

## Originalarbeiten

# PCDD/F: Verhinderung der Entstehung chlorierter Dibenzodioxine und -furane bei der Müllverbrennung

## – Inhibierung der katalytischen Bildung

D. Lenoir<sup>1</sup>, O. Hutzinger

Lehrstuhl für Ökologische Chemie und Geochemie der Universität Bayreuth, Postfach 10 12 51, D – 8580 Bayreuth

G. Mützenich, K. Horch

Deutsche Babcock Anlagen AG, D – 4150 Krefeld

**Zusammenfassung.** Ausgehend von Laborversuchen wurde die neue Methode der Inhibierung – Verhinderung der katalytischen Bildungswege der chlorierten Dibenzodioxine und -furane bei der Müllverbrennung – an einer Pilot-Wirbelschichtanlage entwickelt. Durch Eindüsung von Triethanolamin und Triethylamin zum Rauchgas bei 400 °C erfolgt eine Reduzierung der PCDD/F Fracht um mehr als 95 %. Die Reduzierung der Schadstoffe erfaßt sowohl die Fracht auf den Stäuben als auch die des staubgereinigten Rauchgases.

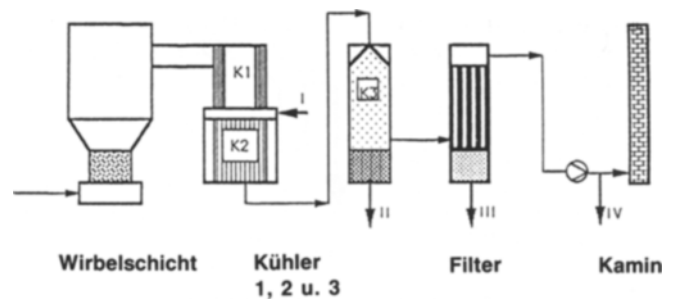
### Einführung und Problemstellung

Um die Entstehung von chlorierten Dibenzodioxinen und -furanen bei der Müllverbrennung [1] zu verhindern, haben wir zur Verminderung der gesundheitlichen Gefährdung [2 a, b] eine neue **Primärmaßnahme** ausgearbeitet.

Aufgrund der Vorstellungen über die katalytischen Bildungswege dieser Substanzen [3, 4, 5] haben wir **Inhibitoren** entwickelt, welche die Entstehung dieser Schadstoffe bei der Verbrennung von Müll verhindern [6, 7]. Diese im Labormaßstab getesteten Inhibitoren sind tertiäre aliphatische Amine und werden in relativ kleinen Mengen in der 400 °C-Zone dem Rauchgas zugegeben.

Auf der Grundlage der Erfolge im Labormaßstab haben wir die Methode bei der Müllverbrennung an der Wirbelschicht-Anlage der Deutschen Babcock Anlagen AG in Krefeld untersucht. Als Inhibitor wurde eine Mischung aus Triethanolamin und Triethylamin (1:1) benutzt. Abb. 1 zeigt die Pilotanlage in schematischer Darstellung.

In der Anlage werden ca. 40 kg aufbereiteter Müll pro Stunde in Form von Ecobric (aus dem Rohstoffrückgewin-



- I Eindüsung  
 II grobe Flugstäube FA-1,  $\varnothing$  (50 %) ca. 100  $\mu\text{m}$ , 150 °C  
 III Gewebefilterstaub FA-2,  $\varnothing$  (50 %) ca. 10  $\mu\text{m}$ , 150 °C  
 IV Staubgereinigtes Rauchgas, ca. 100 °C, ca. 25 mg/m<sup>3</sup> Staubgehalt

Abb. 1: Schematische Darstellung der Pilot-Wirbelschicht-Anlage

nungszentrum Ruhr, RZR, Herten) unter konstanten Bedingungen bei einer Wirbelschichttemperatur von 850 °C verbrannt, wobei 260 m<sup>3</sup> an Rauchgas entstehen. In  $\rightarrow$  Tabelle 1 sind die Versuchsbedingungen für 6 Versuche mit Beprobung der Stäube, davon 3 mit zusätzlicher Reingasbeprobung, zusammengefaßt. Zur Beprobung werden die durch Massenträgheit abgeschiedenen Grobstäube FA-1 (ca. 4 kg pro Stunde) sowie die am Gewebefilter abgeschiedenen Feinstäube FA-2 (ca. 1 kg pro Stunde) benutzt. Die Reingasbeprobung fand durch isokinetische Absaugung bei ca. 100 °C mit einer Kartuschen-Technik statt ( $\rightarrow$  Abb. 2), mit einem Feinfilter und nachgeschaltetem Adsorber Harz XAD-2 [8].

