



ThyssenKrupp Steel

Eignungsprüfung von Methoden für die Bestimmung von Elementarem Kohlenstoff in Abfall

Durchgeführt im Auftrag des Landes Mecklenburg-Vorpommern und finanziert aus
Mitteln des Länderfinanzierungsprogramms „Wasser, Boden Abfall“



Barbara Henke, Karin Bergers, Dr. Jörg Flock, Petra Luchs

ThyssenKrupp Steel AG

Center of Materials Excellence, Kaiser-Wilhelm Str. 100, 47166 Duisburg

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	3
2	Ziel.....	3
3	Aufgabenstellung	4
4	Zusammenfassung und Ergebnis	4
5	Methoden	8
5.1	Pyrolyse-Verfahren.....	8
5.1.1	Prinzip.....	8
5.1.2	Geräte und Chemikalien	8
5.1.3	Durchführung	9
5.1.4	Kalibration	9
5.2	Gradientenverfahren.....	9
5.2.1	Prinzip.....	9
5.2.2	Geräte und Chemikalien	10
5.2.3	Durchführung	10
5.2.4	Kalibration	11
5.3	Peroxodisulfat-Verfahren.....	11
5.3.1	Prinzip.....	11
5.3.2	Geräte und Chemikalien	12
5.3.3	Durchführung	12
5.3.4	Kalibration	13
6	Probenmaterialien	14
6.1	Probenliste.....	14
6.2	Probenaufbereitung.....	15
7	Vor- und Zusatzuntersuchungen	15
7.1	Pyrolyse-Verfahren.....	15
7.2	TOC nach DIN EN 13137.....	19
8	Ergebnisse.....	21
8.1	Pyrolyse-Verfahren.....	21
8.2	Gradientenverfahren.....	25
8.3	Peroxodisulfat-Verfahren.....	33
8.4	Vergleich der Ergebnisse.....	34
8.4.1	Gesamtkohlenstoffgehalt.....	34
8.4.2	TOC - Gehalt.....	36

1 Einleitung

Der vorliegende Bericht fasst die Ergebnisse des Projektes „Eignungsprüfung von Methoden für die Bestimmung von elementarem Kohlenstoff in Abfall“ zusammen, welches im Rahmen des Länderfinanzierungsprogramms „Wasser, Boden und Abfall“ 2007 im Auftrag des Ministeriums für Landwirtschaft, Umwelt und Verbraucherschutz Mecklenburg - Vorpommern durchgeführt wurde.

Organisch gebundener Kohlenstoff, welcher in Abfällen enthalten ist und damit auf Deponien gelangt, kann zu biochemischen Reaktionen und infolge davon zur Beeinträchtigung des Grundwassers führen. Daher wird, entsprechend der TA Siedlungsabfall, der organisch gebundene Kohlenstoff als Kriterium für die Zuordnung von Abfällen in verschiedene Deponieklassen herangezogen.

Die DIN EN 13137 zur Bestimmung des organischen Kohlenstoffs in Feststoffen unterscheidet zwischen organischem Kohlenstoff TOC und anorganischem Kohlenstoff TIC. In verschiedenen Reststoffen, insbesondere in solchen aus Verbrennungs- und Pyrolyseprozessen, liegt jedoch neben dem organisch und anorganisch gebundenen auch elementarer Kohlenstoff vor. Dieser verhält sich auf Deponien praktisch inert, hat somit keine Auswirkungen auf die Grundwasserqualität und sollte dementsprechend bei der Beurteilung der Deponiefähigkeit unberücksichtigt bleiben. Bei den in der Norm vorgeschlagenen Verfahren wird dieser elementare Kohlenstoff aber dem TOC - Anteil zugeordnet, was zur Einordnung der Abfälle in höhere Deponieklassen und damit zu unnötigen Kosten führt.

Es wurden daher verschiedene Verfahren vorgeschlagen, mit denen eine Unterscheidung zwischen allen drei Verbindungsarten des Kohlenstoffs in festen Reststoffen vorgenommen werden kann.

2 Ziel

Das Ziel des Projektes war die Feststellung der Eignung verschiedener Verfahren für die Bestimmung der unterschiedlichen Spezies des Kohlenstoffs in festen Probenmaterialien.

Hierbei sollte untersucht werden, ob ein für alle Probenmaterialien geeignetes Verfahren existiert, oder ob sich die Probenmaterialien in Gruppen einteilen lassen, die einem für die jeweilige Gruppe am besten geeigneten Verfahren zugeordnet werden können.

