenol) gefunden [181]. Zoller et al. fand 1,2,6,9-, 1,2,6,7- und 1,2,8,9-tetra-CDD bevorzugt gebildet bei der Pyrolyse einer 2,3,4- und 2,3,6-Trichlorphenol Mischung [182]. Obwohl 1,3,6,8-, 1,3,7,9- und 1,3,7,8-tetra-CDD in der Literatur übereinstimmend als die in Rückständen der thermischen Abfallbehandlung am stärksten vertretenen Tetra-Isomere beschrieben werden [183], [181], [198], kann man bei der PCDD Bildung nicht ausschließlich von der direkten Bildung aus Chlorphenolen ausgehen. Laborexperimente mit unter Katalyse verlaufender langsamer Verbrennung von Kohlenstoff [195], [196], [186], [194] und unter Mitwirkung von Flugasche pyrolysiertes Pentachlorphenol ergaben Muster ähnlich denen wie sie mit Modellrechnungen erhalten wurden. Diese Modelle, die mit thermodynamischen Stabilitäten und Reaktivitäten rechnen [183], basieren auf der Annahme eines Dechlorierungsmechanismus („IIG model“) [197] oder die einfach mit thermodynamischen Stabilitäten rechnen [187], ergeben ähnliche tetra-CDD Isomerenmuster, die ebenfalls den Mustern die in dieser Arbeit unter stationären Betriebsbedingungen erhalten wurden ähnlich sind. Allen diesen Mustern ist eine Dominanz der 1,3,6,8-, 1,3,7,9- und 1,3,7,8-tetra-CDD gemein, begleitet von einer Vielzahl anderer tetra-CDD Isomere. Von Unsworth et al. wird berichtet, dass diese drei tetra-CDD Isomere die am häufigsten vorkommenden Isomere in Flugasche aus

Verbrennungsanlagen seien und die größte thermodynamische Stabilität bei Temperaturen $< 1000\text{K}$ aufweisen [187]. Als viert häufigst vorkommendes Isomer wird von diesem Autor das 2,3,7,8-tetra-CDD, welches die viert größte thermodynamische Stabilität unter 500K aufweise, benannt. Ein Vergleich verschiedener semiempirischer quantenchemischer Rechenmodelle (**MNDO** (**M**odified **N**eglect of **D**iatomic **O**verlap), **AM1** (**A**ustin **M**odel **1**) und **PM3** (**P**arametric **M**odel **3**)) zur Berechnung thermodynamischer Daten für alle tetrachlorierten Dibenzo-p-Dioxine mit denen aus thermodynamischen Inkrement Rechnungen und Isomerenmustern aus Verbrennungsprozessen, wird von Zimmermann et al. gegeben [199]. In Abbildung 5-25 a-d sind beispielhaft die Muster der tetra-CDD Isomeren der Gasphasenreaktion von 2,4,6-Trichlorphenol (a), kupferkatalysierter Verbrennung von Kohlenstoff (b), flugaschekatalysierte Pyrolyse von Pentachlorphenol (c) und das entsprechende Isomerenmuster berechnet aus semiempirischen quantenchemischen Berechnungen mit dem MOPAC/MNDO Model (d) dargestellt. Um eine bessere Vergleichbarkeit der unterschiedlichen Datensätze zu erhalten, stellen die sechs schraffierten Balken auf der linken Seite der Diagramme die Isomeren dar, die in allen betrachteten Diagrammen (sowohl aus der Literatur als auch in den Datensätzen die in dieser Arbeit erhalten wurden) als einzelne Isomere erhältlich waren. Die schwarz ausgefüllten Balken auf der rechten Seite der Diagramme stellen die Isomeren dar, die entweder in den Literaturdaten oder in den Datensätzen dieser Arbeit koeluiert mit anderen Isomeren vorlagen.

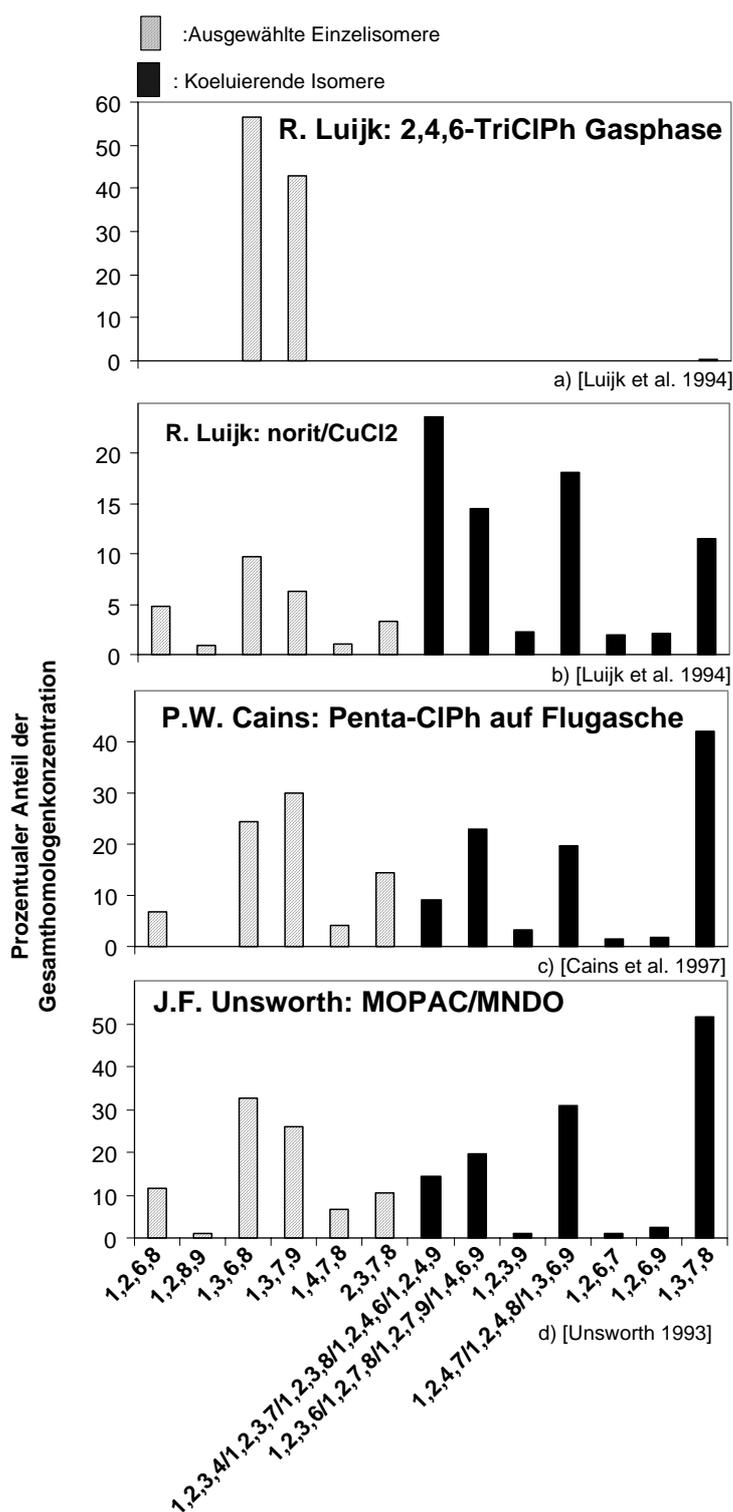


Abbildung 5-25 a-d: Tetra-CDD Isomerenmuster aus Precursor Experimenten, de-novo Experimenten und berechnet nach dem MOPAC/MNDO Modell

5.3.2.2 Tetra-CDD Isomerenmuster in der Gasphase während transientser Verbrennungsbedingungen

CO Spitzen und Anfahrprozesse führen zu erhöhten Konzentrationen der PCDD/F und anderer organischer Spurenschadstoffe im Rohgas. Während CO-Spitzen, Anfahrvorgängen und Memory-Phasen unterschieden sich die Homologenprofile der untersuchten Substanzklassen, das Verhältnis PCDF/PCDD und das Verhältnis PCDD/I-TEQ (als Maß für die sogenannte „reduzierte Toxizität“) stark von den entsprechenden Werten welche unter stationären Verbrennungsbedingungen gefunden wurden. Dieses Ergebnis legt die Vermutung nahe, dass es sich bei der PCDD/F-Bildung während und nach transienten Verbrennungsbedingungen um teilweise ganz andere Bildungsmechanismen handeln könnte.

In Abbildung 5-26 a-d sind die tetra-CDD Isomerenmuster verschiedener Gasproben von transienten Verbrennungsprozessen an unterschiedlichen Anlagen dargestellt. Abbildung 5-26 a zeigt das tetra-CDD Isomerenmuster eines CO-Experimentes an Hausmüllverbrennungsanlage 1, Abbildung 5-26 b-c die Muster zwei verschiedener Anfahrvorgänge (Kaltstart und Warmstart) an Hausmüllverbrennungsanlage 3 und in Abbildung 5-26 d ist das tetra-CDD Isomerenmuster der Holzverbrennung an der Kleinf Feuerungsanlage dargestellt. Vergleichend dazu stellt Abbildung 5-26 e-f die tetra-CDD Isomerenmuster während normaler Verbrennungsbedingungen an den Hausmüllverbrennungsanlagen 1 und 3 dar.

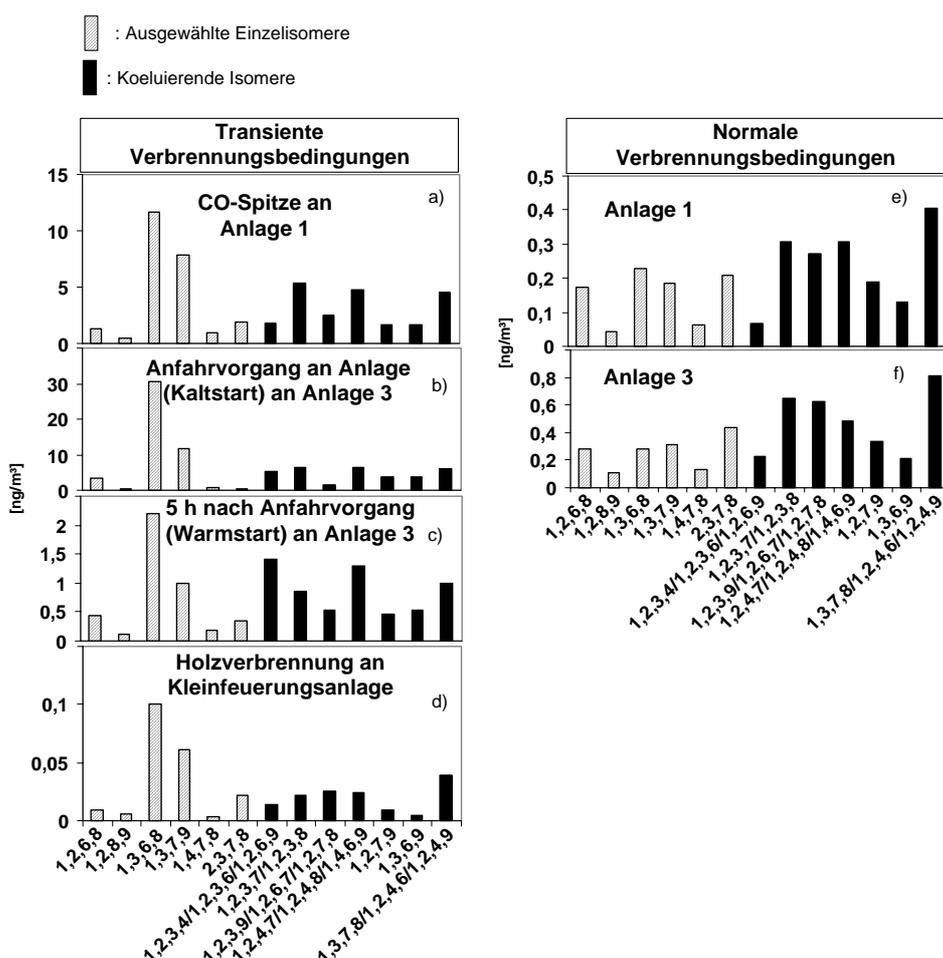


Abbildung 5-26 a-f: Tetra-CDD Isomerenmuster in der Gasphase eines CO-Experimentes (a), eines Anfahrvorgangs aus dem kalten Anlagenzustand (b), aus dem Anfahrvorgang nach Kurzzeitstillstand (c), aus der Holzverbrennung (d) und während stationären Verbrennungsbedingungen (e-f)

Sowohl für das CO-Experiment, die beiden Anfahrvorgänge, als auch für die Holzverbrennung an der chargenweise arbeitenden Kleinf Feuerungsanlage sind im Vergleich zu den Mustern während normaler Verbrennungsbedingungen signifikante Unterschiede festzustellen. Bei allen tetra-CDD Mustern die aus transienten Verbrennungsbedingungen erhalten wurden, sind das 1,3,6,8-tetra-CDD und etwas weniger stark ausgeprägt das 1,3,7,9-tetra-CDD gegenüber den anderen Isomeren dieses Chlorierungsgrades signifikant erhöht. Das aus den Proben transientser Verbrennungsbedingungen resultierende tetra-CDD-Isomerenmuster ist vergleichbar mit entsprechenden Mustern die aus Experimenten mit Vorläuferverbindungen, wie der Pyrolyse von 2,4,6- und 2,3,4,6-Chlorphenol, als „2,6 Muster“ von Ballschmiter bezeichnet, erhalten wurden [183], [181]. Im Vergleich dazu wurde während normaler Verbrennungsbedingungen an der Hausmüllverbrennungsanlage 1 und 3 (die Kleinf Feuerungsanlage arbeitet chargenweise

und daher generell instationär) ein Vorherrschen anderer, zum Teil in dieser Arbeit koeleuierender Isomere, festgestellt. Als die am stärksten während normaler Verbrennungsbedingungen vorherrschende Isomerengruppe wurde das Triplet 1,3,7,8/1,2,4,6/1,2,4,9-tetra-CDD detektiert. Aufgrund von Vergleichsmessungen mit einer zweiten GC Säule welche das 1,3,7,8-tetra CDD als Einzelsubstanz zu trennen vermag, kann davon ausgegangen werden, dass das 1,3,7,8-tetra-CDD den Hauptanteil an diesem Triplet trägt. Aus der Literatur [187] ist bekannt, dass das 1,3,7,8-tetra-CDD eines der am viert häufigst vertretenen Isomere dieser Homologengruppe ist. Das Muster ähnelt dem von Ballschmiter als „2,3 Muster“ [183], [181] beschriebenen und den tetra-CDD Mustern die aus de-novo Experimenten und der Bildung aus Pentachlorphenol durch Kondensation und Dechlorierung entstanden, gefunden wurden.

Offensichtlich scheint für den PCDD/F-Bildungsmechanismus während transienter Verbrennungsbedingungen die Art der Verbrennungsanlage und auch der eingesetzte Brennstoff eine weit weniger wichtige Rolle zu spielen als bisher angenommen. Vermutlich sind andere Einflussgrößen wie das vermehrte Auftreten von Produkten unvollständiger Verbrennung (PIC) zusammen mit weiteren Parametern wie niedrigerer Temperatur und verstärkter Rußbildung und damit möglicherweise einer ganz anderen katalytischen Aktivität, für den Wechsel zwischen verschiedenen PCDD/F-Bildungsmechanismen, von stationären Betriebsbedingungen zu transienten Verbrennungsbedingungen, verantwortlich.

5.3.2.3 Tetra-CDD Isomerenmuster in den Aschen während transienter Verbrennungsbedingungen

Im folgenden Abschnitt wird der Frage nachgegangen inwieweit sich die Ergebnisse hinsichtlich der Musterverschiebungen die in der Gasphase beobachtet wurden, auf die festen Reststoffe wie Elektrofilterasche und Kesselasche übertragen lassen. Die PCDD/F-Isomerenmuster der Elektrofilterasche und Kesselasche die simultan zu den Gasproben während bzw. nach dem Anfahrvorgang aus dem kalten Anlagenzustand an der Hausmüllverbrennungsanlage 3 genommen wurden, sind in Abbildung 5-27 a-b den entsprechenden Mustern während normaler Verbrennungsbedingungen (Abbildung 5-27 c-d) einander gegenübergestellt.

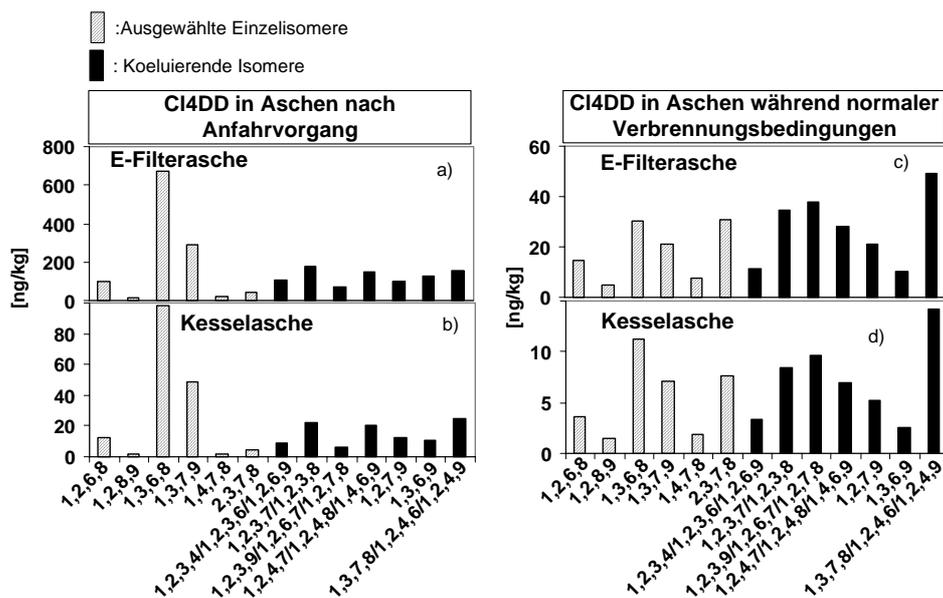


Abbildung 5-27 a-d: Tetra-CDD Isomerenmuster von Elektrofilterasche und Kesselasche nach dem Anfahrvorgang aus dem kalten Anlagenzustand im Vergleich zu den Isomerenmuster während stationärer Verbrennungsbedingungen

Sowohl in der Elektrofilterasche als auch in der Kesselasche sind nach transienten Verbrennungsbedingungen die Konzentrationen der gleichen tetra-CDD Isomere (1,3,6,8- und 1,3,7,9-tetra-CDD) wie in der zu den Aschen korrespondierenden Probe der Gasphase signifikant gegenüber den anderen Isomeren erhöht. Ebenso ist das Isomerenmuster der Aschen während normaler Betriebsbedingungen vergleichbar mit dem aus der Gasphase.

Die Bildungsmechanismen der PCDD/F während instationärer Verbrennungsbedingungen scheinen für die Gasphase und für die Feststoffe nach gleichen/ähnlichen Bedingungen abzulaufen.

5.3.2.4 Vergleich der PCDD/F und PIC Summenkonzentrationen während transientser Verbrennungsbedingungen

Aus der Literatur ist von Ballschmiter et al. bekannt, dass 2,4,6-Trichlorphenol und 2,3,4,6-Tetrachlorphenol um einen Faktor 10 und mehr die Gruppe der Trichlor- und Tetrachlorphenole in Rohgasproben der thermischen Abfallbehandlung dominieren [41]. Diese Aussage kann mit den Datensätzen aus dieser Arbeit bestätigt werden.

In Abbildung 5-28 a-l sind die Konzentrationsverläufe der PCDD/F, PCPh, PCBz und PAK während eines Anfahrvorgangs an Hausmüllverbrennungsanlage 3 und während eines CO-Experimentes an Hausmüllverbrennungsanlage 1 dargestellt.

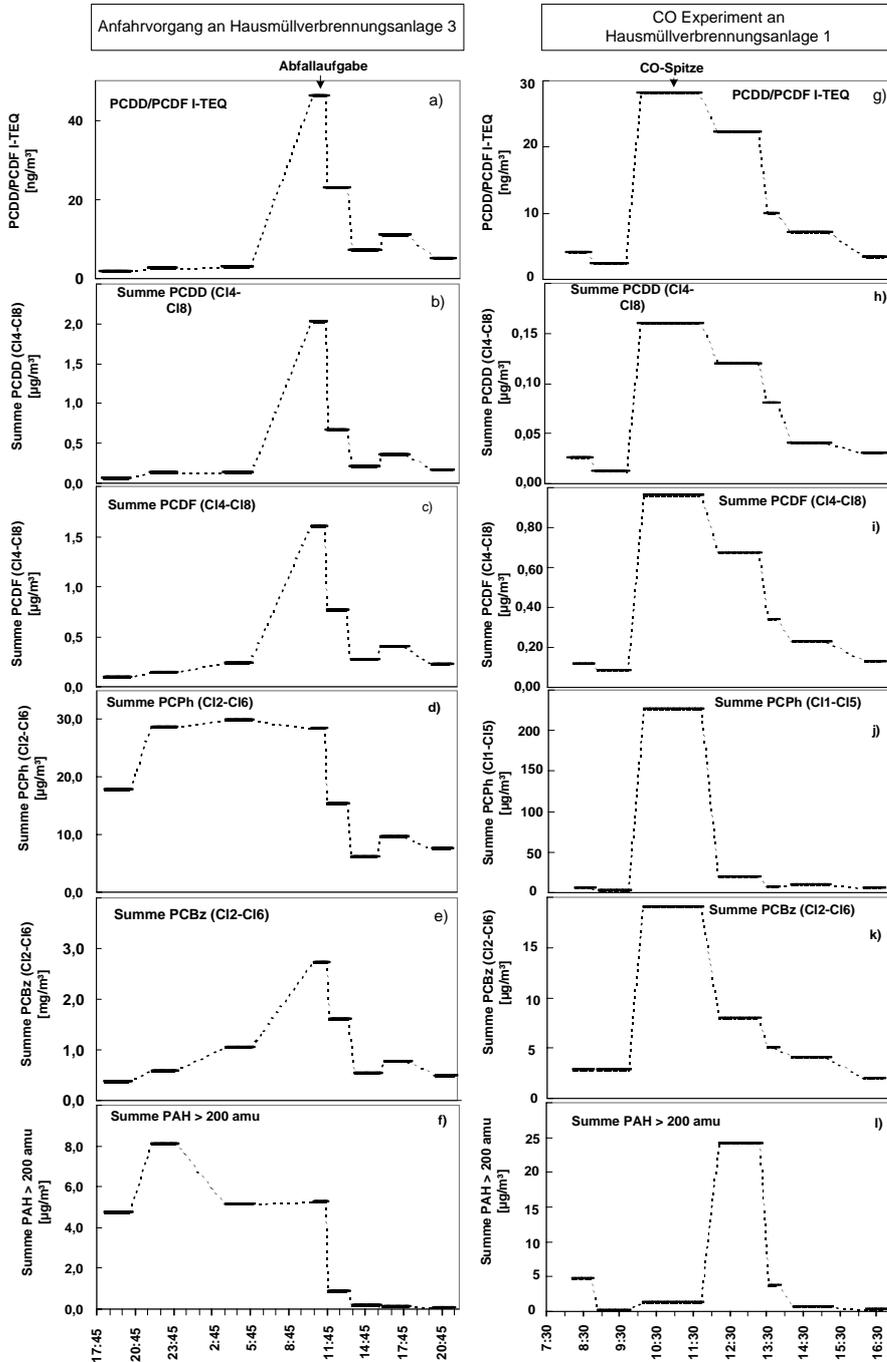


Abbildung 5-28a-h: Konzentrationsverläufe der PCDD/F, PCPh, PCBz und PAK während eines Anfahrvorgangs aus dem kalten Anlagenzustand und während eines CO-Experimentes

Vergleichende Betrachtung der Verläufe beider transienter Verbrennungsbedingungen zeigt, dass nur die Summenkonzentration der Chlorbenzole über den gesamten Prozess in guter Korrelation zu den Konzentrationen der PCDD/F steht. Aus der Literatur ist seit langem bekannt, dass die Chlorbenzole brauchbare Indikatoren zur PCDD/F-Bildung in der Gasphase darstellen [65], [148], [101]. Im Falle des CO-Experimentes zeigt der Verlauf der Summenkonzentration der PAK_{> 200} amu sehr deutlich den von Zimmermann et al. als Memory-Effekt beschriebenen zeitlich verzögerten Anstieg der PAK-Summenkonzentration nach gestörten Verbrennungsbedingungen [12].

Der Verlauf der Summenkonzentration der Chlorphenole zeigt während des gesamten Anfahrvorgangs keine Korrelation zu der Konzentration der PCDD/F. Betrachtet man jedoch die einzelnen Phasen des Anfahrvorgangs getrennt, ergibt sich für die zweite Phase ab der ersten Abfallaufgabe eine sehr gute Korrelation der Konzentration der PCPh zur Konzentration der PCDDD/F. Ähnliche Beobachtungen wurden von Gass et al. während eines Anfahrvorgangs an einer Anlage der thermischen Abfallbehandlung gemacht [148]. Die Hauptkomponentenanalyse in Kapitel 4.5.1 zeigt ebenfalls eine Auftrennung der Proben in die verschiedenen Phasen des Anfahrvorgangs, was auf unterschiedliche Bildungsmechanismen in diesen Phasen hindeutet. Unterschiede zwischen den verschiedenen transienten Verbrennungsbedingungen wie Anfahrvorgang und CO-Experiment stellten sich in der Persistenz des veränderten Isomerenmusters dar. Während das 1,3,6,8-tetra-CDD und das 1,3,7,9-tetra-CDD bei der CO-Spitze und nach dem Kurzzeitstillstand das Isomerenmuster für wenige Stunden nach dem Ereignis bestimmten, um dann wieder zum „normalen Muster“ zurückzukehren, blieb das veränderte Isomerenmuster nach dem Anfahrvorgang aus dem kalten Anlagenzustand über einen erheblich längeren Zeitraum von mindestens einem Tag nach der ersten Abfallaufgabe, bestehen.

Nachträgliche Analyse von Daten die von Zimmermann et al. bei Tests durchgeführt wurden, konnten dieses Ergebnis bestätigen [11, 12]. Auch hier wurde der gleiche Shift im tetra-CDD Isomerenmuster nach transienten Verbrennungsbedingungen an unterschiedlichen Anlagen mit unterschiedlichen Brennstoffen gefunden.