Der Inhibitor wurde in einer Menge von 0,5 kg pro Stunde dem Rauchgas in der 400 °C-Zone durch eine spezielle Technik der Eindüsung mit Düsenstöcken zugeführt. Die Inhibierung wurde zeitlich während 12 Stunden verfolgt ( $\rightarrow$  Tabelle 1).

<sup>1</sup> Korrespondenz: Priv.-Doz. Dr. D. Lenoir

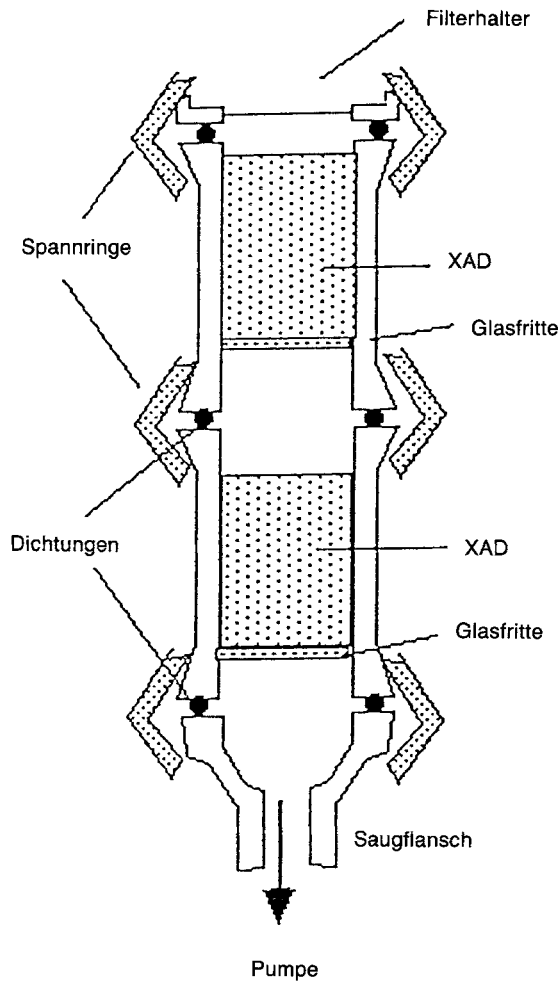


Abb. 2: Schema des verwendeten Reingassammlers

Tabelle 1: Versuchsbedingungen für die Verbrennung von Ecobric an der Wirbelschicht-Anlage

Versuch Nr.	Bedingungen	Staubproben*	Reingasproben
1	Normalbedingungen	FA-1 + FA-2	
2	+ 3 % Kalk	FA-1 + FA-2	1.6 m <sup>3</sup>
3	+ 3 % Kalk + Inhibitor	FA-1 + FA-2 nach 4 Stunden	
4	wie Versuch 3	FA-1 + FA-2 nach 8 Stunden	
5	wie Versuch 3	FA-1 + FA-2 nach 12 Stunden	1.5 m <sup>3</sup>
6	Normalbedingungen	FA-1 + FA-2	126 m <sup>3</sup>

\*) FA-1 Grobstaub; FA-2 Feinstaub

Die Reproduzierbarkeit der bestimmten PCDD/F-Konzentrationen auf den Flugstäuben der Pilotanlage liegt bei ± 15 %. Bei den Reingasmessungen liegen noch keine systematischen Untersuchungen hinsichtlich Meßtechnik und Reproduzierbarkeit vor.