3 Aufgabenstellung

Die Aufgabe bestand in der Prüfung von drei verschiedenen Verfahren, die eine Bestimmung der unterschiedlichen Bindungsarten des Kohlenstoffs in festen Probenmaterialien ermöglichen sollen. Es handelt sich dabei um das Pyrolyse -, das Gradienten - und das Peroxodisulfat - Verfahren.

Als Probenmaterialien dienten feste Stoffe unterschiedlicher Herkunft. Ein Teil dieser Materialien stammte aus metallurgischen Prozessen, aus der Abfallverbrennung und Abwasseraufbereitung, so dass eine grobe Abschätzung der enthaltenen Kohlenstoffspezies bereits vor der Messung möglich war. Der andere Teil bestand aus Materialien von unbekannter Herkunft und Zusammensetzung, wie Bodenproben, Bauschutt und Filterkuchen.

Die drei oben genannten Verfahren sollten an allen Proben getestet werden, um ein Verfahren zu finden, mit dem der elementare Kohlenstoff in festen Probenmaterialien zuverlässig bestimmt werden kann. Der EC-Gehalt könnte dann in die Berechnung des TOC - Wertes nach DIN 13137 einbezogen werden. Für den Fall, dass sich kein Verfahren als universell einsetzbar erweisen sollte, wurde als weitere Möglichkeit eine Einteilung der Probenmaterialien in Gruppen angestrebt, die sich dann einem Verfahren zuordnen lassen, welches für sie als am besten geeignet ist.

Außerdem sollte ein Vergleich stattfinden zwischen den TOC - Werten aus der Bestimmung nach der gültigen Norm und den Ergebnissen aus Pyrolyse -, Gradienten - und Peroxodisulfatverfahren. Ziel dieses Vergleiches war es, die Problematik der Erfassung des elementaren Kohlenstoffes zu verdeutlichen.

4 Zusammenfassung und Ergebnis

Drei verschiedene Verfahren, das Pyrolyse-, das Gradienten- und das Peroxodisulfatverfahren, wurden hinsichtlich ihrer Eignung für die Bestimmung der verschiedenen Verbindungsarten des Kohlenstoffs in festen Probenmaterialien geprüft.

Dabei war insbesondere die Trennung von organisch gebundenem Kohlenstoff (TOC) und elementarem Kohlenstoff (EC) von Interesse, weil letzterer bei dem nach der gültigen Norm angewendeten Verfahren dem TOC - Gehalt zugeordnet wird, was zu einer Einordnung der Materialien in höhere Deponieklassen führen kann.

Da mit keinem der drei Verfahren eine Messung des EC - Anteils ohne eine Störung durch anorganisch gebundenen Kohlenstoff (TIC) möglich ist, muss die Trennung von TOC - und EC - Gehalt über die direkte Bestimmung des TOC - Anteils erfolgen.

Es wurden 32 verschiedene Probenmaterialien unterschiedlicher Herkunft in die Untersuchung einbezogen. Zusätzlich zu den drei geprüften Verfahren wurde der TOC - Gehalt nach DIN EN 13137 bestimmt.

Das Peroxodisulfatverfahren wurde nur an einem Teil der Proben getestet. Es zeigte sich jedoch schnell, dass die hierbei als Sauerstoffdonator eingesetzte Reaktionsmischung nicht den gewünschten Einfluss auf das Ergebnis der Messung hat. Aus diesem Grund wurde das Verfahren beim Vergleich der Ergebnisse nicht weiter berücksichtigt.

Bei der Bestimmung des TOC - Gehaltes nach Norm bestätigte sich die Erwartung, dass der elementare und der organisch gebundene Kohlenstoff gemeinsam als TOC erfasst werden. Hier lagen die Werte für alle Proben über denjenigen, die mit dem Pyrolyse- oder Gradientenverfahren bestimmt wurden.

Für den Vergleich der Ergebnisse aus Pyrolyse- und Gradientenverfahren wurden die Proben nach ihrem TOC - Gehalt in Gruppen eingeteilt. Hierbei wurde der mit dem Pyrolyse-Verfahren ermittelte TOC - Wert als Ordnungskriterium genutzt, weil dieser für die meisten Proben der niedrigste gemessene Wert war.

Eine Gruppe bestand dabei aus denjenigen Materialien, deren TOC - Werte (aus Pyrolyse-Verfahren) unter 1% lagen. Hier konnten für beide Verfahren übereinstimmende Werte verzeichnet werden, beide Verfahren können also als gleich gut geeignet betrachtet werden.