5.3.2.5 Korrelation zwischen der PCPh-Konzentration und der Konzentration der PCDD

Ein kürzlich von Khachatryan entwickeltes reaktionskinetisches Modell zur Gasphasenbildung der 1,3,6,8- und 1,3,7,9-tetra-CDD aus 2,4,6-Trichlorphenol ergab eine gute Übereinstimmung zwischen experimentellen und errechneten Konzentrationen der tetra-CDD bei einer Temperatur oberhalb 900 K [51]. Die Ergebnisse dieser Arbeit legen nahe, dass die Bildung polychlorierter Dibeno-p-Dioxine aus der Hochtemperatur-Gasphasenbildung von chlorierten Phenolen mit einem Chloratom in ortho Position um Größenordnungen von mindestens dem Faktor fünf höher liegen, als mit bisherigen Modellen berechnet. In der vorliegenden Arbeit wurden während transienter Verbrennungsbedingungen PCDF/PCDD Verhältnisse von ca. 1, im Gegensatz zu PCDF/PCDD Verhältnissen während stationärer Verbrennungsbedingungen von ca. 8-11 gefunden. Unter transienten Verbrennungsbedingungen wurden demnach verstärkt PCDD gebildet. Ähnliche Beobachtungen wurden auch von verschiedenen anderen Autoren gemacht [20], [21], [177].

Eine eingehendere Untersuchung der in dieser Arbeit verwendeten Daten hinsichtlich der Korrelation der Konzentration der Summe der PCDD (C14-C18) zur Summe der Phenolkonzentration bzw. zur Konzentration des 2,4,6-Trichlorphenol resultierten für die zweite Phase des Anfahrvorgangs, nach der ersten Abfallaufgabe und für das CO Experiment in Korrelationskoeffizienten von $r^2 = 0,97$ (Anfahrvorgang) und $r^2 = 0,64$ (CO Experiment). In Tabelle 5-3 sind die einzelnen Ergebnisse der linearen Regression für die Korrelation zwischen der Summenkonzentration der PCDD (C14-C18) und der Summenkonzentration der PCPh (C11-C15) und 2,4,6-Trichlorphenol während des Anfahrvorgangs dargestellt.

Tabelle 5-3: Korrelation der Summe PCDD zur Summe PCPh (C11-C15) und 2,4,6-Cl3Ph

Korrelation zu PCDD (C14-C18) Bestimmtheitsmaß	Summe PCPh (C11-C15) r ²	2,4,6-Cl3Ph r ²
Hausmüllverbrennungsanlage 1		
Datensatz inklusive CO-Spitzen	0,72	0,81
Datensatz exklusive CO-Spitzen	0,50	0,26
CO Experiment*	0,60	0,64
Hausmüllverbrennungsanlage 3		
Datensatz inklusive Anfahrvorgang	0,36	0,17
Datensatz ohne Anfahrvorgang	0,00	0,00
Anfahrv. (Aufheizphase + Abfallaufgabe)	0,09	0,00
Anfahrvorgang Phase 2 (ab Abfallaufgabe)	0,99	0,97

*: bestehend aus 2 Proben vor der CO-Spitze, CO-Spitze und 3 Memory Phasen

Ein Vergleich der kompletten Datensätze für die beiden betrachteten Anlagen zeigt, dass an Hausmüllverbrennungsanlage 1 für den kompletten Datensatz (inklusive CO-Spitzen) für die Summe der PCDD (C14-C18) zu 2,4,6-Trichlorphenol eine gute Korrelation von $r^2 = 0,81$ gefunden wird, während dessen für den Datensatz exklusive der CO-Spitzen nur eine sehr schwache Korrelation von $r^2 = 0,26$ gefunden werden kann (siehe Tabelle 5-3 und Abbildung 5-29 a-b).

Für die Hausmüllverbrennungsanlage 3 konnte in dem Datensatz exklusive der Daten vom Anfahrvorgang zwischen der Summenkonzentration der PCDD (C14-CL8) und der Summenkonzentration der PCPh und 2,4,6-Trichlorphenol keine Korrelation gefunden werden. Ebenso war in dem Datensatz inklusive der Daten aus dem Anfahrvorgang nur eine schwache Korrelation von $r^2 = 0,36$ zur Summe der PPh (C11-C15) und $r^2 = 0,17$ zu 2,4,6-Trichlorphenol festzustellen. Bei getrennter Betrachtung der einzelnen Phasen des Anfahrvorgangs (Phase a = Aufheizphase, Phase b = ab erster Abfallaufgabe) wurde für die Phase b sowohl zur Summe der PCPh (C11-C15) mit $r^2 = 0,99$ als auch für 2,4,6-Trichlorphenol mit $r^2 = 0,97$ außerordentlich gute Korrelationskoeffizienten gefunden (siehe Tabelle 5-3 und Abbildung 5-29 c-d). Ähnliche Beobachtungen wurden von Gass et al. gemacht [148]. Auch er fand bei getrennter Betrachtung der einzelnen Phasen eines Anfahrvorgangs an einer Hausmüllverbrennungsanlage signifikant unterschiedliche Korrelationskoeffizienten für bestimmte Phenole und Benzole in den einzelnen Phasen des Anfahrprozesses.

Die Ergebnisse der Literatur zusammen mit den Ergebnissen dieser Arbeit weisen sehr stark auf die These hin, dass bei transienten Verbrennungsbedingungen für die PCDD-

Bildung andere Bildungsmechanismen, wie z.B. die vermehrte Bildung von PCDD über Vorläufermoleküle wie Phenole eine übergeordnete Rolle spielen können.

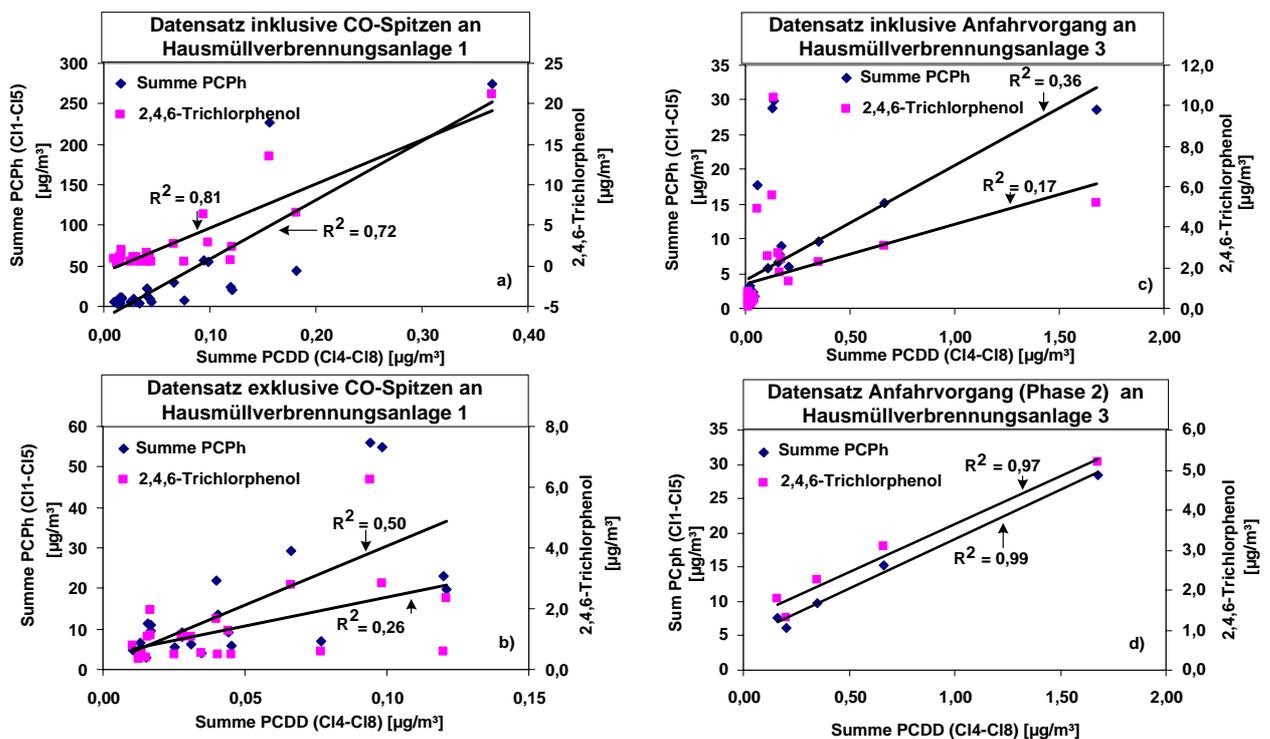


Abbildung 5-29 a-d: Korrelation zwischen PCDD und PCPh von differenzierten Datensätzen

5.3.2.5.1 Vergleich der Cl4DD Isomerenmuster in den verschiedenen Matrices

Um detailliertere Informationen über mögliche Bildungsmechanismen zu erhalten, wurde an der Hausmüllverbrennungsanlage 3 das PCDD/F Isomerenmuster in den verschiedenen Matrices untersucht. Es wurden die zeitgleichen Proben von Flugstaub nach dem Kessel (in der geheizten Probenahmelanze auf Quarzfaserfilter und Planfilter abgeschieden), der Gasphase nach Kesselende, Elektrofilterstaub, Gasphase nach Elektrofilter und Kesselasche bei normalen Verbrennungsbedingungen getrennt analysiert.

Abgesehen vom I-TEQ, der in der Gasphase nach Elektrofilter mit $3,3 \text{ ng/m}^3$ höher war als der I-TEQ am Kesselende mit $2,1 \text{ ng/m}^3$ verhielten sich die Verteilung der Tetra-Isomeren in beiden Gasproben gleich. In beiden Proben wurde das typische Muster

während normaler Verbrennungsbedingungen mit einer Dominanz des 1,3,7,8-tetra-CDD gefunden (siehe Abbildung 5-30).

Die entsprechenden Muster der Aschen zeigen ein etwas anderes Verhalten. Während die Elektrofilterasche eine nahezu gleiche Isomerenverteilung der Tetra-CDD Isomeren wie in der Gasphase unter Normalbedingungen aufweist (Abbildung 5-30), ist in der Kesselasche verstärktes Auftreten des 1,3,6,8-tetra-CDD, wie es auch bei den Proben unter transienten Verbrennungsbedingungen zu finden war, festzustellen (Abbildung 5-30 e). Jedoch ist in dieser Probe das 1,3,6,8-tetra-CDD in etwa äquivalenter Konzentration zum 1,3,7,8-tetra-CDD, welches das Muster bei normalen Verbrennungsbedingungen bestimmt, vorhanden. Ein gänzlich anderes Verhalten zeigt die Flugasche, welche am Kesselende in der beheizten Probenahmesonde mittels eines Quarzwollefilters und einem nachgeschalteten Glasfaserplanfilter genommen wurde (Abbildung 5-30 c). Die tetra-CDD Isomerenverteilung dieser Probe entsprach dem Muster welches unter transienten Verbrennungsbedingungen, mit einer Dominanz des 1,3,6,8-tetra-CDD und 1,3,7,9-tetra-CDD, gefunden wurde. Möglicherweise hängt das während instationärer Verbrennungsbedingungen gefundene Muster mit dem vermehrten Flugstaubaufkommen während solcher Zustände zusammen, welche durch z.B. katalytische Aktivität der Flugaschepartikel die Bildung von 1,3,6,8- und 1,3,7,9-Cl₄DD begünstigen. Aus gravimetrischen Bestimmungen der Staubgehalte der Hausmüllverbrennungsanlage 1 während CO-Spitzen, gibt es Hinweise auf vermehrte Staubbildung während solcher Prozesse. Die entsprechenden Messergebnisse wurden aber ebenfalls durch andere Betriebsbedingungen (z.B. Klopfzyklen) beeinflusst. Daher sollten diese Ergebnisse ohne Einfluss von Klopfzyklen und mit weiteren Datensätzen validiert werden.

Des weiteren erscheint es auf Grundlage der in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse sinnvoll, partikelgrößenklassenaufgelöste Isomerenverteilungsmuster eingehender zu betrachten, da hier eventuell noch genauere Einblicke in die PCDD/F-Bildungsmechanismen erwartet werden können.

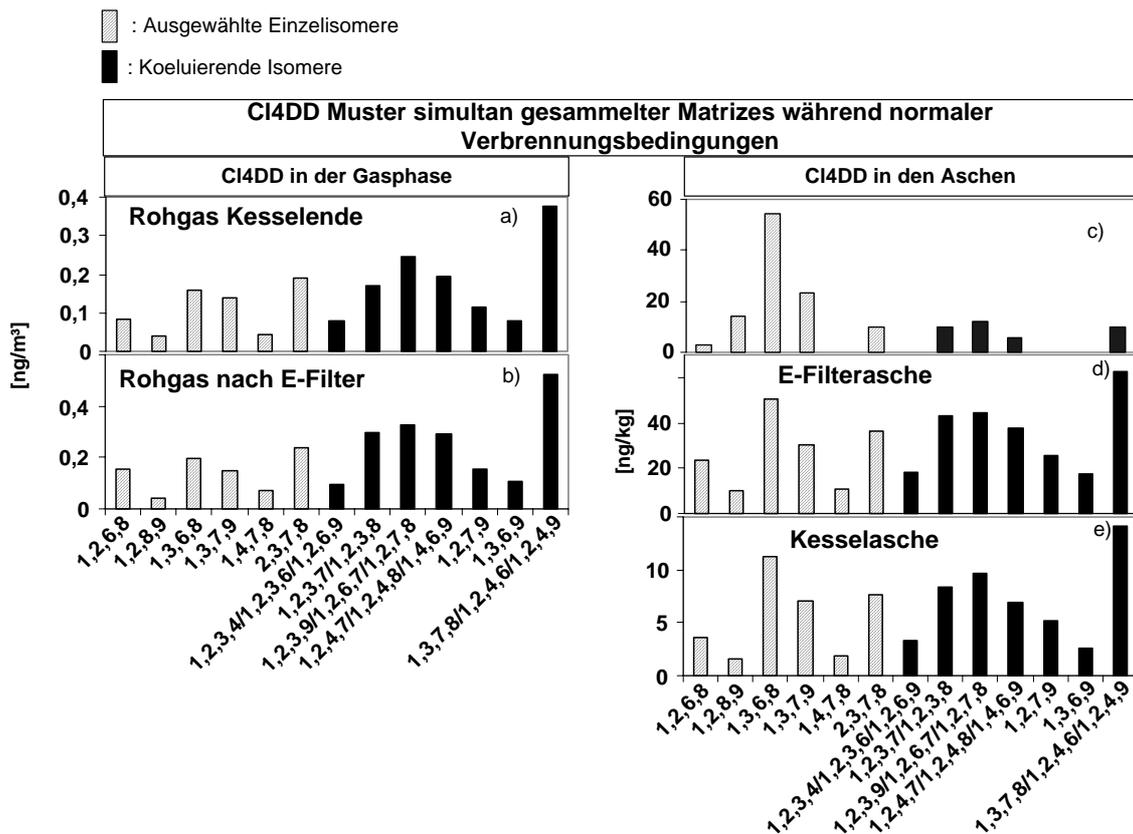


Abbildung 5-30 a-e: Tetra-CDD Isomerenmuster während normaler (stationärer) Betriebsbedingungen simultan gesammelter Proben von Rohgas am Kesselende, Abgas nach Elektrofilter, Flugasche nach Kesselende, Elektrofilterasche und Kesselasche

5.3.2.6 Zusammenfassung

Transiente Verbrennungsbedingungen, mit erhöhten CO-Werten als Indikator unzureichender Verbrennung, führen unter anderem zu hohen Konzentrationen an polychlorierten Phenolen. Erhöhte PCPh Konzentrationen gehen mit einer vermehrten Bildung an polychlorierten Dibenzo-p-dioxine einher, was sich durch ein stark erniedrigtes Verhältnis von PCDF/PCDD während transientser Verbrennungsbedingungen ausdrückt. Verglichen mit Literaturdaten, kann das dabei beobachtete tetra-CDD Isomerenmuster als typisches „2,6-Muster“ beschrieben werden. Die Bildung der polychlorierten Dibenzo-p-dioxine via Kondensation polychlorierter Phenole scheint während transientser Verbrennungsbedingungen eine wichtige Rolle einzunehmen. Die lineare Regression der Konzentration der PCDD (Cl4-Cl8) mit den Konzentrationen von PCPh (Cl11-Cl15) und 2,4,6-Trichlorphenol während gestörter Verbrennungsbedingungen resultiert in guten Korrelationskoeffizienten ($r^2=0,72-0,99$) im Gegensatz zu

Datensätzen die nur stationäre Verbrennungsbedingungen enthalten ($r^2 = 0-0,50$). Während normaler Verbrennungsbedingungen scheint die PCDD/F-Bildung jedoch auf katalysierte Reaktionen anderer organischer Komponenten oder „black Carbon“ zu beruhen. Bei beiden Reaktionen wird ein Isomerengemisch erhalten, welches dem thermodynamisch stabilsten Muster entspricht.

Für das beobachtete Isomerenmuster der tetra-CDD während transienter Verbrennungsbedingungen scheint der Anlagentyp, sowie der eingesetzte Brennstoff von untergeordneter Bedeutung zu sein. Andere Parameter, wie die Partikelgröße, Zusammensetzung der Flugasche (unterschiedliche katalytische Aktivität) und die Gleichgewichtseinstellung zwischen Gas- und Partikelphase, sowie die Bildung aus Vorläuferverbindungen scheinen eine weit wichtigere Rolle zu spielen.

6 Ausblick

Die Ergebnisse dieser Arbeit lassen eine Auswahl an Summenparametern einzelner Substanzgruppen, ebenso wie verschiedener Einzelsubstanzen zu, mit deren Hilfe der I-TEQ der PCDD/F in verschiedenen Matrices (Gasphase und feste Reststoffe) aus großtechnischen Verbrennungsanlagen indirekt bestimmt werden kann. Es konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass bestimmte PCDD/F-Bildungsmechanismen weitestgehend unabhängig vom Brennstoff und der Verbrennungsanlage Gültigkeit haben. Instationäre Verbrennungsbedingungen wie Anfahrvorgänge und allgemein schlechte Verbrennungsbedingungen scheinen einen nachhaltigeren Einfluss auf die Bildung der PCDD/F (insbesondere der PCDD) zu nehmen. Bei der Suche nach allgemeingültigen Leitparametern ist nach den Ergebnissen dieser Arbeit zu bedenken, dass zwischen verschiedenen Betriebsbedingungen offensichtlich unterschiedliche Bildungswege an Gewicht gewinnen. Ein einzelner Leitparameter zur Beschreibung der PCDD/F Gehalte in den Reststoffen von Verbrennungsanlagen heranzuziehen, scheint daher nicht ausreichend. Die Kombination verschiedener Einzelparameter zu einem Array, welches je nach Verbrennungsanlage gegebenenfalls unterschiedlich gewichtet werden muss, kann als ein Schritt in die richtige Richtung gewertet werden. Hier sollten jedoch noch weitergehende Untersuchungen an großtechnischen Anlagen durchgeführt werden, um die statistischen Beziehungen der in dieser Arbeit untersuchten Substanzgruppen zu untermauern. Von verschiedenen Verbrennungsanlagen sollten möglichst gleiche Datensätze an Substanzklassen und Betriebsmessgrößen erhoben werden, um diese Daten dann in

einer multivariaten Korrelationsanalyse auf mögliche Kandidaten eines sinnvollen Arrays aus Einzelparametern zur Beschreibung der PCDD/F-Belastungen des Rohgases und der festen Reststoffe zu untersuchen.

Die Ergebnisse dieser Arbeit weisen darauf hin, dass die verschiedenen PCDD/F-Bildungswege unterschiedlich stark an bestimmte Matrizes gebunden sein könnten. So scheint der PCDD-Bildungsweg über Precursor-Moleküle wie die polychlorierten Phenole mit dem Flugstaubaufkommen korreliert zu sein. Um die postulierten Bildungswege, das chemische Verhalten und insbesondere die Verteilung der chloraromatischen und aromatischen Verbindungen auf die einzelnen Matrizes, insbesondere bei instationären Verbrennungsprozessen, besser verstehen zu können, sollten weitere Messungen mit matrizesaufgelösten Analysen durchgeführt werden. Diese Erkenntnisse könnten dann z. B. zur primärseitigen PCDD/F-Minimierung der gesamten PCDD/F-Emission von Verbrennungsanlagen eingesetzt werden.

Darüber hinaus sollten die festen Reststoffe wie Elektrofilterasche und Kesselasche elementarchemisch genauer charakterisiert werden um z. B. die katalytische Aktivität bestimmter Metallspezies, insbesondere im Zusammenhang mit instationären Verbrennungsprozessen, genauer zu charakterisieren.

Kohlenstoffhaltige Ablagerungen an Anlageninnenwänden spielen bei der PCDD/F-Bildung offensichtlich eine nicht unerhebliche Rolle. Diese könnten in Laborexperimenten genauer charakterisiert werden und damit auch wichtige Impulse für primärseitige PCDD/F-Minderungsmaßnahmen geben.

Durch on-line Messung von Leitparametern und Betriebsmessgrößen bzw. deren Kombination, scheint eine Abschätzung der PCDD/F-Belastungen fester Reststoffe möglich. Mit diesem Ansatz lassen sich durch nachsorgende Maßnahmen, wie z. B. erneute Verbrennung durch Rückführung in den Feuerraum, die PCDD/F-Kontamination der festen Reststoffe nachhaltig minimieren. Die Ergebnisse dieser Arbeit sollten in Zukunft durch weitere Feldmessungen validiert werden und eventuell durch entsprechende Laborversuche ergänzt werden.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die Ergebnisse dieser Arbeit einen wichtigen Beitrag zur Entwicklung von Messsystemen zur Vorhersage der PCDD/F-Belastungen sowohl der Rauchgase als auch der festen Reststoffe leisten können. In

Zukunft sollten in jedem Fall die Beziehungen der chloraromatischen und aromatischen Verbindungen in den verschiedenen Matrices untereinander näher untersucht werden.

7 Literatur

1. Ramondetta, M. und A. Repossi, *Seveso 20 years after. From dioxin to Oak Wood*. 1988: Fondazione Lombardia per l' Ambiente.
2. Olie, K., P. L. Vermeulen und O. Hutzinger, *Chlorodibenzo-p-dioxins and chlorodibenzofurans are trace components of fly ash and flue gas of some municipal incinerators in the Netherlands*. *Chemosphere*, 1977. **6**: p. 455-459.
3. Ballschmiter, K. und R. Bacher, *Dioxine: Chemie, Analytik, Vorkommen, Umweltverhalten und Toxikologie der halogenierten Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane*. 1996, Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH.
4. Öberg, T. und G. Allhammar, *Chlorinated aromatics from metallurgical industries-Process factors influencing production and emissions*. *Chemosphere*, 1989. **19**: p. 711-716.
5. Fisher, R., D. Anderson, R., S. Pearson, L. und P. Quinn, *Characterisation of releases of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans from integrated iron and steelworks in the United Kingdom*. *Organohalogen Compounds*, 1997. **31**: p. 262-267.
6. Buekens, A., L. Stieglitz, K. Hell, H. Huang und P. Segers, *Dioxins from thermal and metallurgical processes: recent studies for the iron and steel industry*. *Chemosphere*, 2001. **42**(5-7): p. 729-735.
7. Xhrouet, C., C. Nadin und E. De Pauw, *Amines compounds as inhibitors of PCDD/Fs de novo formation on sintering process fly ash*. *Environmental Science and Technology*, 2002. **36**: p. 2760-2765.
8. Gullet, B. K. und J. V. Ryan, *On-road emissions of PCDDs and PCDFs from heavy duty diesel vehicles*. *Environmental Science and Technology*, 2002. **36**: p. 3036-3040.

-
9. Blumenstock, M., R. Zimmermann, K.-W. Schramm und A. Kettrup, *Influence of combustion conditions on the PCDD/F-, PCB-, PCBz- and PAH-concentrations in the post-combustion chamber of a waste incineration pilot plant*. Chemosphere, 2000. **40**(9-11): p. 987-993.
 10. Blumenstock, M., R. Zimmermann, K.-W. Schramm und A. Kettrup, *Elucidation of relationships between chloroaromatics in full scale incinerators: High temperature formation and long-term concentration increase*. Organohalogen Compounds, 2001. **50**: p. 301-306.
 11. Zimmermann, R., M. Blumenstock, H. J. Heger, K.-W. Schramm und A. Kettrup, *Emission of Nonchlorinated and Chlorinated Aromatics in the Flue Gas of Incineration Plants during and after Transient Disturbances of Combustion Conditions: Delayed Emission Effects*. Environmental Science and Technology, 2001. **35**(6): p. 1019-1030.
 12. Zimmermann, R., M. Blumenstock, K.-W. Schramm und A. Kettrup, *Formation of PAH and PCDD/F in Industrial Incineration Plants: Memory Effects after Disturbed Combustion Conditions due to Deposits in the High Temperature Region*. Organohalogen Compounds, 2000. **46**: p. 78-81.
 13. Oehme, M., ed. *Handbuch Dioxine*. 1998, Spektrum Akademischer Verlag. 334.
 14. Jay, K. und L. Stieglitz, *Identification and quantification of volatile organic compounds in emissions of waste incineration plants*. Chemosphere, 1995. **30**(7): p. 1249-1260.
 15. Zimmermann, R., H. J. Heger, M. Blumenstock, R. Dorfner, K.-W. Schramm, U. Boesl und A. Kettrup, *On-Line Monitoring of Chlorobenzene in Waste Incineration Flue Gas as a Surrogate for the Emission of Polychlorinated Dibenzop-dioxins/Furans (I-TEQ) Using Mobile Resonance Laser Ionization Time-of-flight Mass Spectrometry*. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 1999. **13**: p. 307-314.
 16. Zimmermann, R., K. Hafner, R. Dorfner, M. Blumenstock und A. Kettrup, *On-line laser mass spectrometry for analysis of combustion processes: PCDD/F surrogates in waste incineration flue gases*. Organohalogen Compounds, 2001. **54**: p. 368-373.

17. Zimmermann, R., *REMPI-Spectroscopy of dibenzo-p-dioxin and its chlorinated isomers: Implication for analytical applications of the REMPI-TOFMS technique*. Organohalogen Compounds, 2001. **54**: p. 374-379.
18. Blumenstock, M., *Identifikation von Indikatorverbindungen für die on-line Überwachung der industriellen Altholz- und Abfallverbrennung mittels REMPI-Lasermassenspektrometrie sowie Untersuchungen zur Bildung chloraromatischer Verbindungen*. 2002, Technische Universität München: Munich.
19. Blumenstock, M., R. Zimmermann, K.-W. Schramm und A. Kettrup, *Application of monochlorobenzene as a reliable surrogate for the prediction of the I-TEQ value in combustion facilities*. Organohalogen Compounds, 2000. **46**: p. 174-177.
20. Gass, H., K. Lüder und M. Wilken, *PCDD/F-emissions during cold start-up and shut-down of a municipal waste incinerator*. Organohalogen Compounds, 2002. **56**: p. 193-197.
21. Wilken, M., F. Marsch und G. Dehoust, *Start-up of a hazardous waste incinerator-Impact on PCDD/F-emissions*. Organohalogen Compounds, 2003. **63**: p. 29-32.
22. Lüder, K. und H. Gass, *Dioxinbelastung der Rauchgasreinigung während des Anfahrbetriebes nach Kurz- und Langzeitrevision einer thermischen Abfallverwertungsanlage*. 2002, VDI Tagung: München. p. 15.
23. Nordsieck, H., K. Neuer-Etscheidt und R. Zimmermann, *PCDD/F and other micropollutants in MSWI ashes and crude gas during shut-down and start-up processes*. Organohalogen Compounds, 2003. **60-65**.
24. Bundesgesetzblatt, *Siebzehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes: Verordnung über Verbrennungsanlagen für Abfälle und ähnliche brennbare Stoffe*. 1990. p. 2545-2553.
25. Öberg, T. und J. Bergström, *Hexachlorobenzene as an indicator of dioxin production from combustion*. Chemosphere, 1985. **14**: p. 1081-1086.