Während der Beprobung des Rauchgases hinter Gewebefilter wurde zu Anfang mit langen Probenahmezeiten (ca. 20 Stunden) gearbeitet. Als sich zeigte, daß für die Analyse wesentlich geringere Probenmengen ausreichen, wurde die Absaugezeit deutlich verkürzt. Dies kann auch die Ursache sein für die unterschiedliche Verteilung auf Filter bzw. XAD-Harz in den Versuchen 2, 5 einerseits und 6 andererseits.

## 1 Ergebnis und Diskussion

Die Eindüsung des Inhibitors in das 400 °C heiße Rauchgas bewirkt bei ansonsten unveränderten Bedingungen eine deutliche Reduzierung der auf den Stäuben gefundenen Dioxin- und Furan-Konzentrationen (→ Tabelle 2 und 3). Die PCDD/F-Konzentration nimmt exponentiell mit der Zugabezeit ab; die Inhibierung benötigt zum Wirksamwerden, wie häufig bei katalytischen Prozessen, eine bestimmte Zeit, bis die Anlage äquilibriert ist. Die Reduktion der PCDD/F-Konzentration ist bei den Feinstäuben FA-2 stär-

Tabelle 2: PCDD/F-Konzentrationen des Grobflugstaubes (FA-1) für die Versuche Nr. 1 bis 6 (Werte in ng/g)

Versuch Nr.	1	2	3	4	5	6
TCDF	1.9	4.6	0.1	0.6	0.1	1.7
PCDF	4.5	7.6	0.8	1.3	0.4	3.9
H6CDF	12.4	9.1	1.2	1.8	0.4	10.6
H7CDF	15.3	18.3	3.3	3.0	1.0	17.0
OCDF	10.3	6.9	1.6	1.6	0.7	1.7
<b>Σ PCDF</b>	<b>44.4</b>	<b>46.5</b>	<b>7.0</b>	<b>8.3</b>	<b>2.6</b>	<b>34.9</b>
TCDD	nd	0.3	nd	nd	nd	nd
PCDD	nd	0.4	nd	nd	nd	nd
H6CDD	0.9	3.0	0.3	nd	nd	0.4
H7CDD	1.3	3.9	0.4	0.6	0.1	4.8
OCDD	6.5	14.7	2.4	1.6	1.4	4.0
<b>Σ PCDD</b>	<b>8.9</b>	<b>22.3</b>	<b>3.2</b>	<b>2.3</b>	<b>1.5</b>	<b>9.2</b>

nd, unter der Nachweisgrenze, ca. 0.1 ng/g

Tabelle 3: PCDD/F-Konzentrationen der Gewebefilterstäube (FA-2) für die Versuche Nr. 1 bis 6 (Werte in ng/g)

Versuch Nr.	1	2	3	4	5	6
TCDF	10.1	134.8	2.6	0.7	nd	3.9
PCDF	44.8	217.1	5.1	1.7	0.4	13.5
H6CDF	149.3	379.4	9.1	3.6	0.6	28.3
H7CDF	166.1	444.4	19.0	8.1	2.2	82.7
OCDF	198.0	271.6	15.4	7.8	1.9	161.7
<b>Σ PCDF</b>	<b>568.3</b>	<b>1 447.2</b>	<b>51.1</b>	<b>21.8</b>	<b>5.2</b>	<b>290.1</b>
TCDD	nd	6.0	0.5	nd	0.4	nd
PCDD	0.8	18.9	nd	nd	nd	nd
H6CDD	6.6	50.3	1.3	nd	nd	4.2
H7CDD	24.7	133.8	5.2	2.2	0.7	22.3
OCDD	107.7	304.7	15.5	8.4	3.1	84.3
<b>Σ PCDD</b>	<b>139.8</b>	<b>513.7</b>	<b>22.3</b>	<b>10.6</b>	<b>4.2</b>	<b>110.8</b>

nd, unter der Nachweisgrenze, ca. 0.1 ng/g

Tabelle 4: PCDD/F-Mengen des Rauchgases nach der Staubabscheidung im Filter (Partikel) und XAD-2 Harz (filtergängige Anteile) des Sammlers (Werte in  $\mu\text{g}$ )

	Versuch 2			Versuch 5			Versuch 6		
	Filter	XAD-2	Summe	Filter	XAD-2	Summe	Filter	XAD-2	Summe
PCDF	2.762	0.228	2.990	0.210	0.004	0.214	527.0	435.64	962.64
PCDD	0.306	0.002	0.308	0.090	0.001	0.091	22.0	41.21	63.21
PCDD + PCDF	3.068	0.230	3.298	0.300	0.005	0.305	549.0	476.85	1 025.85
Gesamtkonz. in $\mu\text{g}/\text{m}^3$		2.063			0.203			8.1	

ker ausgeprägt als bei den Grobstäuben FA-1. Auch die vom staubgereinigten Rauchgas transportierten Schadstoff-Frachten ( $\rightarrow$  Tabelle 4), werden deutlich gemindert.