In einer weiteren Gruppe wurden Proben zusammengefasst, bei denen der TOC -Gehalt (aus Pyrolyse-Verfahren) deutlich über 5% lag. Hier sind zwar mit beiden Verfahren TOC - Werte über 5% ermittelt worden, diese weichen aber deutlich voneinander ab. Unter der Bedingung, dass lediglich nachgewiesen werden soll, ob der TOC - Gehalt größer als 5% und ein Reststoff damit aufwendiger zu entsorgen ist, kann man auch hier davon ausgehen, dass beide Verfahren für die Messung geeignet sind. Soll jedoch ein genauer TOC - Gehalt ermittelt werden, kann hier ohne weitere Untersuchungen keine Beurteilung erfolgen.

In die letzte Gruppe wurden alle Proben mit TOC - Gehalten (aus Pyrolyse-Verfahren) zwischen 1 und 5% eingeordnet. Diese Gruppe erwies sich als besonders problematisch, da hier die TOC - Werte von Pyrolyse- und Gradientenverfahren so deutlich voneinander abweichen, dass bei der Mehrzahl der Proben je nach angewandtem Verfahren eine Einordnung der Materialien in unterschiedliche

Deponieklassen erfolgen müsste. Es ist an dieser Stelle nicht möglich, eine Entscheidung darüber zu treffen, welcher der gemessenen Werte der richtigere ist, da es bei beiden Verfahren zu Fehlern in der Auswertung kommen kann.

Die Fehler in der Auswertung beim Gradientenverfahren ergeben sich aus der Interpretation der aufgezeichneten Peakmuster. In vielen Fällen überlagern sich die CO₂- Peaks so stark, dass die Festlegung der Integrationsgrenzen praktisch nicht möglich ist. Auch eine eindeutige Korrelation von CO₂ - und H₂O - Peaks ist in vielen Fällen nicht gegeben. Darüber hinaus kommt es vor, dass sich bei Mehrfachanalysen die aufgezeichneten Peakmuster in den einzelnen Messungen deutlich voneinander unterscheiden.

Beim Pyrolyse-Verfahren sind drei mögliche Ursachen für einen verfälschten TOC - Wert bekannt. Dazu gehört zum einen das Vorhandensein von Eisenoxid in der Probe. Dieses kann bei ausreichend hoher Temperatur als Sauerstoffdonator wirken und in der Pyrolyse - Phase der Messung elementaren Kohlenstoff oxidieren. Außerdem können bestimmte Carbonate bereits während der Pyrolyse zersetzt und so dem TOC - Anteil zugerechnet werden. Die dritte Fehlerquelle besteht in einer unvollständigen Zersetzung der organischen Anteile. Diese führt zu einer teilweisen Verkokung und bewirkt eine Erhöhung des EC - Wertes, während der TOC - Wert zu niedrig gemessen wird. Diese Fehlerquellen sollten in der vorliegenden Untersuchung dadurch ausgeschlossen werden, dass die Proben bei unterschiedlichen Temperaturen zwischen 550 und 850°C analysiert wurden. Als Temperatur für die TOC - Messung wurden 650°C ausgewählt, weil bis zu dieser Temperatur die gemessenen Werte bei den meisten Proben annähernd konstant blieben.

Um hier entscheiden zu können, welches Verfahren für die TOC - Bestimmung der einzelnen Proben geeignet ist, ist es unerlässlich, sich zunächst durch weitere Untersuchungen eine genaue Kenntnis über die Zusammensetzung der Proben zu verschaffen.

Es lässt sich anhand der durchgeführten Untersuchung kein Verfahren bestimmen, das universell oder auch für eine bestimmte Gruppe von Probenmaterialien zur TOC - Bestimmung in Feststoffen zuverlässig einsetzbar ist. Lediglich der Nachweis, dass der TOC - Gehalt eines Materials unter 1% oder über 5% liegt, kann erbracht werden.

Die nachfolgende Tabelle 4-1 zeigt einen zusammenfassenden Vergleich der Eigenschaften von Gradienten - und Pyrolyseverfahren.