-
26. Oehme, M., S. Manø und A. Mikalsen, *Formation and presence of polyhalogenated and polycyclic compounds in the emissions of small and large municipal waste incinerators*. Chemosphere, 1987. **16**: p. 143-153.
 27. EPA, *Method 8310 - Determination of the concentration of certain polynuclear aromatic hydrocarbons (PAH) in ground water and wastes*. 1986, EPA. p. 1-13.
 28. Iino, F., T. Imagawa, M. Takeuchi und M. Sadakata, *De Novo Synthesis Mechanism of Polychlorinated Dibenzofurans from Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and the Characteristic Isomers of Polychlorinated Naphthalenes*. Environmental Science and Technology, 1999. **33**(7): p. 1038-1043.
 29. Wilhelm, J., L. Stieglitz, E. Dinjus und R. Will, *Mechanistic studies on the role of PAHs and related compounds in PCDD/F formation on model fly ashes*. Chemosphere, 2001. **42**: p. 797-802.
 30. Weber, R., F. Iino, T. Imagawa, M. Takeuchi, T. Sakurai und M. Sadakata, *Formation of PCDF, PCDD, PCB, and PCN in the de novo synthesis from PAH: Mechanistic aspects and correlation to fluidized bed incinerators*. Chemosphere, 2001. **44**: p. 1429-1438.
 31. Fullana, A., H. Nakka und S. Sidhu, *PCDF formation from PAH reactions*. Organohalogen Compounds, 2004. **66**: p. 1126-1131.
 32. NATO/CCMS, *International toxicity equivalency factor (I-TEF) method of risk assessment for complex mixtures of dioxins and related compounds. Pilot study on instrumental information exchange on dioxins and related compounds.*, in *North Atlantic Treaty Organization, Committee on Challenges of Modern Society*. 1988.
 33. Umweltbundesamt, ed. *Sachstand Dioxine*. 1985, Erich Schmid Verlag: Berlin.
 34. WHO, *WHO (World Health Organization) Experts Re-evaluate Health Risks from Dioxins*, in *Press Release*. 1998.
 35. Rheinland-Pfalz, L. f. U. u. G., *Informationsblatt 21*. 2001.
 36. Brown, R. und A. Mittelman, *PAH Scoring exercise: Evaluation of existing methods to rank the relative carcinogenicity of polycyclic aromatic compounds (PAHs)*. 1992, EPA.

-
37. Umweltbundesamt, *Leitfaden "Biologische Verfahren zur Bodensanierung"*. 2001.
 38. Blumenstock, M., R. Zimmermann, K.-W. Schramm, B. Henkelmann und A. Kettrup, *Presence of polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDD), dibenzofurans (PCDF), biphenyls (PCB), chlorinated benzenes (PCBz) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) under various combustion conditions in a post combustion chamber*. *Organohalogen Compounds*, 1998. **36**: p. 59-63.
 39. Blumenstock, M., R. Zimmermann, K.-W. Schramm und A. Kettrup, *Comparison of different combustion facilities according to their emission profiles of polychlorinated compounds*. *Organohalogen Compounds*, 1999. **41**: p. 87-95.
 40. Kato, M. und K. Urano, *Convenient substitute indices to toxic equivalent quantity for controlling and monitoring dioxins in stack gas from waste incineration facilities*. *Waste Management*, 2001. **21**: p. 55-62.
 41. Ballschmiter, K., I. Braunmiller, R. Niemczyk und M. Swerev, *Reaction pathways for the formation of polychloro-dibenzodioxins (PCDD) and -dibenzofurans (PCDF) in combustion processes: II. Chlorobenzenes and chlorophenols as precursors in the formation of polychloro-dibenzodioxins and -dibenzofurans in flame chemistry*. *Chemosphere*, 1988. **18**: p. 995-1005.
 42. Tuppurainen, K., P. Ruokojärvi, A. Asikainen, M. Aatamila und J. Ruuskanen, *Chlorophenols as precursors of PCDD/Fs in incineration processes: Correlations, PLS modeling, and reaction mechanisms*. *Environmental Science and Technology*, 2000. **34**: p. 4958-4962.
 43. Hell, K., L. Stieglitz, E. R. Altwicker, R. Addink und R. Will, *Reactions of 2,4,6-trichlorophenol on model fly ash_ oxidation to CO and CO₂, condensation to PCDD/F and conversion into related compounds*. *Chemosphere*, 2001. **42**: p. 697-702.
 44. Louw, R. und S. I. Ahonkhai, *Radical/radical vs radical/molecule reactions in the formation of PCDD/Fs from (chloro)phenols in incinerators*. *Chemosphere*, 2002. **46**: p. 1273-1278.

-
45. Wittsiepe, J., Y. Kullmann, P. Schrey, F. Selenka und M. Wilhelm, *Myeloperoxidase-catalyzed formation of PCDD/F from chlorophenols*. *Chemosphere*, 2000. **40**: p. 963-968.
 46. Stanmore, B. R., *The formation of dioxins in combustion systems*. *Combustion and Flame*, 2004. **136**: p. 398-427.
 47. Shaub, W. M. und W. Tsang, *Dioxin formation in incinerators*. *Environmental Science and Technology*, 1983. **17**: p. 721-730.
 48. Louw, R., H.-H. Grotheer, M. J. Kanters und I. Wiater, *Gas-phase pathways to "dioxins" from halogenated phenols*. *Organohalogen Compounds*. 1996. **27**: p. 26-29.
 49. Huang, H. und A. Buekens, *Comparison of dioxin formation levels in laboratory gas-phase flow reactors with those calculated using the Shaub-Tsang mechanism*. *Chemosphere*, 1999. **38**(7): p. 1595-1602.
 50. Khachatryan, L., R. Asatryan und B. Dellinger, *Development of expanded and core kinetic models for the gas phase formation of dioxins from chlorinated phenols*. *Chemosphere*, 2003. **52**: p. 695-708.
 51. Khachatryan, L., A. Burcat und B. Dellinger, *An elementary reaction-kinetic model for the gas-phase formation of 1,3,6,8- and 1,3,7,9-tetrachlorinated dibenzo-p-dioxins from 2,4,6-trichlorophenol*. *Combustion and Flame*, 2003. **132**: p. 406-421.
 52. Babushok, V. I. und W. Tsang, *Gas-phase mechanism for dioxin formation*. *Chemosphere*, 2003. **51**: p. 1023-1029.
 53. Dellinger, B., L. Khachatryan und R. Asatryan, *An elementary reaction kinetic model of the gas-phase formation of polychlorinated dibenzofurans from chlorinated phenols*. *Organohalogen Compounds*, 2004. **66**: p. 1030-1034.
 54. Weber, R. und H. P. Hagenmaier, *Mechanism of the formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans from chlorophenols in gas phase reactions*. *Chemosphere*, 1999. **38**: p. 529-534.
 55. Sidhu, S., L. Maqsd, B. Dellinger und G. Mascolo, *The homogeneous, gas-phase formation of chlorinated and brominated dibenzo-p-dioxin from 2,4,6-*

- trichloro- and 2,4,6-tribromophenols*. Combustion and Flame, 1995. **100**: p. 11-20.
56. Mulholland, J. A. und J.-Y. Ryu, *Formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins by CuCl₂-catalyzed condensation of chlorinated phenols*. Combustion Science and Technology, 2001. **submitted**.
57. Ryu, J.-Y., J. A. Mulholland, D. Kim und M. Takeuchi, *Characteristic homologue and isomer patterns of polychlorinated dibenzofurans from phenol precursors*. Organohalogen Compounds, 2004. **66**: p. 1050-1055.
58. Cieplik, M. K., M. C. Oviedo und R. Louw, *On the possible role of acetylene in gas-phase ioxin formation*. Chemosphere, 2000. **40**: p. 195-199.
59. Lenoir, D., A. Wehrmeier, S. Sidhu und P. H. Taylor, *Formation and inhibition of chloroaromatic micropollutants formed in incineration processes*. Chemosphere, 2001. **43**: p. 107-114.
60. Ryan, S., E. Wikström, B. K. Gullet und A. Touati, *Investigation of the pathways to PCDDs/Fs from an ethylene diffusion flame: Formation from soot and aromatics*. Organohalogen Compounds, 2004. **66**: p. 1119-1125.
61. Dickson, L. C. und F. W. Karasek, *Mechanism of formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins produced on municipal incinerator fly ash from reactions of chlorinated phenols*. Journal of Chromatographia, 1987. **389**: p. 127-137.
62. Halonen, I., J. Tarhanen, P. Ruokojärvi, K. Tuppurainen und J. Ruuskanen, *Effect of catalysts and chlorine source on the formation of organic chlorinated compounds*. Chemosphere, 1995. **30**(7): p. 1261-1273.
63. Ryan, S. und E. R. Altwicker, *The formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans from carbon model mixtures containing ferrous chloride*. Chemosphere, 2000. **40**: p. 1009-1014.
64. Addink, R. und E. R. Altwicker, *Formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans on secondary combustor/boiler ash from a rotary kiln burning hazardous waste*. Journal of Hazardous Materials, 2004. **B114**: p. 53-57.

-
65. Öberg, T. und T. Öhrstrom, *Chlorinated aromatics from combustion: Influence of chlorine, combustion conditions, and catalytic activity*. Environmental Science and Technology, 2003. **37**: p. 3995-4000.
 66. Hatanaka, T., T. Imagawa und M. Takeuchi, *Effects of copper chloride on formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins in model waste incineration*. Chemosphere, 2003. **51**: p. 1041-1046.
 67. Öberg, T. und J. Bergström, *Chromium as a potential catalyst in the thermal formation of chlorinated aromatic compounds*. Organohalogen Compounds, 2004. **66**: p. 1018-1022.
 68. Luijik, R., K. Dorland, P. Smit und H. A. J. Govers, *The halogenation of dibenzo-p-dioxin and dibenzofurans in a model fly ash system*. Organohalogen Compounds, 1992. **8**: p. 273-276.
 69. Schoonenboom, M. H. und K. Olie, *Formation of PCDDs and PCDFs from anthracene and chloroanthracene in a model fly ash system*. Environmental Science and Technology, 1995. **29**(8): p. 2005-2009.
 70. Chang, M. B. und T. F. Huang, *The effects of temperature and oxygen content on the PCDD/PCDFs formation in MSW fly ash*. Chemosphere, 2000. **40**: p. 159-164.
 71. Lemieux, P. M. und J. V. Ryan, *Development of a hazardous waste incinerator target analyte list of products of incomplete combustion*. 1998, EPA: Washington D.C.
 72. Froese, K. und O. Hutzinger, *Polychlorinated benzene, phenol, dibenzo-p-dioxin and dibenzofuran in heterogeneous combustion reactions of acetylene*. Environmental Science and Technology, 1996. **30**: p. 998-1008.
 73. Watanabe, T., Y. Matsuzawa, I. Kawakami und M. Tanaka, *Measurement of lower chlorinated hydrocarbons in flue gas from municipal solid waste incinerators and the relationships to PCDD/Fs*. Organohalogen Compounds, 1994. **19**: p. 415-418.
 74. Vogg, H. und L. Stieglitz, *Thermal behaviour of PCDD/PCDF in fly ash from municipal waste incinerators*. Chemosphere, 1986. **15**: p. 1373-1378.

-
75. Jay, K. und L. Stieglitz, *On the mechanism of formation of polychlorinated aromatic compounds with copper(II) chloride*. Chemosphere, 1991. **22**: p. 987-995.
76. Wikström, E., S. Ryan, A. Touati und B. K. Gullet, *In situ formed soot deposits as a carbon source for polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans*. Environmental Science and Technology, 2004. **38**(7): p. 2097-2101.
77. Tuppurainen, K., A. Asikainen, P. Ruokojärvi und J. Ruuskanen, *Perspectives on the formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans during municipal solid waste (MSW) incineration and other combustion processes*. Accounts of Chemical Research, 2003. **36**: p. 652-658.
78. Addink, R., D. J. Drijver und K. Olie, *Formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans in the carbon/fly ash system*. Chemosphere, 1991. **23**: p. 1205-1211.
79. Stieglitz, L., H. Bautz, C. Roth und G. Zwick, *Investigation of precursor reactions in the de-novo-synthesis of PCDD/PCDF on fly ash*. Organohalogen Compounds, 1995. **23**: p. 228-322.
80. Stieglitz, L., H. Bautz, W. Roth und G. Zwick, *Investigation of precursor reactions in the de novo synthesis of PCDD/F on fly ash*. Chemosphere, 1997. **34**: p. 1083-1090.
81. Naumova, Y. Y., S. J. Eisenreich, B. J. Turpin, C. P. Weisel, M. T. Morandi, S. D. Colome, L. A. Totten, T. H. Stock, A. M. Winer, S. Alimokharti, J. Kwon, D. Shendell, J. Jones, S. Maberti und S. J. Wall, *Polycyclic aromatic hydrocarbons in the indoor and outdoor air of three cities in the U.S.* Environmental Science and Technology, 2002. **36**: p. 2552-2559.
82. Frenklach, M., *Production of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Chlorine Containing Environments*. Combustion Science and Technology, 1990. **74**: p. 283-296.
83. Bockhorn, H., *Soot Formation in Combustion*, in *Soot Formation in Combustion: Mechanisms and Models*, H. Bockhorn, Editor. 1994, Springer-Verlag: Berlin. p. 3-7.

-
84. Huang, J. und S. M. Senkan. *Polycyclic aromatic hydrocarbon and soot formation in premixed flames of CH₃Cl/CH₄ and CH₄*. in *26th Symposium (International) on Combustion*. 1996. Pittsburgh: The Combustion Institute.
85. Wang, D., X. Xu, M. Zheng und C. H. Chiu, *Effect of copper chloride on the emissions of PCDD/Fs and PAHs from PVC combustion*. *Chemosphere*, 2002. **48**: p. 857 - 863.
86. Oanh, N. T. K., L. H. Nghiem und Y. L. Phyu, *Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons, toxicity, and mutagenicity from domestic cooking using sawdust briquettes, wood and kerosene*. *Environmental Science and Technology*, 2002. **36**: p. 833-839.
87. Froese, K. und O. Hutzinger, *Polychlorinated benzene and polychlorinated phenol in heterogenous combustion reactions of ethylene and ethane*. *Environmental Science and Technology*, 1996. **30**: p. 1009-1013.
88. Born, J. G. P., P. Mulder und R. Louw, *Fly ash mediated reactions of phenol and monochlorophenols: Oxychlorination, deep oxidation, and condensation*. *Environmental Science and Technology*, 1993. **27**: p. 1849-1863.
89. Döring, J., M. Damberg und A. Gamradt, *Screening method on the determination of perchlorinated aromatics for surface soil contaminated by copper slag containing high levels of polychlorinated dibenzofurans and dibenzo-p-dioxins*. *Chemosphere*, 1992. **25**(5): p. 755-762.
90. Bahadir, M., W. Lorenz und C. Schmidt, *Monitoring the use of dioxin contaminated copper slag "Kieselrot" in sport fields construction in Germany- a rapid method*. *Fresenius Environmental Bulletin*, 1992. **1**(6): p. 364-369.
91. Wienecke, J., H. Kruse, U. Huckfeld, W. Eickhoff und O. Wassermann, *Organic compounds in the flue gas of a hazardous waste incinerator*. *Chemosphere*, 1995. **30**(5): p. 907-913.
92. Everaert, K. und J. Baeyens, *The formation and emission of dioxins in large scale thermal processes*. *Chemosphere*, 2002. **46**: p. 439-448.
93. Fängmark, I., B. Van Bavel, S. Marklund, B. Strömberg, N. Berge und C. Rappe, *Influence of combustion parameters on the formation of polychlorinated*

- dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans, benzenes, and biphenyls and polyaromatic hydrocarbons in a pilot incinerator.* Environmental Science and Technology, 1993. **27**(8): p. 1602-1610.
94. Gullett, B. K. und K. Raghunathan, *Observations on the effect of combustion parameters on dioxin/furan yield.* Organohalogen Compounds, 1995. **23**: p. 397-402.
95. Dellinger, B. und D. L. Hall, *Surrogate compounds for monitoring the effectiveness of incineration systems.* Hazardous Waste Management, 1986. **36**: p. 179-183.
96. Ludwig, T. und J. Jager, *online measurement system for the determination of PCDD/F I-TEQ values in stack gases of incineration plants by using the congener fingerprint method-latest experiences.* Organohalogen Compounds, 2001. **54**: p. 355-359.
97. Iino, F., T. Takasuga, T. Abderrahmane und B. K. Gullet, *Correlations between the homologue concentrations of PCDD/Fs and toxic equivalency values in laboratory-, package boiler-, and field scale incinerators.* Waste Management, 2003. **23**(8): p. 729-736.
98. Lenoir, D., A. Kaune, O. Hutzinger, G. Mutzenich und K. Horch, *Influence of operating parameters and fuel type on PCDD/PCDF emissions from a fluidized bed incinerator.* Chemosphere, 1991. **23**: p. 1491-1500.
99. Weber, R., T. Sakurai, S. Uneo und J. Nishino, *Correlation of PCDD/F and CO values in a MSW incinerator - Indication of memory effects in the high temperature/cooling section.* Organohalogen Compounds, 2001. **50**: p. 438-442.
100. Öberg, T. und J. Bergström, *Indicator parameters for PCDD/PCDF-Plant specific models.* Organohalogen Compounds, 1992. **8**: p. 197-200.
101. Blumenstock, M., R. Zimmermann, K.-W. Schramm und A. Kettrup, *Identification of surrogate compounds for the emission of PCDD/F (I-TEQ value) and evaluation of their on-line real-time detectability in flue gases of waste incineration plants by REMPI-TOFMS mass spectrometry.* Chemosphere, 2001. **42**(5-7): p. 507-518.

-
102. Gullett, B. K. und E. Wikström, *Mono- to tri-chlorinated dibenzodioxin (CDD) and dibenzofuran (CDF) congeners/homologues as indicators of CDD and CDF emissions from municipal waste and waste/coal combustion*. Chemosphere, 2000. **40**: p. 1015-1019.
103. Blumenstock, M., R. Zimmermann, R. Lehnhardt, K.-W. Schramm, A. Kaune, U. Nikolai, D. Lenoir und A. Kettrup, *Estimating I-TEQ emissions of polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDD) and dibenzofurans (PCDF) from lower chlorinated PCDD/F and benzenes (PCBz) at a hazardous waste incinerator (HWI)*. Organohalogen Compounds, 1998. **36**: p. 47-52.
104. Zimmermann, R., L. Van Vaeck, M. Davidovic, M. Beckmann und A. Adams, *Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) Adsorbed on Soot Particles by Fourier Transform Laser Microprobe Mass Spectrometry (FT LMMS): Variation of the PAH Patterns at Different Positions in the Combustion Chamber of an Incineration Plant*. Environmental Science and Technology, 2000. **34**(22): p. 4780-4788.
105. Zimmermann, R., E. R. Rohwer, H. J. Heger, E. W. Schlag, A. Kettrup, G. Gilch, D. Lenoir und U. Boesl. *Resonance Ionization Laser Mass Spectrometry: New Possibilities for On-Line Analysis of Waste Incinerator Emissions*. in *8th International Symposium on Resonance Ionization Spectroscopy*. 1996. Penn State University, USA: American Institute of Physics.
106. Oser, H., R. Thanner, H.-H. Grotheer, U. Richters, R. Walter und A. Merz, *Jet-REMPI for Process Control in Incineration*, in *Combustion Diagnostics*. 1997, Tacke, M.; Stricker, W. p. 21-29.
107. Sandström, G., *Adjusting the operation conditions of waste incinerators for minimized dioxin formation by "in-line" monitoring of chlorobenzenes and chlorophenols*. Organohalogen Compounds, 1990. **3**: p. 151-155.
108. Tanaka, M., H. Fujiyoshi und K. Kawamoto, *Investigation on integration of dioxins abatement technology*. Organohalogen Compounds, 2001. **54**: p. 266-268.

-
109. Uchimura, T., M. Matsuda und T. Imasaka, *Measurement of mass and multiphoton ionization spectra using small quantities of dioxins and their surrogates*. Organohalogen Compounds, 2004. **66**: p. 790-794.
 110. Hishimoto, Y., M. Suga, M. Yamada, Y. Takada, I. Waki und M. Sakairi, *An automated direct dioxin monitor using APCI-ITMS coupled with ASE*. Organohalogen Compounds, 2001. **20**: p. 221-224.
 111. Yamada, M., Y. Hashimoto, M. Suga, I. Waki, M. Sakairi, Y. Hori und M. Sakamoto, *Real-time monitoring of chlorobenzenes in flue gas*. Organohalogen Compounds, 2001. **54**: p. 380-383.
 112. Okada, M., K. Yoneda, S. Morll, T. Suzuki und K. Seki, *On-line monitoring equipments of Dioxins and their precursors for incineration plants*. Mitsubishi Heavy Industries, Technical Review, 2003. **40**(5).
 113. Suzuki, T., T. Masuda, S. Tsuruga, K. Seki, S. Morii, M. Okada und M. Tanaka, *Dioxins and their precursors on-line monitoring method for incineration plants*. Organohalogen Compounds, 2004. **66**: p. 746-752.
 114. Kasai, E., Y. Hosotani, T. Kawaguchi, H. Huang und P. Segers, *Effect of additives on the dioxins emissions in the iron ore sintering process*. ISIJ International, 2001. **41**: p. 93-97.
 115. Cieplik, M. K., J. P. Carbonell, C. Munoz, S. Baker, S. Kruger, P. Liljelind, S. Marklund und R. Louw, *On dioxin formation in iron ore sintering*. Environmental Science and Technology, 2003. **37**(15): p. 3323-3331.
 116. Tan, P. und D. Neuschütz, *Study on polychlorinated dibenzo-p-dioxin/furan formation in iron ore sintering process*. Metallurgical and Materials Transactions B, 2004. **35b**: p. 983-991.
 117. Aries, E., D. Anderson, R., R. Fisher und D. T. Wilson, *Emissions of PCDD/Fs and WHO-12 PCBs from stack flue gases of sinter plants in the UK*. Organohalogen Compounds, 2004. **66**: p. 865-871.
 118. Oehme, M., S. Mano und B. Bjerke, *Formation of polychlorinated dibenzofurans and dibenzo-p-dioxins by production process for magnesium and refined nickel*. Chemosphere, 1989. **18**: p. 1379-1989.

-
119. Naes, E. und E. Oug, *Importance of sediments for the pollution situation of Frjerfjorden and connected areas. Report 1: Concentrations and quantities of organochlorines, polycyclic aromatics, mercury and pyrolysis oil (in Norwegian)*. 1991, Oslo: Norwegian Institut of Water Research.
 120. Bergström, J. und K. Warman, *Production and characterization of trace organic emissions in Sweden*. Waste Management & Research, 1987. **5**: p. 395-401.
 121. Leichsenring, S., D. Lenoir, A. Kettrup und G. Mützenich, *Maßnahmen zur Dioxinminderung an Müllverbrennungsanlagen*. 1996. **8**(4): p. 197-206.
 122. Katami, T., A. Yasuhara, T. Okuda und T. Shibamoto, *Formation of PCDDs, PCDFs, and coplanar PCBs from polyvinyl chloride during combustion in an incinerator*. Environmental Science and Technology, 2002. **36**(6): p. 1320-1324.
 123. Kaune, A., D. Lenoir und U. Nikolai, *Dioxine bei der Müllverbrennung*. Staub-Reinhaltung der Luft, 1994. **54**: p. 91-94.
 124. Weber, R., T. Sakurai, S. Ueno und J. Nishino, *Correlation of PCDD/PCDF and CO values in a MSW incinerator-indication of memory effects in the high temperature/cooling section*. Chemosphere, 2002. **49**: p. 127-134.
 125. Ruuskanen, J., T. Vartiainen, L. Kojo, H. Manninen, J. Oskanen und M. Frankenhaeuser, *Formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in Co-combustion of mixed plastics with coal: Exploratory principal component analysis*. Chemosphere, 1994. **28**(11): p. 1989-1999.
 126. Kaimann, B., M. Kluwe, H. Meier zu Köcker und K. E. Lorber, *Correlation between CO- and PIC-emissions*. Chemosphere, 1992. **25**: p. 1403-1407.
 127. Kanters, M. J., *Chlorination in combustion processes-Formation of chlorophenols*, in *Environmental Chemistry*. 1996, University of Leiden: Leiden. p. 158.
 128. Zimmermann, R., H. J. Heger, A. Kettrup und U. Nikolai, *Direct observation of the formation of aromatic pollutants in waste incineration flue gases by on-line REMPI-TOFMS laser mass spectrometry*. Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 2000. **366**: p. 368-374.

-
129. Rigo, H. G., A. J. Chandler und W. S. Lanier, *The relationship between chlorine in waste streams and dioxin emissions from waste combustor stacks*. 1995, American Society of Mechanical Engineers: New York.
 130. McKay, G., *Dioxin characterisation, formation and minimisation during municipal solid waste (MSW) incineration: review*. Chemical Engineering Journal, 2002. **86**: p. 343-368.
 131. Yasuhara, A., T. Katami, T. Okuda und T. Shibamoto, *Role of inorganic chlorides in formation of PCDDs, PCDFs, and coplanar PCBs from combustion of plastics, newspaper, and pulp in an incinerator*. Environmental Science and Technology, 2002. **36**: p. 3942-3927.
 132. Hatanaka, T., T. Imagawa und J. Takeuchi, *Formation of PCDD/Fs in artificial solid waste incineration in a laboratory-scale fluidized-bed reactor: Influence of contents and forms of chlorine sources in high temperature combustion*. Environmental Science and Technology, 2000. **34**: p. 3020-3024.
 133. Costner, P., *Correlation of chlorine input and dioxin output from combustors: A review and reanalysis*. Organohalogen Compounds, 1997. **32**: p. 436-440.
 134. Costner, P., *Chlorine, Combustion and Dioxins: Does reducing chlorine in wastes decrease dioxin formation in waste incinerators?*. 2001, Greenpeace.
 135. Lenoir, D., A. Kaune, O. Hutzinger, G. Mützenich und K. Horch, *Influence of temperature, air flow and moisture on PCDD/f concentration in fly ash of a fluidized bed pilot plant*. Organohalogen Compounds, 1990. **4**: p. 313-318.
 136. Addink, R. und E. R. Altwicker, *Formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans in waste combustion: Role of chlorine-Review*. Organohalogen Compounds, 1996. **27**: p. 1-4.
 137. Wikström, E., G. Löfvenius, C. Rappe und S. Marklund, *Influence of level and form of chlorine on the formation of chlorinated dioxins, dibenzofurans, and benzenes during combustion of an artificial fuel in a laboratory reactor*. Environmental Science and Technology, 1996. **30**(5): p. 1637-1644.
 138. Eklund, G., J. R. Pederson und B. Strömberg, *Phenol and HCl at 550°C yield a large variety of chlorinated toxic compounds*. Nature, 1986. **320**: p. 155-156.