Dieser Befund bestätigt die zugrunde liegende Theorie, daß wesentliche Teile der in Hausmüllverbrennungsanlagen produzierten Schadstoff-Frachten an PCDD und PCDF erst nach der eigentlichen Verbrennung entstehen, wenn die Rauchgase zum Zweck der Energiegewinnung im Kessel abgekühlt werden. Dies läßt auch den Schluß zu, daß die hier hinter einer Wirbelschichtfeuerung gefundenen Ergebnisse im grundsätzlichen von der Art der Feuerung unabhängig und deshalb auf großtechnische Anlagen mit Rostfeuerungen übertragbar sind.

Weiterhin konnte bestätigt werden, daß katalytisch wirkende Bestandteile der Flugasche von zentraler Bedeutung sind. Mit dem eingedüsten Inhibitor kann die Wirkung dieser Katalysatoren entscheidend behindert werden. Der Umfang der Minderung durch die Inhibitoren ( $\rightarrow$  Tabelle 5) läßt außerdem erkennen, daß der katalytische Bildungsweg der PCDD/F bei weitem über die anderen, bisher diskutierten, Bildungswege [5] dominiert. Die an der Pilotanlage gefundene Minderung der PCDD/F-Fracht betrug mehr als 95 % ( $\rightarrow$  Tabelle 5).

Ursprünglich wurde Kalk zur Einbindung des Cl-Gehaltes zugegeben, um die Wirkung des Inhibitors zu unterstützen. In weiteren Versuchen wurde gefunden, daß die Wirkung des Inhibitors auch ohne Zugabe von Kalk zum Brennstoff eintritt.

Tabelle 5: Vergleich der Dioxin- und Furan-Konzentrationen auf den Stäuben (grobe Flugasche und im Gewebefilter bei 150 °C abgeschiedene Stäube) mit den Frachten im entstaubten Rauchgas hinter Gewebefilter (100 °C)

Frachten $\mu\text{g}/\text{m}^3$ PCDD + PCDF	Versuch 2	Versuch 5	Versuch 6
	Ecobric mit 3 % Kalk	Ecobric mit 3 % Kalk und Inhibitor	Ecobric
abgeschiedene grobe Flugasche	1.0	0.036	0.8
abgeschiedene Gewebefilterstäube	7.9	0.052	2.0
Reingas hinter Gewebefilter	2.1	0.203	8.1
Summe der Teilfrachten	11.0	0.291	10.9

Die im Rauchgas hinter dem Gewebefilter gefundenen Dioxin- und Furanfrachten weisen darauf hin, daß eine **Schadstoffabreinigung durch Entstaubung** nur dann wirksam sein kann, wenn der Reingasegehalt an Staub wesentlich unter den hier gefundenen 25  $\text{mg}/\text{m}^3$  liegt. **Moderne Gewebefilter** haben schon Reingasegehalte an Staub von 1  $\text{mg}/\text{m}^3$  demonstriert.

Über den Verbleib der Schadstoff-Frachten an großtechnischen Anlagen, die nicht mit modernen Gewebefiltern ausgerüstet sind, bedarf es weiterführender Untersuchungen. In einem nächsten Entwicklungsschritt sollen einerseits an Labor- und Technikumsanlagen weitere Inhibitoren erprobt, und andererseits in einem Großversuch die Übertragbarkeit auf großtechnische Anlagen getestet werden.