	GRADIENTEN- VERFAHREN	PYROLYSE- VERFAHREN
EC - Gehalt	indirekt bestimmt	indirekt bestimmt
TOC - Gehalt	direkt bestimmt <u>mögliche Probleme:</u> <ul style="list-style-type: none"> • Überlagerung von Peaks • Korrelation von CO₂- und H₂O-Peaks nicht immer eindeutig 	direkt bestimmt <u>mögliche Probleme:</u> <ul style="list-style-type: none"> • Eisenoxide • Carbonate • Verkokung von organischen Anteilen
Handhabung	hoher Aufwand (durch manuelle Auswertung)	geringer Aufwand (erhöhter Aufwand bei zusätzlicher TC - Bestimmung)
Analysendauer für Doppel- bestimmung	bei Heizrate von 70 K/min: ca. 60 min. Messen 30 min., Abkühlen 30 min. Zusätzl. Auswertung ca. 5 min	ca. 30 min.
Informationsinhalt der Messergebnisse	umfangreich	begrenzt

Tabelle 4-1: Eigenschaften von Gradienten- und Pyrolyseverfahren

5 Methoden

5.1 Pyrolyse-Verfahren

5.1.1 Prinzip

Beim Pyrolyse-Verfahren erfolgt die Analyse des Kohlenstoffs im Rohrofen durch eine Pyrolyse mit anschließender Verbrennung. Die Ofentemperatur wird festgelegt und bleibt während der gesamten Analyse konstant.

Im ersten Schritt wird im Stickstoffstrom der organisch gebundene Kohlenstoff ausgetrieben. Die Pyrolyseprodukte werden in einem zweiten Ofenrohr an Kupferoxid zu CO_2 aufoxidiert. Anschließend erfolgt die Verbrennung des Restkohlenstoffs in der Probe im Sauerstoffstrom.

Das in den beiden Schritten entstandene CO_2 wird nach Entfernung von störenden Bestandteilen jeweils mittels IR - Spektrometrie erfasst. Dabei wird der bei der Pyrolyse gemessene Kohlenstoffanteil als AOC (abbaubarer organischer Kohlenstoff), der unter Sauerstoff verbrannte Anteil als EC (elementarer Kohlenstoff) bezeichnet.

Das Pyrolyse-Verfahren kann in folgenden Fällen zu fehlerhaften Ergebnissen führen:

- Die Probe enthält Sauerstoff, beispielsweise in Form von Metalloxiden, welcher zu einer Oxidation des elementaren Kohlenstoffs während der Pyrolyse-Phase führt.
- Die Probe enthält Carbonate, die während der Pyrolyse-Phase ersetzt werden.
- Der in der Probe enthaltene organisch gebundene Kohlenstoff wird während der Pyrolyse-Phase nicht vollständig freigesetzt, sondern durch Verkokung in elementaren Kohlenstoff umgewandelt.

5.1.2 Geräte und Chemikalien

Analysengerät

- Ofen mit zwei hintereinander geschalteten Rohren, die unabhängig voneinander beheizt werden können
- Vorrichtungen zur Reinigung und Trocknung der Pyrolyse- und Verbrennungsgase
- Nichtdispersiver IR-Detektor mit zwei Kanälen für hohen und niedrigen Kohlenstoffanteil
- Steuer- und Auswerteeinheit
- Automatischer Probengeber
- Stahltiegel
- Analysenwaage

Chemikalien / Gase

- Stickstoff
Reinheit: 99,996 %, Vordruck 3,8 bar, Verbrauch ca. 800 ml/min + ca. 5 l Spülgas beim Beschicken
- Sauerstoff
Reinheit: 99,995 %, Vordruck 2,5 bar, Verbrauch ca. 0,4 – 0,8 Liter pro Analyse
- Kupferoxid
- Phosphorpentoxid
- Glutaminsäure (Standardsubstanz für Kalibration)

5.1.3 Durchführung

Die festen Probenmaterialien wurden in Stahltiegel eingewogen und jeweils bei unterschiedlichen Temperaturen analysiert. Die Probenezufuhr erfolgte dabei über einen automatischen Probengeber.

5.1.4 Kalibration

Als Standardsubstanz für die Grundkalibration des Gerätes diente L-Glutaminsäure. Diese wurde in 10 unterschiedlich hohen Einwaagen jeweils fünffach analysiert, wobei die einzelnen Messungen ausschließlich im Verbrennungsmodus (d.h. nur mit Sauerstoff, ohne Pyrolyse-Phase) durchgeführt wurden. Anhand der Mittelwerte aus den jeweils fünf pro Einwaage erhaltenen TC-Werte wurde durch lineare Regression die Kalibriergerade ermittelt.

Während die Grundkalibration einmalig erfolgte, wurde an jedem Arbeitstag eine Driftkorrektur durchgeführt. Hierzu wurde die Standardsubstanz L-Glutaminsäure dreifach gemessen. Aus der Einwaage, dem Gehalt an Kohlenstoff von L-Glutaminsäure und dem Mittelwert der gemessenen TC-Werte wurde ein Tagesfaktor berechnet, der dann auf alle folgenden Messungen angewendet wurde.