-
139. Wikström, E., S. Ryan, A. Touati und B. K. Gullett, *Key parameters for the de novo formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans*. Environmental Science and Technology, 2003. **37**: p. 1962-1970.
140. Wang, L. C., W.-J. Lee, W.-S. Lee, G.-P. Chang-Chien und P.-J. Tsai, *Effect of chlorine content in feeding wastes of incineration on the emission of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans*. The Science of the Total Environment, 2003. **302**: p. 185-198.
141. Lemieux, P. M., C. C. Lutes, J. Abbott und K. M. Aldous, *Emissions of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans from the open burning of household waste in barrels*. Environmental Science and Technology, 2000. **34**: p. 377-384.
142. Fisher, R. und D. Anderson, R., *Investigation of the formation of dioxins in the sintering process*. ICSTI/Ironmaking Conference Proceedings, 1998: p. 1183-198.
143. Kato, M. und K. Urano, *A measuring method of chlorobenzenes as a convenient substitute index of dioxins in stack gas from waste incineration facilities*. Waste Management, 2001. **21**: p. 63-68.
144. Kato, M., K. Urano und T. Tasaki, *Development of semi- and nonvolatile organic halogen as a new hazardous index of flue gas*. Environmental Science and Technology, 2000. **34**(19): p. 4071-4075.
145. Takakura, A., N. Watanabe und J. Fukuyama, *Monitoring study of semi and low volatile organic halogen as the indicator of PCDD/Fs in the stack gas at a municipal waste incineration plant*. Organohalogen Compounds, 2003. **60**: p. 501-504.
146. Yoneda, K., T. Ikeguchi, Y. Yogi, Y. Tamade und K. Omori, *A research on dioxin generation from industrial waste incineration*. Chemosphere, 2002. **46**(9): p. 1309-1319.
147. Nagano, H., K. Miyazawa, Y. Yomura, T. Iwasaki, T. Yokoyama und M. Tanaka, *Technique of monitoring dioxins in flue gas from MSW incinerators using dioxin precursor analyzer*. 2002, NKK Technical Review. p. 25-29.

148. Gass, H., K. Lüder, W. Sünderhauf und M. Wilken, *Comparison of dioxins and related compounds in the emission during the start-up procedures at a municipal waste incinerator*. *Organohalogen Compounds*, 2004. **66**: p. 935-940.
149. Zimmermann, R., C. Weickhardt, U. Boesl, D. Lenoir, K.-W. Schramm, A. Kettrup und E. W. Schlag, *Isomer-Selective Ionization of Chlorinated Aromatics with Lasers for Analytical Time-of-Flight Mass Spectrometry; First Results for Polychlorinated Dibenzop-dioxins (PCDD), Biphenyls (PCB) and Benzenes (PCBz)*. *Chemosphere*, 1994. **29**: p. 1877.
150. Kaune, A., D. Lenoir, U. Nikolai und A. Kettrup, *Estimating Concentrations of Polychlorinated Dibenzop-dioxins and Dibenzofurans in the Stack Gas of a Hazardous Waste Incinerator from Concentrations of Chlorinated Benzenes and Biphenyls*. *Chemosphere*, 1994. **29**(9-11): p. 2083-2096.
151. Kaune, A., D. Lenoir, K.-W. Schramm, R. Zimmermann, A. Kettrup, K. Jaeger, H. G. Rückel und F. Frank, *Chlorobenzenes and chlorophenols as indicator parameters for chlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans in incineration processes: Influences of various facilities and sampling points*. *Environmental Engineering Science*, 1998. **15**: p. 85-95.
152. Heger, H. J., R. Zimmermann, M. Blumenstock und A. Kettrup, *On-line real-time measurement at incineration plants: PAH and a PCDD/F surrogate compound at stationary combustion conditions and during transient emission puffs*. *Chemosphere*, 2001. **42**(5-7): p. 691-696.
153. Hori, Y., M. Yamada, T. Saito, N. Takeda und T. Fujiwara, *Analysis of chlorophenol monitored by an on-line monitoring system for dioxin precursor in flue gas*. *Organohalogen Compounds*, 2001. **50**: p. 217-220.
154. Kreis, S., H. Hunsinger und H. Seifert, *Polypropylene as regenerable absorber for PCDD/PCDF emission control*. *Chemosphere*, 2000. **40**: p. 174-177.
155. Nagano, H., K. Miyazawa, Y. Osada und T. Yokoyama, *A newly-devised automatic and continuous system to monitor chlorobenzenes in the exhaust gas at an MSW incineration plant*. *Organohalogen Compounds*, 1997. **31**: p. 150-153.

-
156. Gullett, B. K., A. Touati und C. W. Lee, *Formation of Chlorinated Dioxins and Furans in a Hazardous-Waste-Firing Industrial Boiler*. Environmental Science and Technology, 2000. **34**(11): p. 2069-2074.
157. Gullett, B. K. und E. Wickström, *Use of Mono- to Tri-Chlorinated Dibenzodioxin (CDD) and Dibenzofuran (CDF) Congener/Homologues as Indicators of Tetra- to Octa-CDD/CDF Emission from Municipal Waste and Waste/Coal Combustion*. Organohalogen Compounds, 1998. **36**: p. 179-182.
158. Cool, T. A. und B. A. Williams, *Ultrasensitive Detection of Chlorinated Hydrocarbons by Resonance Ionization*. Combustion Science and Technology, 1992. **82**: p. 67-85.
159. Imagawa, T. und M. Takeuchi, *Relation between isomer compositions of polychlorinated naphthalenes and congener compositions of PCDDs /PCDFs from Incinerators*. Organohalogen Compounds, 1995. **23**: p. 487-491.
160. Öberg, T. und J. Bergström, *Indicator Parameters for PCDD/PCDF*. Chemosphere, 1989. **19**(1-6): p. 337-344.
161. VDI, 3499, Blatt 1-3, *Messen von Emissionen - Messen von polychlorierten Dibenzo-p-dioxinen (PCDD) und Dibenzofuranen (PCDF) - Verdünnungsmethode; Ausführungsbeispiel zur DIN EN 1948 im Konzentrationsbereich 0.1 ng I-TEQ/m³ und Ergänzung zur DIN EN 1948*. 2001(Blatt 1-3).
162. Lehnardt, R., A. Kaune, K.-W. Schramm und A. Kettrup, *Sampling exhaust gases of thermal processes with continuous, automatic adjustment to isokinetic conditions*. Organohalogen Compounds, 1998. **36**: p. 77-80.
163. Needham, M. D., K. C. Adams und C. Jurs, *Quantitative structure-retention relationship studies of polychlorinated dibenzofurans on gas chromatographic stationary phases of varying polarity*. Chimica Acta, 1992. **258**: p. 199-218.
164. Donnelly, J. R. und G. W. Sovocool, *Gas chromatographic elution patterns of chlorinated dioxins versus column polarity*. Journal of Chromatography, 1992. **594**: p. 269-273.
165. Ballschmiter, K., R. Bacher, A. Mennel, R. Fischer, U. Riehle und M. Swerev, *The Determination of Chlorinated Biphenyls, Chlorinated Dibenzodioxins, and*

- Chlorinated Dibenzofurans by GC-MS*. Journal of High Resolution Chromatography, 1992. **15**: p. 260-270.
166. Swerev, M., *Chemie und Analytik der Polychlordibenzodioxine und -dibenzofurane: Muster und Quellen der PCDD und PCDF in Umweltproben*, in *Fakultät der Naturwissenschaften und Mathematik*. 1988, Universität Ulm: Ulm.
167. Ryan, J. J., H. B. S. Conacher, L. G. Panopio, B. P.-Y. Lau und J. A. Hardy, *Gas chromatographic separations of all 136 tetra- to octa-polychlorinated dibenzop-dioxins and polychlorinated dibenzofurans on nine different stationary phases*. Journal Chromatography, 1991. **541**: p. 131-183.
168. Papa, *Fortschrittsbericht MHKW Coburg*. 1999, MHKW Coburg: Coburg.
169. Knorr, W., B. Hentschel, C. Marb, S. Schädel, M. Sverev, O. Vierle und J. P. Lay, eds. *Rückstände aus der Müllverbrennung.*, ed. D.B. Umwelt. 1999, Erich Schmidt Verlag: Berlin.
170. Thomé-Kozmiensky, K. J., *Thermische Abfallbehandlung*. 1994, Berlin: EF Verlag für Energie- und Umwelttechnik. 1081.
171. Reimann, D. O., *Resstoffe aus thermischen Abfallverwertungsanlagen*. Müll und Abfall, 1990. **Heft 29**: p. 12-18.
172. Hunsinger, H., H. Seifert und K. Jay, *Formation of PCDD/F during start-up of MSWI*. Organohalogen Compounds, 2003. **63**: p. 37-40.
173. Gass, H., M. Wilken und K. Lüder, *Optimization of the start-up procedures in a municipal waste incinerator-impact on the emissions of dioxins and related compounds*. Organohalogen Compounds, 2003. **63**: p. 25-28.
174. Bogner, T., J. Heider, H. Riedel, S. Roth und M. Schindler, *Bericht über Abgasmessungen am Müllheizkraftwerk Coburg im März 1997 beim Einsatz eines neuartigen Feuerungsverfahrens zur thermischen Behandlung von Abfällen*. Interner Messbericht des Bayerischen Landesamtes für Umweltschutz Referat 3/3, Augsburg, 1998.
175. Blumenstock, M., unveröffentlicht.

-
176. Hell, K., L. Stieglitz, E. Dinjus, P. Segers und A. Buekens, *Inhibition of PCDD/F "de novo" formation by addition of basic compounds to dust from metallurgical plants: Experimental results and discussion of inhibition mechanisms*. Organohalogen Compounds, 2000. **46**: p. 252-255.
177. Hunsinger, H., K. Jay und J. Vehlow, *Formation and destruction of PCDD/F inside a great furnace*. Chemosphere, 2002. **46**: p. 1263-1272.
178. De Vries, C. *Rauchgasemissionen und Verfahrensoptimierungen während der außerordentlichen Betriebssituation An- und Abfahren der Müllverbrennungsanlage in Amsterdam*. in *BAT- und preisorientierte Dioxin-/Gesamtemissionsminimierungstechniken*. 1999. VDI Seminar München.
179. Wikström, E., M. Tyksland und S. Marklund, *Influence of variation in combustion conditions on the primary formation of chlorinated organic micropollutants during municipal solid waste combustion*. Environmental Science and Technology, 1999. **33**(23): p. 4263-4269.
180. Hatanaka, T., A. Kitajima und M. Takeuchi, *Effect of combustion conditions on homologue profiles of PCDD/Fs in model waste incineration*. Organohalogen Compounds, 2003. **63**: p. 90-93.
181. Swerev, M. und K. Ballschmiter, *Pattern analysis of PCDDs and PCDFs in environmental samples as an approach to an occurrence/source correlation*. Chemosphere, 1989. **18**: p. 609-616.
182. Zoller, W. und K. Ballschmiter, *Formation of polychlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans by heating chlorophenols and chlorophenates at various temperatures*. Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie, 1986. **323**: p. 19-23.
183. Wehrmeier, A., D. Lenoir, K.-W. Schramm, R. Zimmermann, K. Hahn, B. Henkelmann und A. Kettrup, *Patterns of isomers of chlorinated dibenzo-p-dioxins as tool for elucidation of thermal formation mechanisms*. Chemosphere, 1998. **36**: p. 2775-2801.
184. Ishikawa, R., A. Buekens, H. Huang und K. Watanabe, *Homologue profile and congener pattern of PCDD/Fs at different positions of a municipal waste incineration plant*. Organohalogen Compounds, 1997. **31**: p. 512-515.

-
185. Schramm, K.-W., A. Wehrmeier, D. Lenoir, B. Henkelmann, K. Hahn, R. Zimmermann und A. Kettrup, *Deduction of a typical pattern for the isomers of tetra- to heptachloro-dibenzo-p-dioxins and -furans formed in combustion processes*. Organohalogen Compounds, 1996. **27**: p. 196-200.
186. Hagenmaier, H., H. Brunner, R. Haag und M. Kraft, *Copper-catalyzed dechlorination/hydrogenation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, polychlorinated dibenzofurans, and other chlorinated aromatic compounds*. Environmental Science and Technology, 1987. **21**: p. 1085-1088.
187. Unsworth, J. F. und H. Dorans, *Thermodynamic data for dioxins from molecular modelling computations-Prediction of equilibrium isomer composition*. Chemosphere, 1993. **27**: p. 351-358.
188. Gass, H. C. und K. Lüder. *PCDD/F-Untersuchungen während des Anfahrbetriebes nach Kurz- und Langzeitrevisionen an einer thermischen Abfallverwertungsanlage*. in 7. Fachtagung Thermische Abfallbehandlung. 2002.
189. Düwel, U., A. Norrrodt und K. Ballschmiter, *Untersuchung über Ursachen und Minderung der PCDD/PCDF-Emission an drei MVA im Land Schleswig Holstein*. 1991, Abfallwirtschaft des Bundesminister für Forschung und Technologie. p. 16-23.
190. StatSoft, *STATISTICA*. 1997, StatSoft Inc.: Tulsa.
191. Ryu, J.-Y., J. A. Mulholland, D. Kim und M. Takeuchi, *Homologue and isomer patterns of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans from phenol precursors: Comparison with municipal waste incinerator data*. Environmental Science and Technology, 2005. **39**: p. 4398-4406.
192. Nakahata, D. T. und J. A. Mulholland, *Effect of dichlorophenol substitution pattern on furan and dioxin formation*. Proc. Combust. Inst., 2000. **28**: p. 2701-2707.
193. Bacher, R., M. Swerev und K. H. Ballschmitter, *Profile and pattern of monochloro- through octachlorodibenzodioxins and -dibenzofurans in chimney deposits from wood burning*. Environmental Science and Technology, 1992. **26**: p. 1649-1653.

-
194. Hell, K., L. Stieglitz, G. Zwick und R. Will, *Mechanistic aspects of the de-novo-synthesis of PCDD/PCDF on model fly ash*. Organohalogen Compounds, 1997. **31**: p. 492-496.
195. Luijik, R., D. M. Akkerman, P. Slot, K. Olie und F. Kapteijn, *Mechanism of formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in the catalyzed combustion of carbon*. Environmental Science and Technology, 1994. **28**: p. 312-321.
196. Cains, P. W., L. J. McCausland, A. R. Fernandes und P. Dyke, *Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans formation in incineration: Effects of fly ash and carbon source*. Environmental Science and Technology, 1997. **31**: p. 776-785.
197. Iino, F., K. Tsuchiya, T. Imagawa und B. K. Gullett, *An isomer prediction model based on dechlorination kinetics for polychlorinated naphthalenes, polychlorinated dibenzo-p-dioxins, and polychlorinated biphenyls from municipal waste incinerators*. Environmental Science and Technology, 2001. **35**: p. 3175-3181.
198. Yasuhara, A., H. Ito und M. Morita, *Isomer-specific determination of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in incinerator-related environmental samples*. Environmental Science and Technology, 1987. **21**: p. 971-979.
199. Zimmermann, R., A. Wehrmeier, D. Lenoir, K.-W. Schramm und A. Kettrup, *A Thermodynamic study on the isomer composition of tetrachlorinated dibenzo-p-dioxins formed in combustion processes*. Organohalogen Compounds, 1996. **27**: p. 237-242.

8 Anhang

Hausmüllverbrennungsanlage 1 Gasphase

Betriebsbedingung	PCDD/F I-TEQ	Cl1DD	Cl2DD	Cl3DD	Cl4DD	Cl5DD	Cl6DD	Cl7DD	Cl8DD
Normalbetrieb	4,0	0,00	0,00	0,44	2,16	3,86	5,26	6,16	7,87
Normalbetrieb	2,3	0,49	0,00	0,56	1,85	2,05	2,18	2,78	3,53
CO Spitze	28,2	16,34	1,23	4,37	44,21	46,04	38,89	16,95	9,97
Memory I	22,3	0,00	0,51	2,91	23,51	36,65	33,53	15,49	11,84
Memory II	9,9	1,17	0,00	1,46	8,71	13,66	20,41	23,94	10,03
Memory III	7,0	0,00	0,00	0,00	5,53	10,73	12,14	7,30	8,49
Memory IV	3,3	0,00	0,00	0,49	1,57	2,59	4,70	8,59	13,76
Memory V	6,2	0,72	1,20	1,05	4,74	7,65	10,02	5,95	6,11
Normalbetrieb	10,7	0,61	16,09	43,96	7,28	9,54	10,17	7,39	5,89
CO-Spitze	99,2	19,72	394,31	926,56	117,57	98,02	74,49	39,55	37,12
Memory	163,7	6,12	3,53	22,54	178,69	212,22	203,78	192,37	85,35
Normalbetrieb	9,5	-	-	-	-	-	-	-	-
Normalbetrieb	4,4	0,69	10,24	22,61	2,84	4,00	4,82	5,12	6,08
CO-Spitze	14,2	4,70	66,84	121,47	8,56	11,00	12,66	13,67	13,77
Memory I	13,7	2,62	25,49	61,78	6,91	11,48	12,49	13,32	13,98
Memory II	10,3	0,00	20,28	48,93	3,54	5,53	8,99	14,18	17,49
Memory III	6,4	2,51	6,62	28,15	2,68	4,32	5,21	8,58	17,19
Anf. O2 Anr..	7,2	0,99	24,99	65,93	5,29	5,89	5,40	5,84	5,99
O2 Anr.	5,4	4,21	0,37	1,41	5,86	7,26	4,81	4,11	4,66
O2 Anr. + RF	5,1	0,71	0,21	1,19	6,25	6,62	4,96	4,14	4,71
O2 Anr. + RF	6,8	60,92	0,61	2,50	9,25	11,06	6,81	5,29	5,80
O2 Anr. + RF	3,1	1,56	0,33	1,33	3,43	3,09	2,66	3,02	3,49
O2 Anr. + RF	2,7	1,50	0,42	1,33	2,61	0,92	3,34	3,81	4,64
O2 Anr. + RF	2,6	1,01	0,27	1,15	3,11	2,73	2,53	2,96	3,41
O2 Anr. + RF	2,3	0,83	0,21	0,87	1,73	2,31	2,39	2,68	3,27
O2 Anr. + RF	1,9	0,52	0,14	0,68	2,16	1,67	2,52	3,50	4,50
O2 Anr. + RF	2,4	0,45	0,12	0,71	2,08	2,67	4,09	3,68	4,31
O2 Anr. + RF	2,0	0,45	0,07	0,62	1,50	1,87	2,16	2,10	2,16
O2 Anr. + RF	2,0	0,39	0,09	0,67	1,75	1,47	3,13	2,83	3,63

Betriebsbedingung	CI1DF	CI2DF	CI3DF	CI4DF	CI5DF	CI6DF	CI7DF	CI8DF
Normalbetrieb	25,19	9,60	4,52	42,71	45,67	11,70	10,34	4,44
Normalbetrieb	16,66	8,50	3,29	39,01	25,64	8,83	6,31	2,53
CO Spitze	0,00	74,94	20,47	341,92	369,93	187,23	54,93	8,67
Memory I	29,97	26,27	12,49	255,62	227,50	83,65	59,20	30,15
Memory II	26,78	14,60	6,63	107,16	94,82	46,25	46,00	34,15
Memory III	8,64	5,78	3,25	59,86	73,67	30,19	26,92	40,31
Memory IV	10,62	5,66	2,41	47,05	37,00	12,00	17,93	13,76
Memory V	23,48	10,58	4,20	52,44	34,45	23,71	19,05	10,65
Normalbetrieb	43,29	37,09	16,37	56,92	67,83	38,91	27,08	7,15
CO-Spitze	1149,48	918,18	498,79	873,77	660,11	250,98	107,53	18,25
Memory	79,71	145,58	88,58	1191,39	1257,80	557,70	478,62	115,02
Normalbetrieb	-	-	-	-	-	-	-	-
Normalbetrieb	42,74	20,57	28,83	28,50	24,90	18,20	15,10	3,93
CO-Spitze	275,60	121,81	107,71	108,71	90,63	63,34	56,18	19,23
Memory I	71,24	44,97	36,80	74,48	73,52	52,25	39,19	10,63
Memory II	101,47	41,28	75,99	58,16	50,90	40,02	39,82	14,40
Memory III	35,95	19,21	16,66	37,68	35,47	20,05	18,77	12,79
Anf. O2 Anr..	70,15	57,50	100,41	60,60	42,07	23,87	15,57	3,89
O2 Anr.	21,75	11,89	4,91	91,50	60,57	15,28	10,09	5,86
O2 Anr. + RF	22,74	10,19	3,74	80,73	33,93	16,50	10,03	3,55
O2 Anr. + RF	40,12	24,77	8,65	133,82	77,83	18,66	12,35	5,80
O2 Anr. + RF	31,66	15,15	6,23	61,20	32,70	9,61	6,65	3,23
O2 Anr. + RF	31,93	18,05	6,43	64,58	19,35	9,13	7,24	5,30
O2 Anr. + RF	16,50	9,95	4,27	50,30	29,98	8,31	5,93	2,99
O2 Anr. + RF	16,98	8,06	3,27	41,48	24,32	7,67	5,52	3,17
O2 Anr. + RF	10,24	5,95	2,29	23,15	14,70	6,51	6,31	3,13
O2 Anr. + RF	9,49	5,36	0,00	19,41	14,40	8,54	7,93	4,02
O2 Anr. + RF	9,48	5,97	2,79	34,87	24,14	7,39	4,89	5,75
O2 Anr. + RF	8,65	4,91	2,18	1,75	1,47	3,13	5,00	3,04

Betriebsbedingung	NAP	ACY	ACE	Flu	PHE	ANT	FLA	PYR	RE	BaA	CHR/TP	BbF	BkF	BeP	BaP	PE	IcdP	DBaH	BghiP	CO
Normalbetrieb	2988	504	68	2000	932	480	694	3473	61	14	28	40	14	66	28	9	28	9	136	47
Normalbetrieb	1322	35	24	40336	154	29	46	42	18	3	5	8	1	5	3	0	5	3	3	0
CO Spitze	4897	871	11	31	1047	74	484	502	0	17	43	50	19	52	5	0	53	2	53	43
Memory I	18812	678	66	1777	3239	211	9574	9569	7	242	1831	1736	261	445	11	1	135	9	51	304
Memory II	1967	74	7	514	421	39	1386	1610	6	53	258	255	28	50	7	0	22	1	7	45
Memory III	758	0	27	746	147	51	169	101	15	37	117	240	0	0	3	0	4	3	3	16
Memory IV	428	28	15	247	149	121	82	82	7	7	19	58	0	0	0	3	1	1	1	7
Memory V	909	29	12	4088	253	37	87	55	7	7	13	21	9	4	1	3	1	1	3	3
Normalbetrieb	1194	71	18	1943	161	41	50	35	7	5	7	10	4	7	6	1	8	1	7	15
CO-Spitze	9974	4122	45	692	3027	818	2105	2429	7	369	443	423	207	381	457	67	425	16	500	144
Memory	2153	208	69	69	694	139	2500	2222	0	1250	3194	4167	1944	2778	1944	347	2431	1597	2569	1736
Normalbetrieb	755	32	30	3075	2440	661	2652	2887	9	30	130	97	13	12	2	1	10	3	12	82
Normalbetrieb	1860	98	154	214	594	248	276	504	22	68	184	126	42	50	6	2	20	10	22	36
CO-Spitze	4744	120	250	248	900	540	250	202	50	12	46	48	6	18	4	2	8	4	14	28
Memory I	1142	27	27	1981	178	26	63	51	11	9	41	7	6	8	1	0	2	1	2	4
Memory II	3014	108	35	6916	678	103	473	600	92	11	24	197	8	114	5	0	5	0	16	16
Memory III	2108	86	25	144	234	177	72	144	22	4	7	43	7	11	4	0	4	0	4	14
Anf. O2 Anr..	12800	2202	60	20284	370	142	84	72	40	4	16	26	4	2	2	2	4	0	2	6
O2 Anr.	1139	26	48	2014	156	172	53	59	14	2	4	8	2	4	2	0	2	0	2	2
O2 Anr. + RF	2849	128	11	5413	236	53	70	70	17	2	11	11	0	13	2	0	0	0	0	2
O2 Anr. + RF	1972	66	17	2219	173	45	46	33	7	4	14	15	5	10	5	1	9	0	9	10
O2 Anr. + RF	1734	86	12	67	139	67	47	43	6	4	20	22	9	17	13	3	14	0	19	9
O2 Anr. + RF	7136	697	93	2330	1027	273	266	231	15	87	150	247	140	247	223	37	291	34	342	168
O2 Anr. + RF	2194	117	16	4205	146	59	48	37	11	7	16	18	8	12	7	1	11	0	13	9
O2 Anr. + RF	1465	119	28	5158	258	32	137	735	19	7	13	13	6	19	8	3	12	6	34	23
O2 Anr. + RF	628	20	3	681	88	18	34	79	9	3	5	8	3	4	3	1	4	1	5	3
O2 Anr. + RF	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
O2 Anr. + RF	448	17	10	102	75	29	37	78	7	3	5	4	1	4	1	0	3	0	4	3
O2 Anr. + RF	1151	28	14	251	103	15	37	91	9	1	4	4	1	3	1	0	1	0	4	3