## 2 Schlußfolgerung

Die vorliegenden Ergebnisse machen deutlich, daß die PCDD/F-Bildung bei der Müllverbrennung durch die neue Primärmaßnahme der Inhibierung wesentlich unterdrückt werden kann. Durch eine **Optimierung der Eindüsebedingungen** ist zu erwarten, daß die Reduzierung der PCDD/F-Frachten weiter verbessert werden kann. Die Methode der Inhibierung erfaßt nicht nur

1. die Schadstoffe auf den Flugasäuben, sondern auch
2. die PCDD/F-Fracht des aus dem Entstauber kommenden Rauchgases, wofür bisher überhaupt keine Verhinderungsmaßnahme existierte.

Die thermischen Verfahren der Flugaschen-Entsorgung [5, 9] sind ausschließlich **Sekundärmaßnahmen**, die einen wesentlichen Teil der Schadstoffemission nicht erfassen.

Die Arbeiten wurden vom Bundesminister für Forschung und Technologie (BMFT-Projekt Nr. 1450434-4) unter der Projektrügerschaft des UBA unterstützt.

## Literatur

- [1] H. BARTELD; J. W. J. GIELEN; G. BREM: Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe, polychlorierte Dibenzodioxine und polychlorierte Dibenzofurane aus Verbrennungsanlagen-Emissionen und deren Bekämpfung. VDI-Bericht Nr. 574, S. 377, VDI-Verlag Düsseldorf (1985)
- [2 a] Ch. SCHLATTER; H. POIGER: Chlorierte Dibenzodioxine und Dibenzofurane (PCDDs/PCDFs). Belastung und gesundheitliche Beurteilung. UWSF - Z. Umweltchem. Ökotox. 1 (2), S. 11 - 17 (1989)

- [2 b] H. GREIM: Rauchgasemissionen aus Müllverbrennungsanlagen – Toxikologische Bewertung. UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox. 1 (3), S. 17 – 19 (1989)
- [3] F. W. KARASEK; L. C. DICKSON: Model Studies of Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxin Formation During Municipal Refuse Incineration. Science 237, 754 – 756 (1987)
- [4] H. HAGENMAIER; M. KRAFT; H. BRUNNER; R. HAAG: Catalytic Effects of Fly Ash from Waste Incineration Facilities on the Formation and Decomposition of Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins. Environ. Sci. Technol. 21, 1080 – 1084 (1987)
- [5] L. STIEGLITZ; H. VOGG: On Formation Conditions of PCDD/F in Fly Ash from Municipal Waste Incinerators. Chemosphere 16, 1917 (1987)
- [6] F. W. KARASEK; L. C. DICKSON; O. HUTZINGER: Incineration of Waste Materials. U.S. Patent No. 4, 793, 270, Dec. 27, 1988
- [7] L. C. DICKSON; D. LENOIR; O. HUTZINGER; K. P. NAIKWADI; F. W. KARASEK: Inhibition of Chlorinated Dibenzo-*p*-dioxins Formation on Municipal Incineration Fly Ash by Using Catalyst Inhibitors. Chemosphere, im Druck (1989)
- [8] P. UMLAUF: Dissertation an der Universität Bayreuth, 1990
- [9] H. P. HAGENMAIER: Niedertemperaturbehandlung von Filterstäuben, in: Entsorgungs-Praxis 5, 186 (1988)

Eingegangen: 09. Oktober 1989

## Kurzmittteilung

# Buminafos

## – Ökochemisches Verhalten in aquatischen Labormikroökosystemen

D. Martinetz<sup>1</sup>, L. Weißflog, K.-D. Wenzel, R. Grahl, K. Lohs, B. Schneider<sup>2</sup>

Forschungsstelle für chemische Toxikologie der AdW der DDR, Permoserstr. 15, Leipzig, DDR-7050

<sup>2</sup>Institut für Biochemie der Pflanzen der AdW der DDR, Weinbergweg, Halle, DDR-4020

Buminafos (früher Aminophon) [1] (1-Butylamino-cyclohexan-phosphonsäuredibutylester, CAS-Nr. 51249-05-9) ist ein fischtoxisches, nicht selektives Herbizid gegen auflaufende ein- und zweikeimblättrige Unkräuter. Seine Wasserlöslichkeit liegt unter Normalbedingungen bei 170 mg/l. Im sauren Medium ist Buminafos wie die meisten phosphororganischen Pestizide relativ stabil, während bereits im physiologischen pH-Bereich ein bemerkenswert rascher Abbau erfolgt. So beträgt die Halbwertszeit in wäßrigen Pufferlösungen bei pH 7 und 20 °C 60 Stunden [2]. Zum Metabolismus von Buminafos in Pflanzen und Tieren wurden bereits detaillierte Ergebnisse mitgeteilt [3, 4].

