

Aktuelle Themen der Arbeitsgruppe Organische Analytik

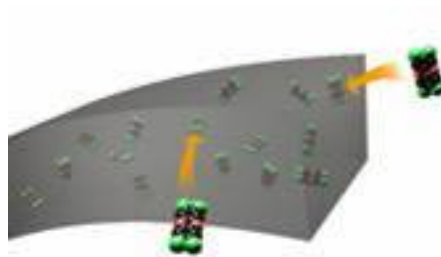
PCDD/F-Minderung in Abgasen

Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Bildung/Zerstörung von Dioxinen an der Anlage TAMARA stellten wir fest, dass sich die Zusammensetzung der Dioxine beim Durchströmen der Nasswäscher stark änderte. Als Ursache hierfür wurde von uns die reversible Absorption der PCDD/F in dem als Konstruktionswerkstoff eingesetzten Polypropylen (PP) identifiziert (a).

a)



b)



Dieser Prozess hat in Verbrennungsanlagen mit Nasswaschsystemen, in denen PP als Werkstoff eingesetzt wird (z.B. Füllkörper, Tropfenabscheider) eine besondere Bedeutung. Ein Teil der in das Nasswaschsystem eingebrachten Dioxine wird im PP absorbiert und angereichert. Im Nicht-Regelbetrieb (An- und Abfahrzeiten, Störfälle) können im Vergleich zum Regelbetrieb deutlich höhere PCDD/F-Konzentrationen in das Nasswaschsystem eintreten. Dies bedeutet, dass nach einer längeren Betriebszeit der Nasswäscher die Dioxine so stark im PP angereichert sind, daß schon geringe Änderungen der Temperatur oder der PCDD/F-Konzentration im Abgas zu einer PCDD/F-Desorption führen („Memory-Effekt“).

Basierend auf diesen Erkenntnissen wurde ein Material entwickelt, das durch Einbringen eines stark adsorbierend wirkenden Füllstoffes (z.B. Aktivkohle) in das PP die Desorption der Dioxine und damit den Memory-Effekt zu unterdrückt (b). Dieses Material wurde patentiert und wird seit 2002 unter dem Markennamen ADIOX[®] von Götaverken Miljö AB (www.gmab.se) erfolgreich vermarktet.

Ausgewählte Publikationen:

S. Kreis, H. Hunsinger, H. Vogg, Chemosphere 32, 73 (1996)

S. Kreis, H. Hunsinger, H. Seifert, Chemosphere 40, 1029 (2000)

S. Andersson, S. Kreis, H. Hunsinger, Organohalogen compounds, 58, 157 (2002)

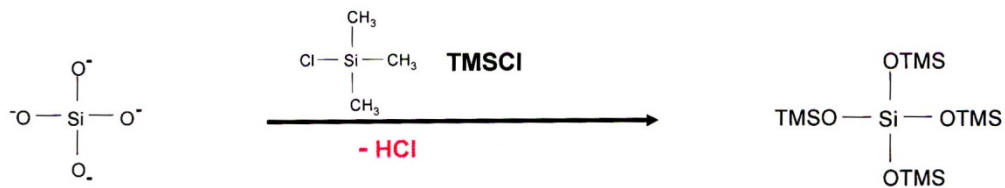
S. Andersson, S. Kreis, H. Hunsinger, Filtration and Separation, 42, 22-25 (2005)

S. Kreis, H. Hunsinger, Nachrichten – Forschungszentrum Karlsruhe 39, 179-84 (2007)

Bestimmung der Silikatspezies in CSH-Phasen

Die Bestimmung der einzelnen Silikatspezies in unterschiedlichen CSH-Phasen durch Derivatisierung und anschließende GC-FID- und GPC-RID-Analytik ergänzt aufwändige röntgenographische und ²⁹Si-

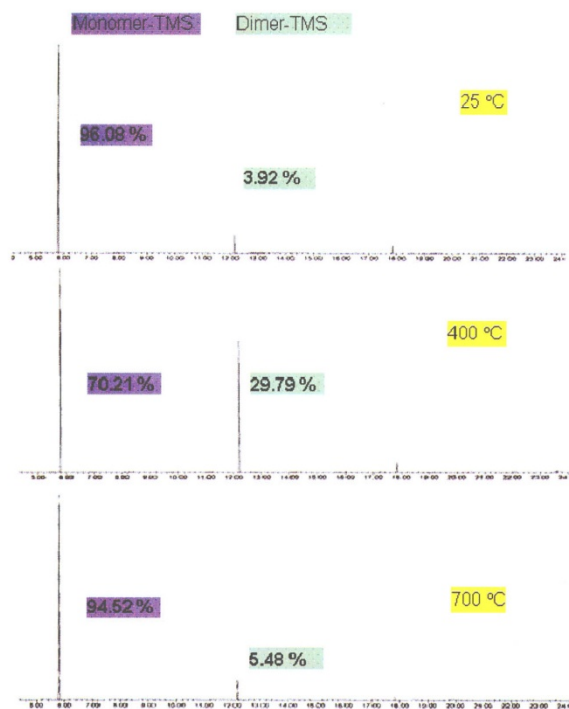
NMR-Verfahren. Die aus der Literatur bekannte Trimethylsilylierungs (TMS) – Methode wird an die Proben angepasst. Beispielhaft ist die Reaktion des monomeren Silikatanions mit TMSCl dargestellt.



Im GC ist die Auftrennung der verschiedenen Silikat-TMS-Ester bis zu einer Kettenlänge von 5 Siliciumatomen möglich. Höher polymerisierte Silikat-TMS-Ester können aufgrund des niedrigen Dampfdruckes nicht mehr über GC getrennt werden. Diese Moleküle werden über Gelpermeationschromatographie (GPC) nachgewiesen.

Durch die relativ einfache und schnelle Analytik, ist es möglich eine Vielzahl von Laborversuchen mit CSH-Phasen zu untersuchen. Beispielhaft hierfür ist die thermische Behandlung einer CSH-Phase . Dabei kommt es zu Phasenumwandlungen und zu einer Veränderung des Monomer/Dimer-Verhältnisses.

Diese Phasenumwandlung kann mittels Röntgenanalytik nachgewiesen werden. Auch die Verteilung der einzelnen Silikatspezies kann quantitativ erfasst werden. Dies ist jedoch mit einer sehr aufwändigen mathematischen Modellierung verbunden. Mit Hilfe der Ergebnisse der TMS-Methode kann diese Modellierung verfeinert werden. Gleichzeitig dienen die Ergebnisse der Röntgenanalytik der Evaluation der TMS-Methode.



Änderung der Monomer/Dimer-Verteilung beim Aufheizen einer CSH-Phase

Publikationen:

K. Garbev, B. Gasharova, G. Beuchle, S. Kreis, P. Stemmermann, , J. Am.
Ceram. Soc., 91 [1] 263-271 (2008).