Betriebsbedingung	1,3-Cl2Bz	1,4-Cl2Bz	1,2-Cl2Bz	1,3,5-Cl3Bz	1,2,4-Cl3Bz	1,2,3-Cl3Bz	1,2,4,5-Cl4Bz	1,2,3,4-Cl4Bz	Cl5Bz	Cl6Bz
	[ng/Nm³]									
Normalbetrieb	356	379	412	93	524	271	208	233	286	108
Normalbetrieb	254	250	318	79	601	254	241	223	325	277
CO Spitze	2774	1124	3039	613	3469	2243	1194	1801	1851	413
Memory I	589	324	845	196	1655	975	725	1024	1530	461
Memory II	457	366	613	125	945	536	360	539	808	430
Memory III	264	190	297	90	712	328	325	386	595	318
Memory IV	196	225	269	68	424	208	150	194	331	316
Memory V	294	204	308	94	646	260	268	276	380	137
Normalbetrieb	491	278	723	147	1144	567	594	691	1204	384
CO-Spitze	17478	10299	21014	3308	21851	144	7505	10807	9501	3286
Memory	5899	2863	10785	2344	23993	17959	11814	23899	33392	8594
Normalbetrieb	460	270	615	122	912	488	326	491	714	301
Normalbetrieb	137	130	54	54	481	224	184	230	359	157
CO-Spitze	272	304	148	134	1272	740	480	795	1283	711
Memory I	472	436	566	149	1182	570	507	665	1035	1119
Memory II	402	498	572	116	759	436	308	462	771	664
Memory III	426	525	527	104	887	464	314	460	656	441
Anf. O2 Anr..	422	257	408	143	1042	397	378	381	463	133
O2 Anr.	418	358	465	116	887	314	294	288	327	421
O2 Anr. + RF	334	280	384	112	681	255	276	261	327	219
O2 Anr. + RF	655	462	705	199	1442	483	393	355	397	126
O2 Anr. + RF	550	416	558	140	944	314	229	226	244	164
O2 Anr. + RF	473	353	500	119	866	270	193	182	173	101
O2 Anr. + RF	339	244	344	93	673	214	160	149	182	120
O2 Anr. + RF	266	216	315	78	562	190	149	166	211	83
O2 Anr. + RF	201	197	207	45	343	118	142	139	163	45
O2 Anr. + RF	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
O2 Anr. + RF	310	240	312	96	650	217	209	219	243	57
O2 Anr. + RF	246	185	217	74	523	180	198	189	251	79

Betriebsbedingung	2-ClPh	4-ClPh	3-ClPh	2,6-Cl2Ph	2,5-Cl2Ph	2,4-Cl2Ph	2,3-Cl2Ph	3,4-Cl2Ph	2,4,6-Cl3Ph	2,3,5-Cl3Ph	2,3,6-Cl3Ph	2,4,5-Cl3Ph	2,3,4-Cl3Ph	2,3,4,5-Cl4Ph	2,3,4,6-Cl4Ph	2,3,5,6-Cl4Ph	Cl5Ph
	[ng/Nm³]																
Normalbetrieb	1000	31	2294	105	400	14	40	40	512	22	39	88	95	15	228	75	309
Normalbetrieb	604	41	692	71	265	20	41	44	358	22	45	107	104	14	225	86	246
CO Spitze	95371	4021	74771	4230	17001	228	1235	1556	13527	629	803	1956	1945	391	5224	1434	3167
Memory I	1850	171	1200	180	936	60	293	316	2324	215	336	965	1080	201	4731	1376	3587
Memory II	1360	164	937	100	514	60	108	120	579	49	111	307	333	33	668	410	1210
Memory III	1362	32	1008	112	331	19	57	75	1256	88	80	232	216	117	2910	273	1142
Memory IV	479	40	848	95	394	14	44	55	1078	53	42	128	119	72	1816	142	630
Memory V	438	34	491	59	259	17	48	66	554	64	59	138	130	99	1212	139	390
Normalbetrieb	2943	41	9968	201	1328	30	86	102	1660	91	109	295	288	97	2543	318	1858
CO-Spitze	46303	19887	85082	4507	29290	2504	8752	12263	21116	3632	4764	7115	7007	2346	10869	3974	5390
Memory	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Normalbetrieb	2192	102	7377	197	650	27	103	124	1179	83	85	291	280	56	1476	266	1042
Normalbetrieb	809	43	2059	95	457	17	59	76	484	46	58	159	164	40	669	148	457
CO-Spitze	7414	199	14181	1996	4100	90	243	328	6556	306	287	827	739	151	3352	868	2550
Memory I	3083	35	14786	148	1376	37	80	19	583	84	120	179	179	98	1006	315	1093
Memory II	11175	39	32045	340	2531	29	81	91	2819	93	75	249	247	134	3255	282	1289
Memory III	5150	49	13545	453	1470	32	105	126	2768	125	96	298	312	159	3350	315	1024
Anf. O2 Anr..	7184	838	17004	1052	3874	260	894	1028	6263	576	776	1938	1729	376	7197	1359	3565
O2 Anr.	772	101	1275	242	646	44	147	194	1098	138	121	287	263	160	1949	203	481
O2 Anr. + RF	1936	69	1583	252	684	33	99	160	1057	118	107	258	256	170	1775	201	538
O2 Anr. + RF	4438	150	3111	203	689	98	286	99	501	198	271	411	386	270	1305	375	613
O2 Anr. + RF	1410	263	1111	420	1238	97	235	337	1931	177	170	424	401	143	1871	261	418
O2 Anr. + RF	1313	330	1348	240	1080	92	247	398	1131	158	165	401	369	117	1368	211	367
O2 Anr. + RF	1953	153	3739	153	755	60	163	242	1072	136	130	315	286	154	1514	204	401
O2 Anr. + RF	1412	84	2866	60	289	30	79	109	389	60	66	141	123	66	597	90	176
O2 Anr. + RF	218	64	305	51	346	28	64	92	398	61	55	118	106	71	735	74	176
O2 Anr. + RF	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
O2 Anr. + RF	318	73	638	91	480	27	68	103	788	67	59	165	155	72	1247	96	252
O2 Anr. + RF	180	57	120	81	355	27	60	90	601	65	60	156	142	108	1118	110	312

Betriebszustand	Normalbetrieb	CO-Spitze	Memory ng/Nm ³	Memory
1,2,3,4-T DD	0,0741	1,0479	0,6135	0,1107
(1,2,3,4/1,2,3,6/1,2,6,9-T DD	0,0685	1,7409	0,8757	0,2043
1,2,3,7/1,2,3,8-T DD	0,3084	5,3498	2,9168	0,7387
1,2,3,9/1,2,6,7/1,2,7,8-T DD	0,2722	2,5268	2,1158	0,6829
1,2,4,7/1,2,4,8/1,4,6,9-T DD	0,3069	4,7388	3,0019	0,7007
1,2,6,8-T DD	0,1719	1,3387	1,3386	0,3766
1,2,7,9-T DD	0,1899	1,6228	1,4198	0,3987
1,2,8,9-T DD	0,0430	0,4752	0,3865	0,1043
1,3,6,8-T DD	0,2287	11,6867	1,9619	0,3879
1,3,6,9-T DD	0,1287	1,6698	1,0400	0,2170
1,3,7,8/1,2,4,6/1,2,4,9-T DD	0,4038	4,5344	2,6410	0,7815
1,3,7,9-T DD	0,1863	7,8532	1,4007	0,3179
1,4,7,8-T DD	0,0620	0,9343	0,6142	0,1610
2,3,7,8-T DD	0,2103	1,8672	1,2312	0,4846
1,2,3,4,6/1,2,3,4,7-Pe DD				
1,2,3,6,7-Pe DD	0,2020	1,5688	1,6998	0,5790
1,2,3,6,8-Pe DD	0,3077	10,3486	3,3677	0,6647
1,2,3,6,9/1,2,4,6,7/1,2,4,8,9-Pe DD	-	-	-	-
1,2,3,7,8-Pe DD	0,3199	4,4904	2,7979	0,7306
1,2,3,7,9-Pe DD	0,3679	7,0964	3,4043	0,7919
1,2,3,8,9-Pe DD	0,1678	1,8041	1,4864	0,4259
1,2,4,6,8/1,2,4,7,9-Pe DD	0,5398	9,4241	5,8068	1,3379
1,2,4,6,9-Pe DD	0,1209	1,9335	1,3094	0,3002
1,2,4,7,8-Pe DD	0,2500	4,8150	2,6950	0,6532
1,2,3,4,6,7-Hx DD	0,2959	3,0517	2,9012	0,7250
1,2,3,4,6,8-Hx DD	0,5424	10,2696	4,6379	1,1338
1,2,3,4,6,9-Hx DD	0,1617	1,4812	1,4992	0,5596
1,2,3,4,7,8-Hx DD	0,2167	1,6695	1,9310	0,5277
1,2,3,6,7,8-Hx DD	0,2561	2,5843	2,2875	0,5926
1,2,3,6,7,9/1,2,3,6,8,9-Hx DD	0,8881	9,9096	9,4136	2,1269
1,2,3,7,8,9-Hx DD	0,2363	2,1608	2,1929	0,5356
1,2,4,6,7,9/1,2,4,6,8,9-Hx DD	0,3762	4,1823	4,4009	1,1281
1,2,3,4,6,7,8-Hp DD	1,5011	7,8009	9,5413	3,3865
1,2,3,4,6,7,9-Hp DD	1,4040	8,2161	8,9979	3,7492
Octa-DD	3,9675	10,0907	11,4598	9,0635

Betriebszustand	Normalbetrieb	CO-Spitze	Memory ng/Nm ³	Memory
1,2,3,4/1,2,3,6/1,2,3,8/1,6,7,8/2,4,6,7-T DF	5,6691	55,3749	40,9470	11,7761
1,2,3,7/1,3,6,9/2,3,6,8	3,4437	25,2695	22,5480	6,5623
1,2,3,9-T DF	0,2681	1,9555	1,7654	0,6521
1,2,4,6/1,2,4,7/1,3,4,6/1,3,7,8-T DF	7,7428	59,7292	42,6568	14,8546
1,2,4,8/1,3,6,7/1,3,7,9-TDF	5,0681	34,0309	24,7793	9,3902
1,2,4,9/(1,2,6,7)-T DF	0,5561	6,7715	7,3135	1,8671
1,2,6,7-T DF	1,7918	13,3210	9,8394	3,5390
1,2,6,8-T DF	0,8823	5,1190	7,0148	2,0519
1,2,6,9/3,4,6,7-T DF	0,3588	2,6268	2,4582	0,8529
1,2,7,8-T DF	0,4081	8,5803	4,5814	1,6559
1,2,7,9/2,3,4,6/2,3,4,7/2,3,4,8/2,3,7,8-T DF	1,6737	10,1130	6,7890	2,5467
1,2,8,9-T DF	0,1117	0,9929	0,6675	0,2470
1,3,4,7-T DF	0,6838	5,7956	6,1198	1,6242
1,3,4,8-T DF	1,4232	12,4323	8,1266	2,5921
1,3,4,9-T DF	1,5090	12,7229	16,9148	3,9898
1,3,6,8-T DF	2,5650	15,7976	9,0308	4,1900
1,4,6,7/1,4,7,8	1,9505	15,9930	8,8621	3,3979
1,4,6,8-T DF	1,4334	11,5324	7,9053	2,5486
1,4,6,9-T DF	2,5482	17,0047	11,1816	4,3521
2,3,6,7-T DF	4,1370	33,0143	25,0110	7,1931
1,2,3,4,6/1,2,3,4,7/1,2,4,6,9/2,3,4,6,8-Pe DF	2,1222	34,3553	22,8955	6,6392
1,2,3,4,8-Pe DF	0,5637	8,2238	6,0684	1,4378
1,2,3,4,9-Pe DF	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
1,2,3,6,7-Pe DF	2,4892	27,3849	18,7555	5,7372
1,2,3,6,8/1,2,4,6,7/1,2,4,7,8/1,3,4,6,7/1,3,4,7,8-Pe DF	7,1150	74,1847	46,4090	16,9273
1,2,3,6,9/1,2,4,8,9/1,2,6,7,9/2,3,4,7,8-Pe DF	4,1231	53,2229	39,0734	10,6343
1,2,3,7,8-Pe DF	1,8069	24,8360	11,2178	3,8270
1,2,3,7,9/1,2,6,7,8	0,3848	3,1662	1,9514	0,8755
1,2,3,8,9-Pe DF	-	-	-	-
1,2,4,7,9/1,3,4,6,9	0,9570	13,7352	9,3992	2,9586
1,3,4,7,9/1,4,6,7,8	0,5661	5,9065	2,8475	1,2517
1,3,6,7,8-Pe DF	4,4082	45,3849	29,6777	11,2359
2,3,4,6,7-Pe DF	0,1683	2,2450	2,4335	0,8108
1,2,3,4,6,7-Hx DF	1,7584	18,2990	17,0450	5,0710
1,2,3,4,6,8-Hx DF	1,4337	17,0556	14,0074	4,2101
1,2,3,4,6,9/1,2,3,6,7,9-Hx DF	0,3716	4,2543	2,8621	0,9754
1,2,3,4,7,8-Hx DF	1,9549	23,7829	16,7323	4,4151
1,2,3,4,7,9-Hx DF	0,4598	4,6936	2,6893	0,8777
1,2,3,4,8,9/1,2,3,7,8,9-Hx DF	0,5518	5,3007	4,4583	1,5488
1,2,3,6,7,8-Hx DF	1,8475	23,8472	15,4385	5,0965
1,2,3,6,8,9-Hx DF	0,4509	6,4880	3,0633	0,9865
1,2,4,6,7,8/1,3,4,6,7,8-Hx DF	6,4161	83,7306	50,2590	14,5259
1,2,4,6,7,9-Hx DF	0,6337	7,8616	5,0743	1,7396
1,2,4,6,8,9-Hx DF	0,1910	2,8629	1,7537	0,6706
1,3,4,6,7,9-Hx DF	0,6921	7,1691	4,4169	1,3690
2,3,4,6,7,8-Hx DF	1,7857	16,7194	14,6217	4,7480
1,2,3,4,6,7,8-Hp DF	4,1699	35,9489	35,0732	14,9882
1,2,3,4,6,7,9-Hp DF	0,8334	8,8737	5,8799	2,7682
1,2,3,4,6,8,9-Hp DF	0,4842	5,9969	4,2522	2,3947
1,2,3,4,7,8,9-Hp DF	0,7009	6,1227	5,0885	1,7726
Octa DF	2,0812	8,9710	10,3315	11,0357

Hausmüllverbrennungsanlage 1 Kesselasche

Betriebsbeding- ung	I-TEQ [ng/kg]	NA	ACY	ACE	Flu	PHE	ANT	FLA	PYR	RE	BaA	CHR/TF	BbF	BkF	BeP	BaP	PE	IcdP	DBah	ABghiP	CO
		[µg/kg]																			
CO-Spitze	8922	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Memory	3873	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Memory	7732	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Memory	1697	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Memory	883	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Memory	1018	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Memory	1031	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Normalbetrieb	615	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Normalbetrieb	814	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Normalbetrieb	419	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Normalbetrieb	348	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Normalbetrieb	374	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Normalbetrieb	424	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Normalbetrieb	398	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Normalbetrieb	404	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Normalbetrieb	311	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Normalbetrieb	295	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Normalbetrieb	269	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Normalbetrieb	321	3266	848	833	383	110	46	19	34	4	3	4	3	4	3	4	2	10	12	9	17
Normalbetrieb	121	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CO-Spitze	349	4131	277	29	23	1390	90	927	1001	2	51	105	105	41	112	22	4	66	13	118	57
CO-Spitze	156	1273	178	10	11	668	50	452	471	2	30	61	63	26	64	20	4	30	6	47	16
Memory I	502	989	83	6	10	534	26	393	321	2	21	70	96	29	71	13	2	55	11	71	61
Memory II	207	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Memory III	408	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Normalbetrieb	228	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CO-Spitze	120	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Normalbetrieb	207	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Normalbetrieb	361	90	9	7	11	26	4	9	9	2	3	5	9	3	4	1	1	5	3	5	13
CO-Spitze	176	83	29	3	6	21	3	7	10	0	1	2	4	2	2	2	0	3	0	4	5
Memory I	96	52	6	6	8	20	2	5	6	1	1	2	4	1	2	1	0	3	0	3	0
Memory II,	684	291	43	32	20	36	4	10	12	2	3	6	13	5	5	4	2	11	12	9	19
Memory III,	255	40	4	6	14	36	3	6	5	1	1	2	5	2	2	3	0	2	0	2	4
Memory IV,	413	60	8	6	9	22	2	8	8	2	1	2	6	2	2	2	0	4	0	4	8
Anf. O2 Anr.	424	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
RF	584	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
O2 Anr. + RF	297	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
O2 Anr. + RF	654	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
O2 Anr. + RF	432	79	24	4	11	21	3	10	27	1	1	2	3	1	2	2	0	2	0	5	0
O2 Anr. + RF	628	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
O2 Anr. + RF	369	56	13	3	12	16	2	5	9	0	1	1	3	1	1	1	0	0	0	2	0
O2 Anr. + RF	534	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
O2 Anr. + RF	513	71	14	5	12	17	1	5	6	1	0	1	2	1	1	0	0	0	0	2	0
O2 Anr. + RF	443	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
O2 Anr. + RF	385	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
O2 Anr. + RF	419	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
O2 Anr. + RF	372	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
O2 Anr. + RF	493	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
O2 Anr. + RF	258	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
O2 Anr. + RF	411	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
O2 Anr. + RF	1200	84	16	6	8	24	2	5	7	1	0	1	2	0	1	0	0	0	0	2	0
O2 Anr. + RF	448	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
O2 Anr. + RF	416	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
O2 Anr. + RF	418	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
O2 Anr. + RF	505	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
O2 Anr. + RF	645	49	3	2	3	11	1	3	3	0	0	1	1	0	1	0	0	0	0	0	0
O2 Anr. + RF	363	83	10	3	5	16	1	7	7	1	0	2	4	1	2	0	0	0	0	0	0
O2 Anr. + RF	546	58	3	2	3	17	1	11	6	1	0	2	5	1	2	0	0	0	0	0	0

Hausmüllverbrennungsanlage 2: Gasphase

Betriebsbedingung	CI4DD	CI5DD	CI6DD	CI7DD	CI8DD
Normalbetrieb	1,35	1,17	0,79	0,68	1,13
Normalbetrieb	1,72	3,41	3,14	4,17	7,52
Lastabsenkung	1,00	1,94	3,06	4,69	9,49
Last 80%	1,28	1,55	1,09	1,73	3,28
Normalbetrieb	1,05	1,86	2,42	3,27	5,19
Normalbetrieb	1,44	2,26	2,47	4,18	8,16
Normalbetrieb	1,84	3,21	4,28	6,04	9,42
Normalbetrieb	1,86	2,94	3,24	4,16	6,84
Normalbetrieb	1,59	3,10	3,95	5,94	12,33
Normalbetrieb	0,98	1,59	1,91	3,15	6,75
Normalbetrieb	1,01	1,54	1,73	3,71	8,07
Normalbetrieb	1,54	1,72	1,36	2,13	2,21
Normalbetrieb	0,14	1,54	1,57	2,80	6,44
Normalbetrieb	1,68	1,98	2,36	2,98	5,75
O2 7,5 %	0,59	0,76	0,57	0,84	1,85
O2 7,5->9,5	1,13	1,29	1,34	1,60	2,66
Normalbetrieb	1,71	2,57	2,32	3,31	6,06
Normalbetrieb	1,62	2,64	3,44	4,52	8,38
Normalbetrieb	1,98	2,62	2,97	3,85	7,43
Normalbetrieb	1,29	2,11	1,83	2,60	4,48
Normalbetrieb	3,16	7,22	13,59	17,39	20,86
Normalbetrieb	11,56	1,71	1,27	2,58	4,23
Normalbetrieb	0,90	0,40	0,94	1,53	2,66
Normalbetrieb	0,62	1,40	1,99	2,92	5,35
Normalbetrieb	0,71	1,43	1,81	2,99	5,19
Normalbetrieb	1,08	1,09	3,41	5,50	10,43
Normalbetrieb	3,16	6,53	12,82	18,74	24,35
Normalbetrieb	0,73	1,62	2,16	6,78	11,90
Normalbetrieb	0,08	0,09	0,28	1,36	13,77

Betriebszustand	Normalbetrieb	80%Last	Normalbetrieb	Normalbetrieb	Normalbetrieb	O2 7,5%	Normalbetrieb
	ng/Nm ³						
1,2,3,4-T DD							
(1,2,3,4)/1,2,3,6/1,2,6,9-T DD	0,0340	0,0529	0,0937	0,0999	0,0755	0,0326	0,0788
1,2,3,7/1,2,3,8-T DD	0,1099	0,1522	0,2424	0,2752	0,2116	0,0757	0,2337
1,2,3,9/1,2,6,7/1,2,7,8-T DD	0,1145	0,1755	0,2916	0,2604	0,2454	0,0924	0,2960
1,2,4,7/1,2,4,8/1,4,6,9-T DD	0,0815	0,1448	0,2287	0,2200	0,1931	0,0584	0,1119
1,2,6,8-T DD	0,0402	0,0651	0,1249	0,1156	0,1019	0,0364	0,0722
1,2,7,9-T DD	0,0603	0,0894	0,1414	0,1402	0,1211	0,0498	0,1507
1,2,8,9-T DD	0,0154	0,0198	0,0471	0,0401	0,0408	0,0146	0,0515
1,3,6,8-T DD	0,0286	0,0509	0,0843	0,0875	0,0753	0,0213	0,0139
1,3,6,9-T DD	0,0304	0,0503	0,0760	0,0789	0,0693	0,0247	0,0428
1,3,7,8/1,2,4,6/1,2,4,9-T DD	0,1452	0,2257	0,3642	0,3688	0,3197	0,1244	0,4228
1,3,7,9-T DD	0,0386	0,0723	0,0945	0,1011	0,0831	0,0391	0,1343
1,4,7,8-T DD	0,0277	0,0429	0,0722	0,0732	0,0615	0,0223	0,0454
2,3,7,8-T DD	0,0815	0,1209	0,2143	0,2028	0,1800	0,0687	0,1996
1,2,3,4,6/1,2,3,4,7-Pe DD	0,0592	0,0538	0,1477	0,1213	0,1237	0,0285	0,0919
1,2,3,6,7-Pe DD	0,1748	0,3065	0,1812	0,1539	0,1832	0,0434	0,1819
1,2,3,6,8-Pe DD	0,1326	0,1209	0,3003	0,2314	0,2803	0,0632	0,1961
1,2,3,6,9/1,2,4,6,7/1,2,4,8,9-Pe DD	0,2165	0,2086	0,4815	0,4371	0,4753	0,1167	0,4373
1,2,3,7,8-Pe DD	0,1421	0,3109	0,5753	0,5306	0,5789	0,1322	0,5262
1,2,3,7,9-Pe DD	0,1809	0,1723	0,3477	0,3044	0,3667	0,0917	0,3419
1,2,3,8,9-Pe DD	0,1116	0,0920	0,2290	0,1990	0,2205	0,0523	0,2017
1,2,4,6,8/1,2,4,7,9-Pe DD	0,2353	0,2571	0,5495	0,5032	0,5214	0,1203	0,3549
1,2,4,6,9-Pe DD	0,0530	0,0573	0,1181	0,1036	0,1177	0,0295	0,0907
1,2,4,7,8-Pe DD	0,1742	0,1911	0,4010	0,3675	0,4076	0,0899	0,2714
1,2,3,4,6,7-Hx DD	0,2132	0,1507	0,4261	0,3578	0,4654	0,0812	0,3802
1,2,3,4,6,8-Hx DD	0,2588	0,1978	0,8146	0,4359	0,5856	0,1059	0,3485
1,2,3,4,6,9-Hx DD	0,0000	0,0000	0,1867	0,1307	0,1576	0,0306	0,1025
1,2,3,4,7,8-Hx DD	0,1708	0,1339	0,3029	0,2708	0,3365	0,0604	0,2557
1,2,3,6,7,8-Hx DD	0,1692	0,1086	0,4056	0,2938	0,3946	0,0621	0,2795
1,2,3,6,7,9/1,2,3,6,8,9-Hx DD	0,7119	0,5249	1,4361	1,1872	1,4795	0,2694	1,0747
1,2,3,7,8,9-Hx DD	0,1274	0,0839	0,2709	0,2135	0,2689	0,0488	0,2042
1,2,4,6,7,9/1,2,4,6,8,9-Hx DD	0,2747	0,2119	0,6329	0,5238	0,6355	0,1059	0,0000
1,2,3,4,6,7,8-Hp DD	1,3495	0,9058	3,0427	2,1600	3,1440	0,4473	1,7607
1,2,3,4,6,7,9-Hp DD	1,2378	0,8529	2,9537	1,9769	2,8034	0,4002	1,5920
Octa-DD	4,8444	3,3372	9,5391	6,7679	12,3026	1,8325	6,0626