In vorliegenden Untersuchungen wurden Verteilung und Abbau von 2 ppm <sup>14</sup>C-markiertem Buminafos in geschlossenen aquatischen Labormikroökosystemen ([5], s.a. UWSF 1 (1) 18 und 1 (2) 9, 1989), bestehend aus den Kompartimenten Wasser, Sediment (Sediment eines dystrophen, eutrophen Humussees und eines mesotrophen Klarwassersees) und *Myriophyllum verticillatum*-Pflanzen über einen Zeitraum von 28 d untersucht. Eine Massebilanz wurde gezogen.

Bereits um den 2. bis 3. Versuchstag war im Wasser beider Systeme ein gravierender Abbau zu verzeichnen und nur noch um 20 % der eingesetzten Gesamtaktivität nachweisbar. Die aus der Wasserphase ausgetretenen <sup>14</sup>C-CO<sub>2</sub>-Mengen bestätigen dies. Um den 20. Versuchstag waren größenordnungsmäßig die Endwerte (28 d) von < 10 % erreicht. Die Wasserpflanzen enthielten nach 14 bzw. 28 d etwa 7 % der eingesetzten Gesamtaktivität in extrahierbarer und gebundener Form, während die verhältnismäßig hohen extrahierbaren und gebundenen Anteile von insgesamt 6,6 % im Sediment des dystrophen Humussees, die nach 14 d bestimmt wurden, nach 28 d durch desorptive Prozesse wieder auf 1,3 % gefallen waren.

Bemerkenswert war der relativ hohe Anteil flüchtiger organischer <sup>14</sup>C-Verbindungen, der aufsummiert in den ersten vier Versuchstagen bei rund 5 % der eingesetzten Gesamtaktivität lag und insgesamt auf ca. 7 % stieg.

### Schlußfolgerung

Bei einem havariebedingten Eintrag von Buminafos in Gewässer kann auf Grund unserer Untersuchungen von einem sehr raschen Abbau, größtenteils bis zu CO<sub>2</sub>, ausgegangen werden. Daher dürften nur **akute ökotoxikologische Gefahren** für die Fischfauna und das Zooplankton des betroffenen Gewässers bestehen. *Buminafos wurde wegen seiner hohen Fischtoxizität in der DDR als gefährlicher Wasser-schadstoff eingestuft.*

Weiterhin sollte eine Belastung der boden- bzw. gewässernahen Luftschichten durch flüchtige Anteile in den ersten Tagen besonders beachtet werden.

### Literatur

- [1] W. PERKOW: Wirksubstanzen der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel. Verlag P. PAREY, Berlin und Hamburg (1982)
- [2] W. DEDEK; M. PARTISCH: Studien zum Rückstandsverhalten und Abbau von <sup>32</sup>P-markiertem Trakephon in Pflanzen. Biochem. Physiol. Pflanzen 169, 399 (1976)
- [3] W. DEDEK; M. PARTISCH; R. GRAHL: Metabolism of <sup>32</sup>P-Aminophon, a New Defoliant and Siccant in Plants. Biochem. Physiol. Pflanzen 173, 70 (1978)
- [4] W. DEDEK; R. GRAHL; H. SCHWARZ: Metabolismus und Ausscheidung von <sup>32</sup>P-Aminophon am laktierenden Rind. Arch. exper. Vet. med. 32, 239 (1978)
- [5] L. WEISSFLOG; D. MARTINETZ; K.-D. WENZEL; K. LOHS: Zur Erstellung und dem Versuchsablauf in einem komplexen aquatischen Labormikroökosystem. Chem. Techn. 41 303 (1989)

Eingegangen: 26 September 1989

<sup>1</sup> Korrespondenz: Dr. D. Martinetz