Betriebszustand	Normalbetrieb	80%Last	Normalbetrieb	Normalbetrieb ng/Nm ³	Normalbetrieb	O2 7,5%	Normalbetrieb
1,2,3,4/1,2,3,6/1,2,3,8/1,6,7,8/2,4,6,7-T DF	0,6057	1,1917	2,2389	2,1663	1,7809	0,4751	1,2966
1,2,3,7/1,3,6,9/2,3,6,8	1,1195	1,8622	3,6249	3,4180	2,8071	1,0541	3,1113
1,2,3,9-T DF	0,0435	0,0724	0,1809	0,1624	0,1800	0,0512	0,2096
1,2,4,6/1,2,4,7/1,3,4,6/1,3,7,8-T DF	1,6602	2,9196	6,4520	6,4326	5,2941	1,8361	5,2176
1,2,4,8/1,3,6,7/1,3,7,9-TDF	0,5354	1,0768	4,0410	4,0350	3,1979	0,4286	0,6398
1,2,4,9/(1,2,6,7)-T DF	0,2634	0,3650	1,0154	0,6944	0,6741	0,2007	0,6084
1,2,6,7-T DF	0,2912	0,4679	0,9406	0,8028	0,6719	0,2182	0,7665
1,2,6,8-T DF	0,1665	0,3215	0,6833	0,6783	0,5693	0,1393	0,0674
1,2,6,9/3,4,6,7-T DF	0,0627	0,0948	0,3710	0,3349	0,3256	0,0441	0,1473
1,2,7,8-T DF	0,1777	0,0000	0,5370	0,4345	0,3672	0,0357	0,1252
1,2,7,9/2,3,4,6/2,3,4,7/2,3,4,8/2,3,7,8-T DF	0,3844	0,6147	1,2369	1,1229	0,9189	0,3509	1,1717
1,2,8,9-T DF	0,0000	0,0000	0,0000	0,1545	0,0000	0,0000	0,0000
1,3,4,7-T DF	0,1056	0,1608	0,3487	0,3301	0,2918	0,0229	0,0000
1,3,4,8-T DF	0,1938	0,3010	1,0542	1,0072	0,8502	0,1741	0,3326
1,3,4,9-T DF	0,1777	0,3177	0,6052	0,5845	0,5676	0,1596	0,5851
1,3,6,8-T DF	0,1560	0,2342	1,8176	1,9584	1,5701	0,0000	0,0000
1,4,6,7/1,4,7,8	0,2575	0,5643	1,7515	1,7510	1,4553	0,1322	0,2113
1,4,6,8-T DF	0,1694	0,2342	0,9600	0,9749	0,8420	0,0000	0,0000
1,4,6,9-T DF	0,4935	0,9884	2,0203	1,8622	1,6026	0,5579	1,7517
2,3,6,7-T DF	1,2905	1,8511	3,6277	3,5349	3,2602	0,9470	3,9975
1,2,3,4,6/1,2,3,4,7/1,2,4,6,9/2,3,4,6,8-Pe DF	0,9389	1,2928	2,6318	2,3411	2,0968	0,5257	1,7895
1,2,3,4,8-Pe DF	0,8488	0,0000	0,5027	0,4460	0,4116	0,0397	0,1213
1,2,3,4,9-Pe DF	0,1113	0,1115	0,2878	0,2022	0,2390	0,0618	0,2848
1,2,3,6,7-Pe DF	0,8550	1,0719	2,6154	2,3609	2,1608	0,4981	1,5962
1,2,3,6,8/1,2,4,6,7/1,2,4,7,8/1,3,4,6,7/1,3,4,7,8-Pe DF	2,8020	3,8165	8,8348	8,1009	7,2643	1,5183	4,8180
1,2,3,6,9/1,2,4,8,9/1,2,6,7,9/2,3,4,7,8-Pe DF	2,0714	2,1493	5,8461	4,7300	4,6853	1,1398	4,6470
1,2,3,7,8-Pe DF	0,8488	0,9335	2,4717	2,0845	1,9770	0,6060	2,3046
1,2,3,7,9/1,2,6,7,8	0,1671	0,1972	0,5325	0,4306	0,4217	0,1298	0,5183
1,2,3,8,9-Pe DF	0,0943	0,0937	0,0233	0,0612	0,0760	0,0062	0,1229
1,2,4,7,9/1,3,4,6,9	0,1581	0,2391	0,8245	0,7431	0,6954	0,1324	0,5029
1,3,4,7,9/1,4,6,7,8	0,2263	0,3844	0,9077	0,7818	0,7536	0,1233	0,2840
1,3,6,7,8-Pe DF	1,4101	2,0134	5,4292	5,3011	4,4809	0,8622	2,6584
2,3,4,6,7-Pe DF	0,0705	0,0864	0,1831	0,1184	0,1788	0,0312	0,1316
1,2,3,4,6,7-Hx DF	0,5500	0,5579	1,8186	1,4930	1,6568	0,2892	1,1871
1,2,3,4,6,8-Hx DF	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,2929	0,0000	0,0000
1,2,3,4,6,9/1,2,3,6,7,9-Hx DF	0,1434	0,0000	0,3979	0,2845	0,3472	0,0583	0,2852
1,2,3,4,7,8-Hx DF	1,2054	0,9169	2,9061	2,4132	2,7782	0,4957	2,2853
1,2,3,4,7,9-Hx DF	0,1915	0,1206	0,5508	0,4080	0,5275	0,0899	0,4666
1,2,3,4,8,9/1,2,3,7,8,9-Hx DF	0,2882	0,2408	0,8040	0,5415	0,7314	0,1283	0,5602
1,2,3,6,7,8-Hx DF	1,2648	0,8906	2,9886	2,5336	2,9423	0,5144	2,4183
1,2,3,6,8,9-Hx DF	0,3049	0,1610	0,7126	0,5670	0,6821	0,1227	0,6427
1,2,4,6,7,8/1,3,4,6,7,8-Hx DF	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,2929	0,0000	0,0000
1,2,4,6,7,9-Hx DF	0,2226	0,1887	0,7743	0,6130	0,7002	0,0000	0,0000
1,2,4,6,8,9-Hx DF	0,0938	0,0859	0,3102	0,2414	0,2875	0,0496	0,2460
1,3,4,6,7,9-Hx DF	0,0843	0,0850	0,4824	0,3432	0,5293	0,0000	0,0000
2,3,4,6,7,8-Hx DF	0,9302	0,6585	2,7012	1,7857	2,0432	0,3961	1,6928
1,2,3,4,6,7,8-Hp DF	2,9577	2,0859	7,6651	6,2785	8,2518	1,1165	4,6006
1,2,3,4,6,7,9-Hp DF	0,6288	0,5219	1,8902	1,4107	1,7922	0,2391	1,0266
1,2,3,4,6,8,9-Hp DF	0,4856	0,4344	1,4513	1,0867	1,5230	0,1986	0,8036
1,2,3,4,7,8,9-Hp DF	0,4254	0,3321	1,1649	0,8921	1,2195	0,1629	0,7241
Octa DF	1,2870	1,3375	3,7604	2,7924	4,4616	0,5047	1,8221

Hausmüllverbrennungsanlage 3: Gasphase

Betriebsbeding- ung	CI4DD	CI5DD	CI6DD [ng/Nm3]	CI7DD	CI8DD
Normalbetrieb	2,98	3,55	3,05	3,86	5,74
Normalbetrieb	5,05	5,88	4,14	3,83	4,12
Normalbetrieb	3,72	4,99	4,39	6,02	9,26
Normalbetrieb	3,12	3,42	2,10	2,55	3,84
Normalbetrieb	5,01	3,72	4,35	6,16	10,95
Abfahren	3,93	4,78	3,70	4,05	6,00
Abfahren	1,81	2,80	2,81	2,83	2,88
Aufheizen	4,89	9,36	14,46	14,05	15,71
Aufheizen	3,15	9,66	23,59	35,95	55,59
Aufheizen	14,11	25,22	33,09	27,69	27,24
Aufheizen	21,48	32,47	33,39	28,63	19,84
Müllaufgabe	78,98	264,46	419,62	471,64	421,34
2 h nach Müllaufg.	26,18	10,40	151,28	228,75	244,16
4 h nach Müllaufg.	6,01	21,00	47,90	47,90	81,09
6 h nach Müllaufg.	8,94	28,15	68,82	112,47	128,66
Müllaufg.	4,43	13,21	34,11	50,27	60,15
Normalbetrieb	6,90	18,09	36,87	58,76	50,83
Normalbetrieb	5,56	14,87	30,13	42,66	30,14
Normalbetrieb	1,41	3,48	6,41	9,14	8,79
Normalbetrieb	1,93	4,65	8,19	11,85	10,48
Normalbetrieb	1,63	3,46	4,87	7,66	6,72
Normalbetrieb	2,30	3,55	4,74	6,29	8,64
Normalbetrieb	2,63	3,64	4,35	10,05	13,21
Normalbetrieb	2,63	2,53	2,22	2,93	3,65
Normalbetrieb	4,95	6,08	4,64	6,01	6,74
Normalbetrieb	3,56	5,77	4,45	4,31	4,72
5 h nach WS	9,95	19,48	34,92	55,51	31,15
7 h nach WS	7,55	12,93	23,56	37,68	20,85
Normalbetrieb	3,15	3,42	3,06	4,84	3,29
Normalbetrieb	2,23	2,93	2,39	2,78	3,59
Normalbetrieb	1,66	1,92	1,73	2,10	2,44
Normalbetrieb	2,52	2,40	2,01	1,87	2,38

Betriebsbedingung	CI4DF	CI5DF	[ng/Nm ³]		
			CI6DF	CI7DF	CI8DF
Normalbetrieb	42,36	26,25	8,80	5,67	1,91
Normalbetrieb	71,91	45,73	12,33	6,22	1,43
Normalbetrieb	66,65	40,25	16,11	9,05	2,76
Normalbetrieb	59,05	36,87	10,40	4,67	1,75
Normalbetrieb	102,73	65,31	20,92	10,96	4,99
Abfahren	71,18	55,51	15,21	8,39	3,10
Abfahren	38,59	33,55	9,06	5,49	2,01
Aufheizen	11,51	11,75	9,67	9,06	1,76
Aufheizen	10,25	13,80	16,70	24,94	5,81
Aufheizen	26,77	18,80	14,05	13,93	3,31
Aufheizen	38,82	28,67	11,24	11,20	2,78
Müllaufgabe	240,11	275,75	189,37	256,23	57,57
2 h nach Müllaufg.	102,89	132,21	106,97	167,61	34,89
4 h nach Müllaufg.	31,60	46,29	34,19	54,20	13,22
6 h nach Müllaufg.	46,90	56,51	46,87	80,25	22,33
Müllaufg.	23,50	24,92	19,50	36,38	11,37
Normalbetrieb	35,51	39,42	29,83	37,30	10,81
Normalbetrieb	54,14	56,91	31,57	24,25	6,92
Normalbetrieb	11,26	10,79	6,05	5,73	1,69
Normalbetrieb	18,15	15,46	8,69	8,26	2,91
Normalbetrieb	13,95	12,87	6,30	5,77	2,19
Normalbetrieb	46,29	29,71	4,74	6,83	2,31
Normalbetrieb	42,26	26,62	14,73	8,41	2,91
Normalbetrieb	35,32	16,42	4,66	3,25	0,94
Normalbetrieb	75,09	46,52	15,06	7,23	1,67
Normalbetrieb	67,69	43,65	8,47	5,05	1,38
5 h nach WS	86,21	55,49	10,88	5,66	1,38
7 h nach WS	67,70	42,40	37,72	17,15	5,85
Normalbetrieb	69,98	36,45	14,65	7,22	1,37
Normalbetrieb	52,08	34,09	10,03	5,61	1,88
Normalbetrieb	42,13	24,05	7,49	3,65	1,27
Normalbetrieb	56,99	28,61	8,03	3,67	1,28

Betriebsbedingung	NAP	ACY	ACE	Flu	PHE	ANT	FLA	PYR	RE	BaA	CHR/TP [ng/Nm³]	BbF	BkF	BeP	BaP	PE	IcdP	DBah		
																		A	BghiP	CO
Normalbetrieb	7663	5185	4462	3380	700	294	68	115	15	5	7	7	2	2	2	1	2	2	3	105
Normalbetrieb	518	13	9	15	34	7	5	5	5	1	1	2	0	1	0	0	1	1	1	22
Normalbetrieb	752	15	6	15	26	24	5	5	33	0	2	4	0	0	0	0	0	1	1	90
Normalbetrieb	653	18	9	22	50	6	15	12	16	1	3	5	1	1	0	1	1	1	1	1
Normalbetrieb	1114	67	10	46	74	4	13	11	9	1	4	6	1	1	1	2	1	1	1	1
Abfahren	817	18	6	16	36	5	7	7	115	0	1	4	0	1	1	1	1	0	3	1
Abfahren	976	8	7	21	36	5	8	6	27	1	3	7	1	1	2	1	1	1	4	2
Aufheizen	119455	745	742	10142	34364	599	1206	3022	189	56	205	18	5	15	3	1	6	1	11	7
Aufheizen	157288	980	607	11402	51687	1207	1925	5215	278	115	407	41	11	34	5	1	13	2	22	9
Aufheizen	154367	387	1309	4622	37080	911	1293	3410	135	53	236	14	2	10	1	0	2	1	3	2
Aufheizen	1562	16	9	35	1949	27	258	699	40	18	79	5	1	2	0	0	0	0	1	1
Müllaufgabe	2994	36	16	49	1198	37	639	2323	169	335	1383	131	40	114	12	3	33	2	55	22
2 h nach Müllaufg.	2482	133	13	78	455	123	119	271	25	45	265	46	8	38	2	0	10	1	11	4
4 h nach Müllaufg.	779	17	8	19	90	14	28	63	43	3	17	7	1	5	0	0	1	0	1	1
6 h nach Müllaufg.	1383	62	24	40	108	32	27	56	8	3	16	8	2	4	0	0	2	0	2	1
Müllaufg.	1572	36	57	84	150	12	23	30	10	2	7	5	1	2	0	0	1	0	1	1
Normalbetrieb	1106	36	21	47	115	5	14	17	10	1	6	4	1	1	0	0	1	0	1	0
Normalbetrieb	640	188	11	27	84	8	14	12	5	1	4	4	1	1	0	0	1	0	1	1
Normalbetrieb	700	23	5	17	56	9	10	8	5	1	3	3	1	1	0	0	0	0	1	0
Normalbetrieb	1118	120	4	31	50	4	13	10	12	1	3	4	1	1	0	0	1	0	1	1
Normalbetrieb	744	119	3	20	41	6	9	7	22	0	2	3	0	1	0	0	0	0	0	0
Normalbetrieb	272	5	1	3	16	2	3	3	1	0	1	2	1	0	0	0	0	0	0	1
Normalbetrieb	282	27	1	6	24	6	6	5	2	0	1	2	0	0	0	0	0	0	1	0
Normalbetrieb	864	104	80	82	57	13	10	9	11	1	3	5	1	1	1	1	2	1	2	126
Normalbetrieb	517	28	4	11	26	11	5	4	7	0	1	2	0	0	0	0	0	0	0	19
Normalbetrieb	800	7	4	9	26	4	7	7	11	1	2	3	0	1	0	1	0	0	1	33
5 h nach WS	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
7 h nach WS	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Normalbetrieb	1164	6	3	111	332	52	38	25	16	1	4	4	1	1	1	0	1	0	1	1
Normalbetrieb	994	10	2	43	63	3	13	10	4	0	1	3	0	1	0	0	0	0	0	0
Normalbetrieb	2140	224	22	92	77	37	13	14	42	4	3	138	1	2	5	2	3	2	1	30
Normalbetrieb	812	32	9	84	44	8	4	3	6	2	2	64	1	1	0	1	1	2	1	2

Betriebsbedingung	1,3-Cl2Bz	1,4-Cl2Bz	1,2-Cl2Bz	1,3,5-Cl3Bz	1,2,4-Cl3Bz	1,2,3-Cl3Bz	1,2,4,5-Cl3Bz	1,2,3,4-Cl4Bz	Cl5Bz	Cl6Bz
	[ng/Nm ³]									
Normalbetrieb	15	9	14	7	47	13	19	20	34	12
Normalbetrieb	17	10	15	8	53	15	24	23	40	15
Normalbetrieb	16	9	14	9	56	16	26	26	42	15
Normalbetrieb	21	13	21	11	72	21	33	32	45	17
Normalbetrieb	23	13	21	13	86	25	43	41	68	24
Abfahren	20	11	17	10	63	18	28	28	43	13
Abfahren	7	5	8	5	34	13	18	30	59	30
Aufheizen	5	85	13	2	12	16	13	26	85	123
Aufheizen	6	38	7	4	22	28	13	36	155	266
Aufheizen	34	36	46	15	101	134	48	129	293	215
Aufheizen	30	10	31	829	4561	7151	48	134	347	313
Müllaufgabe	174	81	276	37	318	276	87	234	421	811
2 h nach Müllaufg.	98	40	168	20	188	159	49	130	265	485
4 h nach Müllaufg.	39	17	68	7	67	57	22	51	99	114
6 h nach Müllaufg.	50	24	89	11	102	82	35	74	142	170
Müllaufg.	29	15	54	8	67	51	27	47	91	94
Normalbetrieb	19	10	32	8	62	40	25	45	102	72
Normalbetrieb	15	8	16	6	43	25	34	37	79	41
Normalbetrieb	13	8	13	5	33	14	19	18	30	16
Normalbetrieb	14	10	15	6	39	17	24	24	40	20
Normalbetrieb	15	9	16	6	35	13	19	17	27	12
Normalbetrieb	5	4	5	2	16	6	8	7	14	6
Normalbetrieb	8	5	7	4	24	8	12	12	22	13
Normalbetrieb	10	6	10	5	31	9	13	13	22	9
Normalbetrieb	12	7	11	6	40	12	19	19	36	13
Normalbetrieb	13	8	12	7	45	13	23	23	45	18
5 h nach WS	25	15	24	9	65	35	35	39	84	33
7 h nach WS	22	13	23	11	73	33	38	41	102	45
Normalbetrieb	13	9	12	6	37	10	18	14	17	5
Normalbetrieb	14	9	12	8	44	13	24	20	28	9
Normalbetrieb	115	80	88	58	337	84	173	159	242	86
Normalbetrieb	165	87	127	64	406	105	187	173	270	70

Betriebsbedingung	[ng/Nm ³]																
	2-CIPh	4-CIPh	3-CIPh	2,6-CI2Ph	2,5-CI2Ph	2,4-CI2Ph	2,3-CI2Ph	3,4-CL2Ph	2,4,6-CI3Ph	2,3,5-CI3Ph	2,3,6-CI3Ph	2,4,5-CI3Ph	2,3,4-CL3Ph	2,3,4,5-CI4Ph	2,3,4,6-CI4Ph	2,3,5,6-CI4Ph	CI5Ph
Normalbetrieb	49	13	32	14	79	29	11	29	538	40	83	126	89	70	923	678	474
Normalbetrieb	21	7	16	9	85	6	10	14	476	9	28	75	55	23	561	108	616
Normalbetrieb	29	4	23	11	64	3	7	9	450	7	19	57	41	7	531	79	499
Normalbetrieb	20	1	8	7	47	2	6	2	441	5	11	36	32	20	381	34	284
Normalbetrieb	18	1	15	6	47	0	6	3	348	3	8	32	26	3	260	26	344
Abfahren	29	1	23	7	52	3	6	3	218	3	10	32	27	2	146	33	
Abfahren	87	1	70	30	24	1	0	2	87	0	2	6	5	155	79	20	139
Aufheizen	1879	88	5941	99	3105	10	19	74	4929	6	23	134	85	3	432	76	830
Aufheizen	5751	51	8751	194	7511	8	16	59	5540	4	15	93	54	2	182	47	447
Aufheizen	5950	57	4490	185	5805	10	62	37	10385	10	45	186	130	10	574	100	1842
Aufheizen	84	22	306	12	261	22	19	23	2263	5	27	139	83	4	1014	117	2691
Müllaufgabe	1450	503	2100	270	2822	177	329	585	5182	53	212	2255	1496	42	2470	1590	6990
2 h nach Müllaufg.	707	224	1045	132	1612	102	153	315	3084	27	109	1285	793	41	1334	914	3372
4 h nach Müllaufg.	319	71	416	53	668	32	49	106	1293	10	44	490	286	16	537	335	1342
6 h nach Müllaufg.	387	85	516	68	1051	58	67	142	2238	14	70	777	476	9	915	528	2284
Müllaufg.	249	59	347	41	742	43	50	101	1765	9	51	609	370	21	807	426	1940
Normalbetrieb	164	36	209	30	589	23	36	66	2436	7	38	420	349	5	1287	330	2936
Normalbetrieb	59	16	56	23	279	13	24	32	1136	5	23	183	258	3	698	156	1166
Normalbetrieb	44	8	47	8	127	8	9	19	424	2	14	70	89	2	239	65	437
Normalbetrieb	55	10	59	20	155	8	12	14	638	2	14	85	110	2	352	78	655
Normalbetrieb	56	11	66	15	128	7	12	18	304	3	18	77	95	3	196	83	484
Normalbetrieb	20	6	19	5	51	4	6	9	261	3	10	43	35	2	199	32	243
Normalbetrieb	29	8	29	6	66	4	8	11	385	5	19	62	53	24	340	52	463
Normalbetrieb	20	8	19	7	54	10	9	16	338	16	44	67	44	55	504	284	327
Normalbetrieb	18	4	14	6	51	5	7	8	356	6	14	46	36	9	485	59	461
Normalbetrieb	18	1	25	8	44	2	3	5	349	4	10	35	28	6	370	42	422
5 h nach WS	147	10	75	33	510	6	28	15	2728	12	33	206	140	8	744	160	1663
7 h nach WS	94	3	35	18	354	2	17	6	2566	7	17	118	87	7	744	93	1507
Normalbetrieb	66	12	70	19	104	10	14	19	206	3	17	61	53	2	118	40	249
Normalbetrieb	34	7	30	10	76	8	9	11	241	2	12	50	40	6	170	41	404
Normalbetrieb	19	3	24	6	44	1	5	16	815	4	6	36	22	4	690	26	468
Normalbetrieb	32	6	31	11	90	7	10	15	720	10	13	68	56	5	617	44	373

Betriebszustand	Müllaufg.																7 Wo. nach		
	Aufh.	Aufh.	Aufh.	Aufh.	Müllaufg.	2h nach Anf.	4h nach Anf.	6h nach Anf.	10h nach Anf.	22h nach Anf.	NB ng/Nm ³	NB	NB	NB	NB	NB	NB	7 Wo. nach Anf.	7 Wo. nach Anf.
(1,2,3,4)/1,2,3,6/1,2,6,9-T DD	0,25	0,13	0,91	1,12	5,17	0,93	0,41	0,61	0,29	0,50	0,13	0,25	0,09	0,10	0,04	0,14	0,13	0,22	0,10
1,2,3,7/1,2,3,8-T DD	0,37	0,17	1,15	1,34	6,51	1,27	0,56	0,88	0,34	0,75	0,34	0,55	0,35	0,53	0,03	0,56	0,45	0,61	0,30
1,2,3,9/1,2,6,7/1,2,7,8-T DD	0,06	0,04	0,31	0,14	1,35	0,36	0,16	0,32	0,14	0,19	0,42	0,68	0,38	0,59	0,05	0,64	0,50	0,67	0,32
1,2,4,7/1,2,4,8/1,4,6,9-T DD	0,36	0,19	1,23	1,53	6,46	1,15	0,51	0,80	0,40	0,65	0,35	0,50	0,32	0,49	0,02	0,52	0,41	0,60	0,29
1,2,6,8-T DD	0,21	0,13	0,50	0,86	3,30	0,66	0,29	0,38	0,17	0,33	0,20	0,31	0,18	0,29	0,02	0,31	0,25	0,32	0,15
1,2,7,9-T DD	0,21	0,11	0,67	0,89	3,82	0,53	0,23	0,35	0,18	0,29	0,22	0,38	0,20	0,31	0,02	0,33	0,23	0,32	0,15
1,2,8,9-T DD	0,02	0,04	0,08	0,00	0,53	0,11	0,05	0,06	0,03	0,00	0,05	0,11	0,04	0,00	0,01	0,01	0,05	0,09	0,04
1,3,6,8-T DD	2,06	1,39	5,86	9,81	30,40	4,56	2,00	3,24	1,70	2,17	0,19	0,28	0,18	0,21	0,01	0,22	0,22	0,40	0,19
1,3,6,9-T DD	0,25	0,21	0,56	1,02	3,95	0,78	0,34	0,51	0,20	0,38	0,14	0,21	0,11	0,15	0,01	0,15	0,13	0,22	0,10
1,3,7,8/1,2,4,6/1,2,4,9-T DD	0,33	0,20	1,01	1,57	5,94	1,04	0,45	0,68	0,38	0,63	0,58	0,86	0,68	1,06	0,04	1,10	0,85	1,08	0,52
1,3,7,9-T DD	0,78	0,54	1,88	3,50	11,75	2,19	0,96	1,35	0,70	0,94	0,17	0,31	0,17	0,26	0,01	0,27	0,21	0,31	0,15
1,4,7,8-T DD	0,03	0,01	0,08	0,13	0,65	0,53	0,23	0,09	0,18	0,08	0,10	0,18	0,07	0,13	0,01	0,14	0,08	0,14	0,07
2,3,7,8-T DD	0,03	0,02	0,27	0,30	0,55	0,19	0,09	0,15	0,07	0,12	0,31	0,48	0,34	0,45	0,03	0,48	0,41	0,49	0,24
1,2,3,4,6/1,2,3,4,7-Pe DD	0,55	0,52	1,65	1,88	15,61	6,91	1,73	2,10	1,05	1,46	0,14	0,23	0,11	0,14	0,05	0,19	0,16	0,15	0,13
1,2,3,6,7-Pe DD	0,22	0,22	0,54	0,54	5,24	2,49	0,61	0,99	0,37	0,52	0,23	0,28	0,27	0,35	0,09	0,44	0,40	0,14	0,12
1,2,3,6,8-Pe DD	2,83	3,06	7,24	9,30	66,46	22,57	4,83	6,97	3,43	4,47	0,38	0,55	0,30	0,43	0,11	0,54	0,54	0,54	0,48
1,2,3,6,9/1,2,4,6,7/1,2,4,8,9-Pe DD	0,73	0,76	1,63	1,74	16,78	6,82	1,78	2,44	1,32	1,69	0,57	0,86	0,51	0,67	0,23	0,90	0,84	0,45	0,53
1,2,3,7,8-Pe DD	0,23	0,21	0,70	0,76	6,11	2,84	0,76	1,21	0,62	0,86	0,49	0,82	0,40	0,51	0,21	0,72	0,68	0,52	0,52
1,2,3,7,9-Pe DD	1,17	1,29	3,05	4,26	32,53	11,46	2,62	3,45	1,64	2,24	0,42	0,68	0,43	0,55	0,15	0,70	0,78	0,48	0,39
1,2,3,8,9-Pe DD	0,18	0,17	0,73	0,51	5,16	2,92	0,50	0,84	0,36	0,47	0,20	0,30	0,15	0,19	0,11	0,29	0,30	0,16	0,18
1,2,4,6,8/1,2,4,7,9-Pe DD	3,23	3,22	9,16	14,12	91,52	26,73	5,87	9,24	4,08	5,62	0,69	1,00	0,64	0,81	0,20	1,01	1,04	0,88	0,68
1,2,4,6,9-Pe DD	0,22	0,29	0,47	0,62	6,49	2,81	0,69	0,97	0,34	0,54	0,13	0,21	0,09	0,14	0,04	0,18	0,17	0,15	0,12
1,2,4,7,8-Pe DD	0,24	0,23	0,81	0,91	6,60	2,88	0,66	1,02	0,51	0,68	0,40	0,60	0,41	0,56	0,16	0,71	0,61	0,33	0,40
1,2,3,4,6,7-Hx DD	0,62	0,74	1,42	1,44	18,57	7,61	2,49	3,78	1,77	2,23	0,35	0,39	0,20	0,25	0,19	0,43	0,46	0,47	0,39
1,2,3,4,6,8-Hx DD	7,41	12,03	14,78	16,02	194,95	70,18	19,98	28,97	13,95	14,43	0,68	0,83	0,55	0,63	0,34	0,98	1,04	1,43	1,04
1,2,3,4,6,9-Hx DD	0,58	0,69	0,92	0,95	15,02	6,70	2,14	2,88	1,35	1,58	0,21	0,22	0,10	0,14	0,08	0,21	0,19	0,24	0,23
1,2,3,4,7,8-Hx DD	0,33	0,38	0,74	0,71	9,38	4,63	1,34	2,03	0,94	1,26	0,20	0,27	0,13	0,14	0,13	0,28	0,25	0,27	0,22
1,2,3,6,7,8-Hx DD	1,16	1,81	2,44	2,96	31,63	14,25	4,32	5,94	2,93	3,54	0,28	0,34	0,10	0,17	0,16	0,33	0,38	0,42	0,39
1,2,3,6,7,9/1,2,3,6,8,9-Hx DD	3,21	3,92	9,34	9,24	108,70	39,81	11,67	17,42	9,06	10,36	1,14	1,39	0,83	1,05	0,60	1,65	1,78	1,54	1,44
1,2,3,7,8,9-Hx DD	0,54	0,81	1,42	1,25	15,93	6,73	2,24	3,34	1,48	1,95	0,23	0,25	0,11	0,13	0,13	0,26	0,28	0,25	0,26
1,2,4,6,7,9/1,2,4,6,8,9-Hx DD	1,19	1,44	3,07	3,13	38,20	14,59	5,02	6,52	4,00	4,23	0,49	0,62	0,33	0,38	0,27	0,65	0,66	0,53	0,55
1,2,3,4,6,7,8-Hp DD	7,39	18,90	14,37	15,61	241,37	124,98	38,75	58,87	27,02	31,29	2,01	1,42	1,30	1,75	1,41	3,16	3,15	3,35	3,17
1,2,3,4,6,7,9-Hp DD	6,72	16,83	13,92	12,91	230,78	109,31	33,10	54,76	23,18	28,07	1,90	1,34	1,23	1,72	1,22	2,95	2,98	2,84	2,88
Octa-DD	15,50	55,57	27,35	19,97	419,33	243,87	81,02	128,82	59,93	50,84	5,80	4,15	3,85	5,64	5,05	10,69	9,21	8,74	10,01

Hausmüllverbrennungsanlage 3: Elektrofilteraschen

Betriebszustand	2h nach	4h nach	6h nach	10h nach	22h nach	NB					7 w nach			7w nach			5 h nach		7 h nach		
	Anf.	Anf.	Anf.	Anf.	Anf.	NB	NB	NB	NB	NB	NB	Anf.	Anf.	NB	NB	NB	WS	WS	WS	WS	
(1,2,3,4/1,2,3,6/1,2,6,9-T DD	108,48	43,74	77,76	36,85	39,72	7,27	22,75	11,32	7,55	2,81	17,68	18,33	3,29	12,74	5,17	31,58	13,86				
1,2,3,7/1,2,3,8-T DD	176,99	65,12	104,38	45,09	59,12	16,84	52,19	34,66	23,18	9,68	47,66	43,03	17,67	39,89	21,98	22,60	8,59				
1,2,3,9/1,2,6,7/1,2,7,8-T DD	68,48	27,72	38,54	23,48	25,17	20,49	57,29	37,58	25,56	11,58	50,93	44,39	20,11	41,66	19,24	14,69	3,61				
1,2,4,7/1,2,4,8/1,4,6,9-T DD	145,46	55,47	88,10	33,46	50,36	14,21	43,51	28,08	17,40	8,70	38,63	37,53	15,66	27,62	12,13	22,94	8,29				
1,2,6,8-T DD	99,39	25,86	50,64	19,33	23,48	8,51	23,50	14,38	8,54	4,73	23,48	23,84	9,70	14,65	7,48	15,30	3,28				
1,2,7,9-T DD	95,97	31,25	49,73	22,28	28,37	11,00	32,24	21,01	12,07	6,12	26,36	25,69	10,71	20,30	11,27	13,97	4,26				
1,2,8,9-T DD	14,85	5,54	8,66	3,86	5,03	2,58	7,85	4,68	2,79	2,12	9,11	10,13	2,31	5,53	3,02	2,00	0,90				
1,3,6,8-T DD	673,98	241,39	523,18	264,88	219,17	25,74	121,69	30,21	31,67	10,01	49,11	50,43	43,68	81,24	39,21	140,62	180,52				
1,3,6,9-T DD	124,15	35,43	65,47	24,71	32,17	7,19	19,86	10,47	7,25	3,18	18,29	17,39	9,88	15,75	7,40	17,89	10,99				
1,3,7,8/1,2,4,6/1,2,4,9-T DD	158,39	53,28	98,52	41,98	48,37	29,14	77,89	49,32	35,40	16,30	65,88	62,57	26,46	75,79	47,31	34,18	11,05				
1,3,7,9-T DD	288,32	91,98	189,04	78,87	83,51	13,03	42,59	21,26	14,31	7,09	31,77	30,13	17,76	36,55	19,34	54,20	61,18				
1,4,7,8-T DD	22,79	7,69	11,99	5,14	6,99	3,80	11,50	7,59	3,65	2,10	10,91	10,64	4,29	0,00	3,26	5,18	0,00				
2,3,7,8-T DD	44,97	15,57	26,99	15,70	14,14	20,47	50,66	31,05	20,39	11,45	44,14	36,31	18,66	35,12	17,24	12,02	3,75				
1,2,3,4,6/1,2,3,4,7-Pe DD	490,97	188,05	233,53	99,72	125,82	16,41	27,63	28,05	23,75	7,87	44,17	43,16	26,67	39,00	25,76	66,07	27,40				
1,2,3,6,7-Pe DD	182,32	67,31	97,23	53,01	48,28	13,76	23,64	23,99	23,33	8,29	29,62	35,79	17,10	37,83	18,33	29,56	8,61				
1,2,3,6,8-Pe DD	1635,97	706,79	932,33	433,16	1160,42	61,42	101,81	103,34	87,15	27,90	180,73	161,42	107,46	173,76	135,71	217,94	154,21				
1,2,3,6,9/1,2,4,6,7/1,2,4,8,9-Pe DD	697,23	227,50	304,99	127,36	143,41	41,24	83,52	84,78	56,93	24,15	93,88	98,19	50,86	91,73	62,13	77,09	29,18				
1,2,3,7,8-Pe DD	248,42	93,19	142,09	51,95	85,00	46,46	76,74	77,89	59,04	24,79	92,45	89,89	43,45	82,76	58,54	49,53	15,58				
1,2,3,7,9-Pe DD	1026,77	290,70	464,39	201,81	517,49	42,71	82,25	83,49	57,37	23,60	124,06	117,38	64,80	132,72	114,74	134,18	95,66				
1,2,3,8,9-Pe DD	171,08	58,81	85,19	39,03	47,01	16,65	33,22	33,72	21,62	9,33	39,38	41,86	19,12	39,08	19,26	23,28	7,03				
1,2,4,6,8/1,2,4,7,9-Pe DD	2192,54	866,71	1227,29	502,06	1185,88	83,21	148,44	150,68	115,91	42,05	249,83	222,98	135,65	238,23	156,96	278,01	171,75				
1,2,4,6,9-Pe DD	249,37	84,44	134,85	51,29	48,38	12,65	18,24	18,52	11,57	5,01	27,91	29,00	17,22	27,26	12,55	33,55	9,29				
1,2,4,7,8-Pe DD	173,46	102,29	108,06	54,12	72,18	30,65	56,38	57,22	38,75	16,35	65,22	64,75	31,04	52,61	32,00	46,44	21,91				
1,2,3,4,6,7-Hx DD	943,32	215,15	421,29	183,66	377,45	55,29	162,13	104,97	84,02	28,85	146,76	146,13	80,53	161,60	122,52	162,86	55,50				
1,2,3,4,6,8-Hx DD	9072,00	1318,41	4011,20	1477,45	4562,05	247,98	836,04	404,34	339,75	101,74	749,17	720,95	575,92	903,32	605,80	1362,32	1003,72				
1,2,3,4,6,9-Hx DD	971,57	179,51	423,82	151,90	186,51	26,71	62,09	36,64	26,08	8,80	58,70	73,03	45,00	726,38	0,00	132,37	0,00				
1,2,3,4,7,8-Hx DD	486,48	162,07	236,89	100,06	120,75	30,87	84,45	53,62	47,78	16,94	67,35	71,44	38,92	75,39	45,35	73,66	20,69				
1,2,3,6,7,8-Hx DD	1406,55	405,98	685,10	269,76	593,78	66,02	217,04	131,57	109,24	33,49	201,27	195,62	112,67	191,17	147,60	196,83	75,39				
1,2,3,6,7,9/1,2,3,6,8,9-Hx DD	5238,96	881,35	2322,00	951,88	2890,05	216,98	663,53	440,96	334,61	114,02	785,86	698,14	347,65	726,38	453,68	675,00	286,98				
1,2,3,7,8,9-Hx DD	816,33	244,33	376,19	148,11	183,56	34,58	89,83	52,34	43,91	15,02	69,50	77,36	47,71	76,35	44,27	82,04	28,71				
1,2,4,6,7,9/1,2,4,6,8,9-Hx DD	1769,79	399,06	908,07	382,83	675,61	86,10	231,34	147,39	117,62	38,92	211,92	217,85	122,31	238,32	133,12	240,74	82,83				
1,2,3,4,6,7,8-Hp DD	20296,79	5407,82	8983,32	3519,84	7281,71	906,42	3309,81	1900,33	1655,07	447,64	3051,65	2877,33	1606,11	3139,64	2266,21	3273,46	906,09				
1,2,3,4,6,7,9-Hp DD	19431,15	5322,63	8756,90	3610,61	7903,79	860,74	2841,55	1710,46	1377,71	360,06	2729,17	2573,27	1362,91	2714,01	1948,65	2749,05	830,45				
Octa-DD	84280,59	24434,55	37678,94	14204,10	14854,59	4322,92	14008,29	8001,61	7691,39	2051,22	11988,02	11303,23	5729,72	13441,00	9906,93	12395,29	2059,74				

Betriebszustand	2h nach	4h nach	6h nach	10h nach	22h nach	NB					7 w nach			7w nach			5 h nach		7 h nach	
	Anf.	Anf.	Anf.	Anf.	Anf.						ng/Nm³	Anf.	Anf.	NB	NB	NB	WS	WS	WS	
1,2,3,4/1,2,3,6/1,2,3,8/1,6,7,8/2,4,6,7-T DF	1032,98	379,07	586,32	268,34	344,18	119,09	354,79	214,55	189,74	66,81	374,44	360,78	144,47	326,64	171,06	176,86	101,69			
1,2,3,7/1,3,6,9/2,3,6,8	1092,73	341,95	660,94	291,62	310,48	174,33	465,91	342,94	273,46	114,10	555,51	552,83	206,53	333,98	215,68	166,79	88,13			
1,2,3,9-T DF	97,56	33,46	63,20	29,21	30,38	11,48	31,55	19,79	19,68	7,88	29,26	30,84	14,28	27,44	12,25	0,00	6,49			
1,2,4,6/1,2,4,7/1,3,4,6/1,3,7,8-T DF	966,73	389,59	507,30	320,42	353,73	272,25	808,33	647,79	455,75	181,08	906,46	835,16	335,77	640,81	387,99	221,98	109,29			
1,2,4,8/1,3,6,7/1,3,7,9-TDF	588,08	195,11	294,54	163,13	177,15	157,16	430,19	331,88	254,72	95,33	518,36	468,78	185,85	322,52	187,89	157,71	72,04			
1,2,4,9/(1,2,6,7)-T DF	546,04	171,34	254,00	220,02	155,57	59,58	138,35	105,02	82,43	30,84	192,31	185,86	134,32	109,35	65,67	69,00	29,53			
1,2,6,7-T DF	488,81	146,64	298,22	120,93	133,15	51,27	145,23	112,19	71,81	26,51	167,06	149,66	68,26	130,05	93,17	52,25	26,70			
1,2,6,8-T DF	149,02	42,63	82,13	46,24	38,71	23,64	78,47	51,29	40,08	18,03	88,23	82,64	31,91	179,12	112,31	26,07	11,78			
1,2,6,9/3,4,6,7-T DF	80,54	30,92	57,53	25,06	28,07	18,98	42,41	28,21	28,78	11,96	46,51	44,42	17,99	369,34	237,85	23,68	0,00			
1,2,7,8-T DF	253,28	84,73	142,61	67,61	76,93	37,53	109,18	77,74	63,71	24,34	127,86	118,42	47,32	87,47	57,21	41,76	20,54			
1,2,7,9/2,3,4,6/2,3,4,7/2,3,4,8/2,3,7,8-T DF	236,05	111,04	171,78	75,36	100,82	64,70	171,42	127,45	109,82	45,53	199,86	185,43	77,88	144,82	99,69	66,65	28,59			
1,2,8,9-T DF	77,95	26,25	0,00	0,00	23,84	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	25,48	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00			
1,3,4,7-T DF	215,43	54,88	113,88	47,88	49,83	19,46	49,90	36,63	30,01	10,77	59,90	57,48	21,51	33,72	22,04	31,65	11,03			
1,3,4,8-T DF	304,11	81,20	158,31	75,17	73,72	46,44	121,13	88,92	71,50	25,94	145,05	135,50	54,49	99,60	80,11	52,45	31,28			
1,3,4,9-T DF	380,13	148,32	270,40	107,06	134,67	30,94	84,62	55,70	58,12	23,48	99,78	98,05	37,39	64,79	39,02	50,46	25,50			
1,3,6,8-T DF	178,91	63,18	104,45	58,96	57,37	62,59	177,71	134,94	102,23	38,11	202,32	190,62	68,16	129,46	103,19	58,36	28,73			
1,4,6,7/1,4,7,8	183,73	73,40	123,34	63,21	66,64	71,14	191,17	153,65	120,48	40,90	222,93	210,23	79,31	179,12	112,31	54,92	31,45			
1,4,6,8-T DF	171,10	54,90	44,27	46,64	49,85	34,39	92,18	75,59	55,82	17,84	103,94	96,46	38,28	70,96	54,31	37,46	15,80			
1,4,6,9-T DF	385,16	138,92	246,13	110,60	126,14	87,01	240,33	168,36	144,42	59,75	290,35	280,84	104,33	186,80	121,65	93,15	44,81			
2,3,6,7-T DF	747,23	296,76	487,44	218,25	269,45	163,63	438,20	346,61	320,28	137,91	503,75	468,07	169,34	369,34	237,85	168,36	81,27			
1,2,3,4,6/1,2,3,4,7/1,2,4,6,9/2,3,4,6,8-Pe DF	2330,33	674,21	1315,61	484,18	669,71	167,12	277,93	282,12	225,78	88,06	435,96	445,29	212,48	370,09	234,32	290,58	106,49			
1,2,3,4,8-Pe DF	496,17	153,49	283,41	107,86	134,44	36,20	54,67	55,50	43,77	16,10	89,80	93,36	50,06	103,61	64,80	84,65	31,62			
1,2,3,4,9-Pe DF	123,24	43,46	79,02	33,99	43,56	14,51	27,12	27,53	24,03	8,73	41,13	43,68	18,81	38,58	18,99	20,15	8,34			
1,2,3,6,7-Pe DF	1439,69	325,92	699,37	294,46	420,33	135,09	254,80	258,64	204,52	86,13	391,08	407,42	163,45	322,27	231,45	184,07	71,58			
1,2,3,6,8/1,2,4,6,7/1,2,4,7,8/1,3,4,6,7/1,3,4,7,8-Pe DF	2350,61	773,07	1480,13	594,67	696,26	399,81	787,77	799,64	592,91	243,51	1079,49	1074,01	438,12	887,88	493,79	385,71	152,21			
1,2,3,6,9/1,2,4,8,9/1,2,6,7,9/2,3,4,7,8-Pe DF	3009,06	1015,40	1774,04	691,91	935,78	296,86	518,56	526,38	472,15	190,23	790,00	808,94	349,42	632,48	418,15	394,57	153,55			
1,2,3,7,8-Pe DF	596,81	213,67	365,05	170,49	204,42	123,61	215,85	219,10	180,54	76,10	325,02	323,36	138,15	252,96	173,27	143,60	56,71			
1,2,3,7,9/1,2,6,7,8	107,71	30,84	57,52	34,28	56,25	26,76	56,69	57,54	49,73	22,11	76,82	72,13	29,13	50,23	36,90	40,93	18,87			
1,2,3,8,9-Pe DF	110,33	14,24	70,61	29,68	38,71	12,57	22,68	23,02	20,32	7,69	37,67	2,26	17,06	32,08	15,43	15,32	6,57			
1,2,4,7,9/1,3,4,6,9	157,20	83,54	113,81	58,28	83,40	40,19	64,17	65,14	61,82	27,96	96,80	92,76	42,47	74,80	43,30	58,59	22,48			
1,3,4,7,9/1,4,6,7,8	0,00	38,70	72,00	46,32	47,92	39,48	53,92	54,74	62,73	26,54	88,21	86,92	42,58	63,38	51,13	70,07	24,92			
1,3,6,7,8-Pe DF	1678,02	483,68	949,11	375,42	483,22	244,26	447,97	454,72	358,94	145,22	620,77	632,22	270,03	433,43	261,31	211,73	82,97			
2,3,4,6,7-Pe DF	154,35	43,44	106,54	42,95	78,64	13,86	21,05	21,37	18,80	8,08	31,80	38,27	15,86	36,52	18,16	30,54	15,19			
1,2,3,4,6,7-Hx DF	2521,37	815,57	1351,35	443,46	458,13	138,75	280,32	186,59	170,46	52,44	293,69	300,95	164,73	255,12	158,22	208,45	60,66			
1,2,3,4,6,8-Hx DF	0,00	0,00	0,00	0,00	313,80	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	181,85	61,05			
1,2,3,4,6,9/1,2,3,6,7,9-Hx DF	216,10	89,02	133,62	54,57	69,08	25,08	58,66	38,78	38,71	12,92	50,10	55,11	26,58	42,56	30,21	40,07	13,78			
1,2,3,4,7,8-Hx DF	2850,59	728,89	1735,51	541,94	489,32	163,64	390,25	250,97	228,80	74,06	361,05	409,70	206,26	407,66	309,98	294,67	81,80			
1,2,3,4,7,9-Hx DF	193,96	97,72	108,42	47,30	60,32	33,30	71,82	49,79	50,37	16,18	64,34	68,38	36,95	56,74	38,60	57,10	22,09			
1,2,3,4,8,9/1,2,3,7,8,9-Hx DF	516,00	173,56	308,73	116,47	160,94	48,23	134,82	88,54	84,57	28,61	111,91	127,37	63,59	125,70	84,91	105,35	32,12			
1,2,3,6,7,8-Hx DF	1963,98	608,75	1137,71	400,83	435,68	168,70	420,51	281,84	247,21	82,84	396,90	417,90	212,25	370,55	253,45	252,87	77,75			
1,2,3,6,8,9-Hx DF	185,93	125,09	116,08	52,10	72,27	37,91	90,37	60,74	59,50	22,66	76,74	78,41	41,27	60,80	39,00	65,22	23,11			
1,2,4,6,7,8/1,3,4,6,7,8-Hx DF	450,25	248,54	238,81	100,88	859,34	32,56	34,99	30,28	23,67	6,70	689,14	750,47	0,00	349,70	194,73	503,61	157,29			
1,2,4,6,7,9-Hx DF	248,98	123,03	161,75	68,54	86,40	43,08	96,16	61,42	61,35	19,71	78,97	84,13	46,39	68,19	43,80	76,31	25,48			
1,2,4,6,8,9-Hx DF	133,83	62,07	96,05	38,10	43,27	18,69	43,83	29,04	29,31	8,62	35,41	39,59	21,62	33,93	19,61	39,79	12,42			
1,3,4,6,7,9-Hx DF	111,90	70,88	71,07	29,44	50,36	32,56	54,20	39,23	37,94	14,00	48,48	50,92	31,66	31,51	19,28	62,28	22,21			
2,3,4,6,7,8-Hx DF	2694,85	869,44	1445,63	530,89	598,64	159,12	406,76	268,78	259,48	80,48	382,66	425,63	217,24	386,39	254,55	317,71	88,74			
1,2,3,4,6,7,8-Hp DF	29591,65	8692,75	16630,52	5603,68	4165,04	866,22	1720,98	1096,24	1077,17	260,78	1836,74	1731,82	963,74	1775,33	1249,03	1845,31	394,13			
1,2,3,4,6,7,9-Hp DF	1300,59	538,98	655,62	251,23	317,91	137,88	353,06	223,76	244,04	61,88	321,30	302,94	171,25	318,27	236,27	275,39	66,02			
1,2,3,4,6,8,9-Hp DF	1091,26	473,40	634,45	252,35	307,22	120,36	334,91	211,44	244,86	55,72	288,92	272,42	163,14	292,81	223,85	306,77	72,12			
1,2,3,4,7,8,9-Hp DF	833,01	274,89	468,75	195,24	240,61	88,72	270,33	171,13	200,60	49,24	236,23	222,73	149,15	266,94	206,11	238,11	59,66			

Hausmüllverbrennungsanlage 3: Kesselaschen

Betriebszustand	2h nach	4h nach	6h nach	10 h	22 h	ng/Nm ³				7 w nach		7 w nach		NB			5 h	7 h
	Anf.	Anf.	Anf.	nach Anf.	nach Anf.	vor Abf.	vor Abf.	vor Abf.	vor Abf.	vor Abf.	Anf.	Anf.	NB	NB	NB	nach WS	nach WS	
(1,2,3,4)/1,2,3,6/1,2,6,9-T DD	8,64	2,43	2,14	2,22	3,85	0,87	3,32	1,15	2,51	4,06	6,61	3,38	3,43	0,00	1,08	4,54	0,00	
1,2,3,7/1,2,3,8-T DD	21,90	6,50	6,72	8,15	3,85	3,28	3,32	0,00	7,66	12,98	16,58	8,42	3,43	1,37	3,14	5,99	3,46	
1,2,3,9/1,2,6,7/1,2,7,8-T DD	6,11	1,89	2,75	3,79	0,00	4,02	3,09	1,07	8,42	14,36	13,30	9,63	4,17	2,58	3,46	4,14	2,08	
1,2,4,7/1,2,4,8/1,4,6,9-T DD	20,79	5,96	5,68	7,78	4,13	2,89	2,13	0,68	6,50	10,82	10,86	6,99	2,54	1,07	2,33	4,72	3,83	
1,2,6,8-T DD	12,18	3,36	3,16	3,43	0,00	1,47	1,30	3,48	3,50	6,25	6,86	3,65	1,31	0,63	1,11	3,30	3,20	
1,2,7,9-T DD	12,42	3,95	3,62	5,24	2,44	2,46	2,09	0,67	4,37	8,55	7,07	5,26	1,43	1,10	2,00	3,81	3,05	
1,2,8,9-T DD	1,33	0,55	0,75	0,00	1,70	0,00	0,00	0,00	1,47	1,81	1,68	1,53	0,64	0,00	0,57	0,00	0,00	
1,3,6,8-T DD	98,40	37,41	43,14	54,33	32,16	14,19	3,94	1,97	8,95	12,28	20,54	11,24	1,84	1,85	2,47	38,79	49,39	
1,3,6,9-T DD	11,06	4,23	3,11	5,08	2,82	1,73	0,95	0,89	2,57	3,98	4,98	2,55	0,79	1,51	0,81	3,80	5,20	
1,3,7,8/1,2,4,6/1,2,4,9-T DD	24,46	8,75	7,84	12,61	7,39	4,83	5,79	1,70	12,51	20,90	18,45	14,18	4,50	2,42	4,60	9,73	7,31	
1,3,7,9-T DD	48,46	23,47	24,59	35,71	20,72	9,22	1,93	0,89	6,70	9,27	14,09	7,05	1,85	1,32	2,14	26,09	36,24	
1,4,7,8-T DD	1,64	0,67	0,73	5,24	2,54	0,93	0,60	0,67	1,67	3,14	2,81	1,83	0,58	0,34	0,72	3,76	3,05	
2,3,7,8-T DD	4,26	1,62	2,29	3,28	2,42	2,36	3,92	1,02	6,96	13,33	9,57	7,70	2,96	1,83	2,81	2,94	2,31	
1,2,3,4,6/1,2,3,4,7-Pe DD	25,14	7,97	7,93	9,96	7,36	3,71	1,96	0,00	6,62	8,45	20,58	6,05	3,49	1,44	1,81	12,93	6,48	
1,2,3,6,7-Pe DD	10,25	2,18	3,13	3,89	2,50	2,85	2,41	0,57	5,84	8,99	15,46	5,91	2,27	1,56	1,89	5,11	3,23	
1,2,3,6,8-Pe DD	145,12	38,08	34,84	60,71	38,41	20,36	7,55	3,78	19,76	32,81	55,59	29,84	6,50	4,61	7,02	53,48	60,16	
1,2,3,6,9/1,2,4,6,7/1,2,4,8,9-Pe DD	29,62	9,35	9,14	15,53	11,17	7,17	9,31	2,32	18,09	26,63	43,02	17,30	7,30	3,78	7,31	22,27	14,97	
1,2,3,7,8-Pe DD	24,67	6,31	7,97	11,32	7,18	8,31	10,14	2,83	20,01	30,62	31,09	20,49	9,13	5,20	6,25	12,77	7,89	
1,2,3,7,9-Pe DD	78,91	25,38	21,41	42,35	28,25	14,06	7,17	2,25	17,84	26,18	50,99	20,43	6,73	3,61	5,46	39,91	48,89	
1,2,3,8,9-Pe DD	9,27	3,02	2,54	4,13	2,97	3,98	2,88	0,91	8,17	10,77	17,47	7,73	3,14	1,88	2,71	5,08	3,02	
1,2,4,6,8/1,2,4,7,9-Pe DD	167,74	55,11	49,26	82,51	53,76	26,76	11,45	3,74	28,59	42,70	75,84	36,63	10,13	7,65	7,87	79,89	93,92	
1,2,4,6,9-Pe DD	9,67	2,59	2,77	3,08	2,12	1,55	1,05	0,45	3,31	4,43	10,12	3,52	1,68	1,03	1,04	7,63	4,00	
1,2,4,7,8-Pe DD	17,63	4,94	4,79	9,36	6,58	6,69	4,79	1,80	12,84	17,68	24,86	15,10	5,26	2,55	4,65	12,50	10,68	
1,2,3,4,6,7-Hx DD	61,00	9,81	12,91	18,10	12,14	12,06	12,37	2,70	21,71	32,89	61,21	19,19	9,26	4,25	7,59	29,87	15,54	
1,2,3,4,6,8-Hx DD	364,45	82,83	84,84	151,07	94,22	33,41	34,30	12,30	59,39	115,98	166,43	73,37	20,96	15,64	16,49	216,42	125,48	
1,2,3,4,6,9-Hx DD	21,37	5,56	3,67	7,37	7,17	3,37	28,06	0,00	6,11	9,89	42,81	5,21	2,94	0,90	1,46	32,56	0,00	
1,2,3,4,7,8-Hx DD	26,37	5,30	7,02	7,52	5,42	5,62	5,47	2,18	13,87	19,18	36,31	10,68	6,96	2,83	4,08	16,52	6,84	
1,2,3,6,7,8-Hx DD	99,21	13,32	18,42	24,93	12,40	9,35	10,92	3,54	21,71	38,24	53,13	19,83	7,22	4,09	5,81	33,45	16,09	
1,2,3,6,7,9/1,2,3,6,8,9-Hx DD	202,64	48,92	50,74	89,21	64,95	48,02	28,06	12,61	76,90	109,65	186,48	77,10	33,58	17,01	23,92	141,34	87,82	
1,2,3,7,8,9-Hx DD	21,83	6,78	7,48	9,90	6,35	7,57	4,06	1,23	11,84	18,86	46,36	10,57	6,33	2,43	3,09	20,55	7,56	
1,2,4,6,7,9/1,2,4,6,8,9-Hx DD	61,70	18,02	18,37	31,34	19,00	9,71	7,71	3,62	26,91	41,46	68,09	26,65	10,84	6,17	7,02	53,11	26,76	
1,2,3,4,6,7,8-Hp DD	650,04	106,80	131,38	223,53	150,26	122,70	127,70	56,50	280,43	527,57	685,74	244,66	69,32	73,49	74,78	453,56	138,69	
1,2,3,4,6,7,9-Hp DD	489,33	106,94	125,82	199,56	133,81	119,89	68,99	41,97	236,44	560,19	584,12	215,24	55,91	72,49	67,95	453,67	138,41	
Octa-DD	1372,46	306,63	386,07	689,26	354,73	522,42	543,16	315,94	1304,76	2383,52	1994,51	1079,35	149,00	271,87	285,05	2023,31	573,04	

Betriebszustand	2h nach		4h nach		6h nach		10 h nach		22 h nach		7 w nach		7 w nach		5 h nach		7 h nach	
	Anf.	Anf.	Anf.	Anf.	Anf.	Anf.	Anf.	Anf.	vor Abf.	vor Abf.	vor Abf.	Anf.	Anf.	NB	NB	NB	WS	WS
1,2,3,4/1,2,3,6/1,2,3,8/1,6,7,8/2,4,6,7-T DF	54,85	26,24	28,66	66,03	42,84	33,55	27,58	7,02	47,27	79,24	240,70	71,79	18,40	16,53	15,92	60,75	45,96	
1,2,3,7/1,3,6,9/2,3,6,8	61,25	34,74	37,16	84,13	52,04	42,60	43,80	10,91	83,63	130,10	218,55	113,92	30,88	30,51	23,82	63,29	53,98	
1,2,3,9-T DF	3,49	1,73	0,00	3,29	3,81	2,04	2,59	0,00	5,02	7,97	27,12	8,93	2,09	1,86	1,09	5,08	0,00	
1,2,4,6/1,2,4,7/1,3,4,6/1,3,7,8-T DF	56,13	36,85	42,72	93,92	65,06	56,67	66,76	21,06	115,88	190,85	318,42	178,52	46,13	51,07	36,77	73,44	58,12	
1,2,4,8/1,3,6,7/1,3,7,9-TDF	33,89	21,68	24,32	50,10	42,13	41,41	47,47	10,71	65,44	111,23	241,46	103,14	27,17	30,17	26,44	53,74	43,09	
1,2,4,9/(1,2,6,7)-T DF	23,81	10,98	13,11	24,36	18,70	15,20	13,47	4,36	26,03	43,13	81,18	36,35	9,98	11,49	9,28	20,20	14,62	
1,2,6,7-T DF	22,02	9,81	12,11	23,75	20,13	12,76	13,65	3,14	22,15	42,31	75,73	33,69	8,17	8,07	8,45	23,45	14,74	
1,2,6,8-T DF	8,89	4,69	4,57	11,93	7,03	5,96	7,29	1,59	11,36	18,77	44,20	15,68	4,96	5,49	5,25	7,63	7,47	
1,2,6,9/3,4,6,7-T DF	5,10	2,13	1,97	4,41	9,25	3,12	4,48	0,00	7,40	12,77	39,95	12,67	0,00	2,46	1,68	9,44	8,44	
1,2,7,8-T DF	16,21	7,71	8,00	18,59	12,21	11,40	12,80	2,72	16,45	28,47	65,18	26,83	7,24	7,18	6,55	16,13	11,45	
1,2,7,9/2,3,4,6/2,3,4,7/2,3,4,8/2,3,7,8-T DF	21,82	10,52	12,79	31,58	21,53	14,87	20,23	5,44	30,13	53,03	92,64	44,49	13,62	13,46	11,15	24,30	21,61	
1,2,8,9-T DF	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
1,3,4,7-T DF	12,85	5,81	5,92	11,21	5,59	4,22	3,62	1,18	7,40	12,08	26,09	11,43	2,49	2,57	1,73	9,12	4,85	
1,3,4,8-T DF	14,78	8,61	8,32	21,03	13,67	12,34	12,46	2,52	19,16	31,19	72,70	30,18	7,73	7,72	6,05	20,38	15,00	
1,3,4,9-T DF	24,53	12,36	12,52	27,93	17,64	12,14	10,22	2,92	20,38	27,91	61,32	26,32	8,12	6,67	5,27	23,99	18,18	
1,3,6,8-T DF	13,62	8,85	10,14	18,15	15,51	14,29	14,85	5,33	26,69	43,24	74,11	39,92	10,59	11,05	9,59	18,43	14,01	
1,4,6,7/1,4,7,8	12,16	8,68	9,41	22,96	17,57	18,02	20,07	3,99	27,98	48,37	104,30	47,78	11,55	12,89	10,27	20,74	19,64	
1,4,6,8-T DF	10,15	5,23	6,01	5,42	8,18	8,38	6,30	1,82	14,07	20,64	48,95	21,68	5,28	6,07	4,38	10,74	6,90	
1,4,6,9-T DF	32,73	16,27	15,26	38,03	29,26	20,13	25,49	6,03	39,03	69,89	125,27	59,84	15,16	16,13	13,34	31,69	26,56	
2,3,6,7-T DF	53,09	28,10	31,25	75,37	51,03	43,48	56,35	17,20	130,39	165,52	187,07	135,40	53,77	37,34	35,78	76,60	59,70	
1,2,3,4,6/1,2,3,4,7/1,2,4,6,9/2,3,4,6,8-Pe DF	76,61	28,39	33,74	67,70	45,40	30,59	26,61	4,85	57,98	92,00	606,36	73,68	30,58	20,76	19,20	80,74	42,76	
1,2,3,4,8-Pe DF	18,07	5,56	5,14	13,35	7,94	7,56	5,26	1,51	11,40	19,06	232,27	16,14	5,43	3,33	3,81	15,93	7,14	
1,2,3,4,9-Pe DF	3,25	1,87	1,33	3,79	2,29	2,71	1,86	0,67	6,56	10,14	45,20	8,30	2,41	1,55	1,09	5,03	3,45	
1,2,3,6,7-Pe DF	45,88	16,94	19,61	50,25	32,96	30,33	39,72	9,56	59,41	90,32	426,97	76,15	30,27	18,03	19,17	50,94	34,14	
1,2,3,6,8/1,2,4,6,7/1,2,4,7,8/1,3,4,6,7/1,3,4,7,8-Pe DF	106,27	38,30	41,90	102,35	76,40	76,40	104,48	23,08	146,46	247,65	957,53	203,58	76,41	58,42	48,34	112,82	77,95	
1,2,3,6,9/1,2,4,8,9/1,2,6,7,9/2,3,4,7,8-Pe DF	104,44	43,02	49,76	108,59	75,68	68,23	70,62	22,73	145,27	217,68	598,94	163,18	70,09	41,85	43,63	121,67	67,45	
1,2,3,7,8-Pe DF	43,82	11,94	14,20	33,73	23,98	29,64	30,00	8,08	51,66	90,25	284,06	68,90	23,50	17,01	20,10	32,50	24,21	
1,2,3,7,9/1,2,6,7,8	5,80	2,27	2,79	5,64	5,71	5,00	9,21	1,71	13,71	25,45	99,69	17,44	5,04	3,45	3,33	11,63	5,82	
1,2,3,8,9-Pe DF	2,28	1,11	1,28	2,91	1,72	1,80	0,00	0,38	5,94	9,53	36,76	6,54	1,89	0,98	0,00	3,94	1,80	
1,2,4,7,9/1,3,4,6,9	9,59	4,22	4,44	9,12	9,65	7,43	6,63	2,09	16,78	25,96	150,32	23,12	9,55	6,34	4,64	16,70	9,80	
1,3,4,7,9/1,4,6,7,8	7,14	2,84	3,19	6,52	9,97	6,79	5,45	2,45	14,60	28,38	165,79	22,85	8,69	5,65	4,36	20,75	13,29	
1,3,6,7,8-Pe DF	66,72	25,70	30,35	63,54	43,72	48,92	65,49	12,22	94,63	152,23	561,25	126,38	52,06	35,20	31,97	70,10	45,91	
2,3,4,6,7-Pe DF	3,84	2,09	2,70	4,08	3,38	2,99	3,01	0,59	4,66	8,68	62,27	6,20	1,77	1,43	0,74	7,56	2,08	
1,2,3,4,6,7-Hx DF	41,87	14,71	19,38	37,37	21,54	14,58	29,90	8,30	41,70	73,18	636,20	48,29	26,29	12,10	15,48	47,87	18,27	
1,2,3,4,6,8-Hx DF	0,00	0,00	0,00	0,00	15,15	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	586,88	0,00	0,00	0,00	0,00	36,39	14,95	
1,2,3,4,6,9/1,2,3,6,7,9-Hx DF	6,37	2,54	3,52	4,71	4,90	4,61	3,48	1,48	9,83	16,91	200,47	10,61	5,73	2,53	2,19	9,97	2,76	
1,2,3,4,7,8-Hx DF	94,13	15,63	19,66	34,45	31,74	34,63	30,51	9,38	54,82	84,77	1103,31	69,47	33,23	15,24	20,17	58,06	27,94	
1,2,3,4,7,9-Hx DF	7,04	2,18	3,53	3,92	4,84	4,99	5,07	1,54	10,58	21,16	265,22	14,35	6,20	2,15	2,73	12,90	3,52	
1,2,3,4,8,9/1,2,3,7,8,9-Hx DF	15,34	3,97	7,69	11,72	6,85	6,44	10,11	2,97	20,89	33,14	381,87	21,00	9,59	3,06	4,41	23,41	6,41	
1,2,3,6,7,8-Hx DF	56,06	14,11	20,09	34,71	23,67	33,84	36,09	11,04	59,51	96,22	818,47	71,83	33,28	17,21	21,17	55,52	24,93	
1,2,3,6,8,9-Hx DF	7,21	2,91	3,36	6,20	6,34	6,69	5,74	2,41	13,92	31,41	217,67	18,54	8,61	3,59	3,56	13,74	5,17	
1,2,4,6,7,8/1,3,4,6,7,8-Hx DF	87,73	27,71	34,88	0,00	52,52	5,05	5,64	1,76	102,42	7,91	1610,88	127,41	0,00	0,00	3,55	112,52	52,34	
1,2,4,6,7,9-Hx DF	9,57	3,15	3,16	7,10	6,65	4,32	5,50	2,38	13,60	26,88	295,78	16,70	8,25	3,34	3,54	17,94	5,67	
1,2,4,6,8,9-Hx DF	6,88	1,35	1,61	2,37	2,44	1,95	2,33	1,04	5,98	10,42	101,04	6,52	2,97	1,20	0,00	6,63	2,32	
1,3,4,6,7,9-Hx DF	5,37	1,87	1,93	4,27	5,56	3,45	5,18	1,52	8,89	16,72	225,46	11,85	6,39	2,23	3,77	15,44	6,33	
2,3,4,6,7,8-Hx DF	49,68	15,74	22,46	40,31	27,80	26,55	30,99	10,96	56,71	93,25	534,48	59,59	26,20	14,37	15,80	64,93	22,75	
1,2,3,4,6,7,8-Hp DF	316,73	68,85	93,72	134,20	105,07	116,49	100,83	51,51	206,33	306,35	4599,16	236,60	112,54	52,59	64,24	301,08	103,01	
1,2,3,4,6,7,9-Hp DF	31,27	9,08	10,85	21,74	20,05	18,49	19,79	8,13	46,61	82,15	1294,15	47,34	26,40	8,10	15,30	45,11	17,06	
1,2,3,4,6,8,9-Hp DF	38,20	8,35	9,15	18,45	17,67	23,02	16,94	8,47	38,62	74,56	1073,27	36,05	17,17	7,63	10,06	45,55	13,57	
1,2,3,4,7,8,9-Hp DF	25,75	6,43	11,09	14,39	9,73	10,60	15,55	5,90	34,48	54,80	1126,87	31,47	14,63	5,78	6,89	29,38	7,62	
Octa DF	207,51	44,32	67,90	89,69	72,67	83,71	82,32	48,39	202,85	360,62	4456,39	164,21	60,67	29,51	45,23	200,97	68,04	

Pilotverbrennungsanlage: Gasphase

Betriebsbedingung	I-TEQ	Cl4DD	Cl5DD	[ng/Nm ³]		
				Cl6DD	Cl7DD	Cl8DD
Anf. Hacks.	20,27	33,22	44,53	56,51	51,38	53,12
Normalb. Hacks.	0,88	2258,55	2,08	6,04	3,12	2,41
Normalb. Hacks.	0,39	0,24	0,39	1,50	0,25	2,19
CO-Spitze	0,93	1,02	1,57	2,69	2,16	2,43
Memory	0,49	0,40	0,59	0,80	0,55	0,45
CO-Spitze	0,99	0,06	0,38	4,05	7,18	9,37
(Homologens.	1,18	0,08	0,50	0,70	0,57	0,36

Betriebsbedingung	Cl4DF	Cl5DF	[ng/Nm ³]		
			Cl6DF	Cl7DF	Cl8DF
Anf. Hacks.	248,53	228,05	101,86	97,09	49,24
Normalb. Hacks.	2,61	5,62	5,42	7,12	9,36
Normalb. Hacks.	3,35	3,97	1,64	5,62	11,40
CO-Spitze	16,13	11,72	3,30	3,03	3,95
Memory	6,06	5,38	2,10	1,56	0,86
CO-Spitze	4,49	4,92	5,85	12,98	12,02
(Homologens.	3,15	2,86	2,69	2,59	0,86

Betriebsbedingung	NAP	ACY	ACE	Flu	PHE	ANT	FLA	PYR	RE	BaA	CHR/TP [ng/Nm ³]	BbF	BkF	BeP	BaP	PE	IcdP	DBah		
																		A	BghiP	CO
Anf. Hacks.	122202	-	2875	2828	26670	626	11785	9220	811	152	817	749	151	331	33	6	157	33	223	4177
Normalb. Hacks.	30314	-	192	465	1151	59	469	309	19	18	41	59	12	27	14	5	32	0	41	917
Normalb. Hacks.	42042	-	476	1086	1807	104	493	337	59	19	62	72	19	36	15	6	34	17	66	2808
CO-Spitze	-	-	219	88	474	60	221	589	-	6	14	15	62	26	7	7	6	1	70	8
Memory	-	-	-	6	46	5	28	17	-	2	6	6	18	2	1	1	2	0	3	2
CO-Spitze	-	-	48	49	319	28	81	121	-	16	47	30	116	13	9	6	3	3	5	4
(Homologens.	69544	7867	61	297	1355	3	391	291	28	15	16	71	26	33	44	15	54	4	105	85

Betriebsbedingung	1,3-Cl2Bz	1,4-	1,2-	1,3,5-	1,2,4-	1,2,3-	1,2,4,5-	1,2,3,4-	Cl5Bz	Cl6Bz
		Cl2Bz	Cl2Bz	Cl3Bz	Cl3Bz	Cl3Bz	Cl3Bz	Cl4Bz		
[ng/Nm ³]										
Anf. Hacks.	1594	1303	2494	441	3702	3494	1850	2957	3984	1933
Normalb. Hacks.	0	3	1	0	2	1	4	8	27	14
Normalb. Hacks.	129	157	186	15	108	91	26	36	47	39
CO-Spitze	67	318	107	43	319	149	67	104	195	36
Memory	15	61	20	11	91	70	18	69	119	13
CO-Spitze	104	356	134	32	208	115	4	5	59	34
(Homologens.	60	208	77	22	149	92	11	37	89	23

Betriebsbedingung	2-CiPh	4-CiPh	3-CiPh	2,6-Ci2Ph	2,5-Ci2Ph	2,4-Ci2Ph	2,3-Ci2Ph	3,4-CL2Ph	2,4,6-Ci3Ph	2,3,5-Ci3Ph	2,3,6-Ci3Ph	2,4,5-Ci3Ph	2,3,4-CL3Ph	2,3,4,5-Ci4Ph	2,3,4,6-Ci4Ph	2,3,5,6-Ci4Ph	Ci5Ph
	[ng/Nm3]																
Anf. Hacks.	565	65	215	157	638	21	105	42	5348	101	84	207	177	309	4010	224	821
Normalb. Hacks.	7	0	7	1	1	1	1	1	25	1	2	2	2	17	22	7	32
Normalb. Hacks.	14	1	10	2	11	1	1	1	86	2	5	12	7	25	58	39	26
CO-Spitze	23	15	81	2	18	8	7	30	27	6	11	16	13	10	40	14	36
Memory	2	1	3	1	3	1	2	4	10	1	3	4	4	2	10	6	13
CO-Spitze	43	60	186	5	39	16	13	159	71	10	13	20	20	13	41	20	61
(Homologens.	80	88	129	17	102	40	66	83	54	32	62	76	59	34	82	69	121

Chargenrostversuchsanlage: Gasphase

Betriebsbedingung	Ci4DD	Ci5DD	Ci6DD	Ci7DD	Ci8DD
Hacks.	1,63	3,21	8,07	5,54	5,12
BRAM/Hacks.	16,63	47,58	63,26	35,77	22,80
Hack/BRAM/Harns	8,45	12,77	10,39	5,39	4,26
Spanpl.	1,65	3,37	4,42	3,78	3,29
Hack/Tierm.	6,73	8,52	10,31	6,28	4,53
Bahnschw.	51,89	3,22	71,42	32,42	17,40

Betriebsbedingung	Ci4DF	Ci5DF	Ci6DF	Ci7DF	Ci8DF
Hacks.	1,61	3,60	3,20	4,35	5,90
BRAM/Hacks.	292,49	512,53	269,15	268,71	446,79
Hack/BRAM/Harns	111,80	105,33	31,70	20,63	21,37
Spanpl.	19,10	25,02	10,11	10,06	16,84
Hack/Tierm.	98,51	84,01	29,74	20,20	17,08
Bahnschw.	214,44	194,23	67,59	45,08	40,33

Betriebsbedingung	DBah																			
	NAP	ACY	ACE	Flu	PHE	ANT	FLA	PYR	RE	BaA	CHR/TP	BbF	BkF	BeP	BaP	PE	lcdP	A	BghiP	CO
Hacks.	99766	32248	215	515	6283	12	2432	8077	39	35	75	257	58	707	408	288	473	21	10669	8462
BRAM/Hacks.	1693033	12829833	3301	151609	1767970	10206	1045739	1625334	42	39653	52137	190549	48879	161387	246257	49478	365039	16763	1180784	851914
Hack/BRAM/Harns	336166	132846	94	2405	79999	188	24595	22528	38	1071	1538	4827	1379	3011	3121	733	5066	214	7945	7655
Spanpl.	1793675	-	1742	16404	216942	15589	94004	96284	254	3088	9413	16725	5817	12852	7432	1607	18512	1219	28957	28366
Hack/Tierm.	2633775	5246502	4008	99485	2265415	7556	1007797	747596	52	55785	102149	225563	79044	181377	312638	65284	371676	21972	594166	327829
Bahnschw.	1931248	-	1773	11778	409157	20790	334892	583142	145	9080	18602	36848	9070	32077	17320	5089	29918	1928	285080	284193

Betriebsbedingung	1,3-CI2Bz	1,4-CI2Bz	1,2-CI2Bz	1,3,5-CI3Bz	1,2,4-CI3Bz	1,2,3-CI3Bz	1,2,4,5-CI3Bz	1,2,3,4-CI4Bz	CI5Bz	CI6Bz
Hacks.	82	282	106	27	179	103	8	21	74	29
BRAM/Hacks.	71	245	92	24	164	98	9	29	81	26
Hack/BRAM/Harns	76	264	99	26	171	101	9	25	78	27
Spanpl.	128	589	144	30	152	143	84	134	205	203
Hack/Tierm.	102	426	121	28	162	122	47	80	141	115
Bahnschw.	464	1017	591	104	703	555	334	509	656	404

Betriebsbedingung	1,3-CI2Bz	2-CIPh	4-CIPh	3-CIPh	2,6-CI2Ph	2,5-CI2Ph	2,4-CI2Ph	2,3-CI2Ph	3,4-CL2Ph	2,4,6-CI3Ph	2,3,5-CI3Ph	2,3,6-CI3Ph	2,4,5-CI3Ph	2,3,4-CL3Ph	2,3,4,5-CI4Ph	2,3,4,6-CI4Ph	2,3,5,6-CI4Ph	CI5Ph
Hacks.	82	24	16	58	0	29	7	12	47	104	11	0	14	21	0	66	27	212
BRAM/Hacks.	71	664	67	491	137	468	32	76	91	1140	53	52	224	132	23	1087	160	1216
Hack/BRAM/Harns	76	18	12	40	12	33	10	8	48	419	14	19	47	34	14	458	66	478
Spanpl.	128	47	5	70	8	26	6	7	6	77	6	10	20	17	132	138	47	64
Hack/Tierm.	102	202	54	94	31	149	20	75	104	143	30	50	143	93	18	200	148	183
Bahnschw.	464	239	269	213	23	136	42	78	78	285	30	55	109	113	124	399	145	168

Hackschnitzelverbrennungsanlage: Gasphase

Betriebsbedingung	I-TEQ	CI4DD	CI5DD	CI6DD	CI7DD	CI8DD
Hackschnitzel	0,37477168	1,08	0,30	0,26	0,33	0,17
Spanplatten	0,07833892	0,35	0,16	0,27	0,33	0,23
Bahnschwelle	0,05088635	0,12	0,11	0,23	0,39	0,49
Bahnschwelle	0,04761417	0,09	0,06	0,14	0,24	0,33

Betriebsbedingung	CI4DF	CI5DF	CI6DF	CI7DF	CI8DF
Hackschnitzel	11,27	1,81	0,38	0,19	0,12
Spanplatten	3,07	0,51	0,14	0,88	0,07
Bahnschwelle	1,50	0,36	0,13	0,37	0,08
Bahnschwelle	1,10	0,35	0,10	0,11	0,04

Betriebsbedingung	NAP	ACY	ACE	Flu	PHE	ANT	FLA	PYR	RE	BaA	CHR/TP	BbF	BkF	BeP	BaP	PE	lcdP	DBah		
																		A	BghiP	CO
Hackschnitzel	822692	512231	2538	74385	154000	9154	33077	27923	77	538	1308	1462	769	1077	692	154	1769	231	2538	923
Spanplatten	64000	96889	370	12074	37185	5333	10741	12370	101	3621	4104	3754	1502	1748	1615	344	1099	83	1283	400
Bahnschwelle	189828	45402	54770	57874	126897	13908	33161	21667	575	1322	1724	7221	2991	3320	1690	361	1579	126	1517	345
Bahnschwelle	75939	12797	14291	19004	68889	6054	19885	11264	421	536	766	2625	1085	1186	425	86	460	64	425	239

Betriebsbedingung										
	1,3-Cl2Bz	1,4-Cl2Bz	1,2-Cl2Bz	1,3,5-Cl3Bz	1,2,4-Cl3Bz	1,2,3-Cl3Bz	1,2,4,5-Cl3Bz	1,2,3,4-Cl4Bz	Cl5Bz	Cl6Bz
Hackschnitzel	595	275	706	82	503	128	54	36	10	12
Spanplatten	697	117	87	20	82	19	7	7	7	5201
Bahnschwelle	301	117	206	24	114	42	15	14	6	179
Bahnschwelle	254	161	361	40	168	53	25	16	15	1187

Betriebsbedingung																	
	2-ClPh	4-ClPh	3-ClPh	2,6-Cl2Ph	2,5-Cl2Ph	2,4-Cl2Ph	2,3-Cl2Ph	3,4-CL2Ph	2,4,6-Cl3Ph	2,3,5-Cl3Ph	2,3,6-Cl3Ph	2,4,5-Cl3Ph	2,3,4-CL3Ph	2,3,4,5-Cl4Ph	2,3,4,6-Cl4Ph	2,3,5,6-Cl4Ph	Cl5Ph
Hackschnitzel	962	1050	768	50	167	88	123	171	33	18	24	40	23	9	13	12	10
Spanplatten	1131	595	358	23	731	91	28	37	50	4	6	10	7	20	14	10	15
Bahnschwelle	494	568	401	47	183	55	225	132	20	3	13	45	7	14	8	6	24
Bahnschwelle	566	713	412	23	93	35	191	72	21	2	7	32	4	8	5	5	16

9 Verzeichnis eigener Veröffentlichungen

2006:

- K. Neuer-Etscheidt, H.O. Nordsieck, Y. Liu und R. Zimmermann, PCDD/PCDF and other micropollutants in crude gas and MSWI ashes during start-up and shut-down processes. Environ.Sci.Technol, 40 (2006), 342-349

2005

- K. Neuer-Etscheidt, J. Orasche, H.O. Nordsieck, T. Streibel, R. Zimmermann und A. Kettrup, Changes in PCDD/PCDF formation processes during instationary phases of combustor operation (extended version). Chemosphere submitted
- T. Streibel, K. Neuer-Etscheidt, H.O. Nordsieck, J. Schnelle-Kreis und R. Zimmermann, Experimental and statistical determination of indicator parameters for the evaluation of fly ash and boiler ash PCDD/PCDF concentration from municipal solid waste incinerators. Chemosphere submitted

2004:

- H.O. Nordsieck, K. Neuer-Etscheidt, T. Streibel und R. Zimmermann, Derivation of indicators for PCDD/PCDF concentration in MSWI ashes. *Organohalogen Compounds*, 66 (2004), 804-810
- H.O. Nordsieck, K. Neuer-Etscheidt, J.Orasche und R. Zimmermann, Changes in PCDD/PCDF formation processes during instationary phases of combustor operation. *Organohalogen Compounds*, 66 (2004), 1153-1159

2003:

- T. Streibel, H. Nordsieck, K. Neuer-Etscheidt, F. Mühlberger und R. Zimmermann, Development of a sensor system for online prediction of PCDD/PCDF content in waste incineration residues (fly ash and boiler ash). *Organohalogen Compounds* 60 (2003), 541-544
- H.O. Nordsieck, K. Neuer-Etscheidt und R. Zimmermann, PCDD/F and other micropollutants in MSWI ashes and crude gas during shut-down and start-up processes. *Organohalogen Compounds*, 63 (2003), 33-36

2002:

- T. Öberg, K. Neuer-Etscheidt, H. Nordsieck und R. Zimmermann, Dioxin surrogates- a comparison of approaches. *Organohalogen Compounds*, 59 (2002), 37-44
- R. Zimmermann, K. Neuer-Etscheidt, H. Nordsieck, M. Sklorz, M. Blumenstock, K.-W. Schramm und A. Kettrup, PCDD/F-Memory formation after disturbed combustion conditions: New results for hazardous and municipal waste incineration plants. *Organohalogen Compounds*, 56 (2002), 257-260

Lebenslauf

Persönliche Daten: Katja Neuer-Etscheidt, geb. Neuer
Alte Reichsstraße 2
86420 Diedorf
geb. am 26.12.1964 in Niederbieber-Segendorf
verheiratet, 2 Kinder

1971-1975 Grundschole Niederbieber

1975-1985 Rhein-Wied Gymnasium in Neuwied

Juni 1985 Allgemeine Hochschulreife

08/85-01/88 Ausbildung zur Chemielaborantin bei Reuther-Verpackung, Neuwied

01/88-03/88 Technische Angestellte bei Reuther-Verpackung, Neuwied

04/88-12/97 Studium im Fach Chemie an der RWTH Aachen

12/97-01/01 Kindererziehungszeit

02/01-heute Promotion bei Prof. A. Kettrup
Institut für Ökologische Chemie an der GSF, Neuherberg