5.2 Gradientenverfahren

5.2.1 Prinzip

Wie beim Pyrolyse-Verfahren erfolgt auch beim Gradientenverfahren die Probenbehandlung im Rohofen. In diesem Fall wird jedoch nicht bei konstanter Temperatur gearbeitet, sondern die Probe entsprechend eines definierten Temperaturprogramms aufgeheizt. Durch die Wahl des Trägergases kann die Analyse entweder als Verbrennung oder als Pyrolyse durchgeführt werden. Im Fall der Verbrennung dient Sauerstoff als Trägergas sowie als Oxidationsmittel. Zur

vollständigen Oxidation der Reaktionsprodukte (CO zu CO₂) durchläuft das Reaktionsgas ein mit Kupferoxid gefülltes Nachoxidationsrohr mit konstanten 750° C. Als Detektor dient eine IR-Zelle, die sowohl das entstandene CO₂ erfasst als auch das Wasser, welches bei der Zersetzung organischer Bestandteile entsteht. Aufgrund des Erscheinens von CO₂-Peaks bei unterschiedlichen Temperaturen und der Kombination mit gleichzeitig auftretenden Wasser - Peaks kann zwischen organisch und anorganisch gebundenem sowie elementarem Kohlenstoff unterschieden werden. Für die Unterscheidung von elementarem und anorganischem Kohlenstoff (Carbonate) kann eine Analyse im Pyrolysemodus durchgeführt werden. Hierbei wird dasselbe Temperaturprogramm unter Inertgas angewendet, wobei der elementare Kohlenstoff nicht erfasst wird.

5.2.2 Geräte und Chemikalien

Analysengerät

- Rohrofen mit Quarzrohr
- Vorrichtungen zur Reinigung und Trocknung der Pyrolyse- und Verbrennungsgase
- Nichtdispersiver IR-Detektor mit drei Kanälen für hohen und niedrigen Kohlenstoffanteil sowie Wasser
- Steuer- und Auswerteeinheit
- Keramikschißchen
- Analysenwaage

Chemikalien / Gase

- Sauerstoff
Reinheit: 99,5 %, Vordruck 2,76 bar, Verbrauch ca. 0,75 l/min + ca. 3 l/min beim Spülen
- Kupferoxid
- Calciumcarbonat (Standardsubstanz für Kalibration des CO₂-Kanals)
- Kaliumhydrogenphosphat (Standardsubstanz für Kalibration des H₂O-Kanals)

5.2.3 Durchführung

Das Probenmaterial wurde jeweils in ein Keramikschißchen eingewogen, welches nach dem Starten des Temperaturprogramms in die beheizte Zone des Quarzrohres geschoben wurde.

Temperaturprogramm:

	Anfangstemperatur	Heizrate	Endtemperatur	Haltezeit
Schritt 1:	100° C	-	100° C	120 s
Schritt 2:	100° C	70 K / min	1000° C	60 s

Im ersten Schritt sollte zunächst das in der Probe enthaltene Wasser ausgetrieben werden, im zweiten Schritt fand die Verbrennung des Probenmaterials statt.

5.2.4 Kalibration

Als Standardsubstanz für die Grundkalibration des Gerätes diene Calciumcarbonat. Dieses wurde in unterschiedlich hohen Einwaagen, welche die jeweiligen hohen und niedrigen Arbeitsbereiche abdeckte (zwei unterschiedliche IR-Zellen), jeweils mindestens dreifach im Sauerstoffstrom bei 1000° C analysiert. Anhand der Mittelwerte aus den erhaltenen TC - Werte wurde durch lineare Regression die Kalibriergerade sowohl für den niedrigen als auch den hohen Arbeitsbereich ermittelt.

An jedem Arbeitstag wurde die Kalibration überprüft. Hierzu wurde die Standardsubstanz Calciumcarbonat dreifach gemessen. Wicht der Mittelwert der erhaltenen TC – Werte nicht um mehr als 0,1 % abs. vom Sollwert (12,0 % C) ab, wurde die Grundkalibration beibehalten. Andernfalls wurden entsprechend der oben beschriebenen Weise mindestens zwei neue Kalibrationspunkte in dem interessierenden Arbeitsbereich gemessen, in die bestehende Kalibrationskurve integriert und diese neu berechnet und kontrolliert.

5.3 Peroxodisulfat-Verfahren**5.3.1 Prinzip**

Mit Hilfe des Peroxodisulfat - Verfahrens soll eine direkte Messung des organisch gebundenen Kohlenstoffs in der Probe ermöglicht werden. Hierzu wird das Probenmaterial mit einem Oxidationsmittel versetzt, welches aus einer Mischung von Natriumperoxodisulfat, Kaliumperoxodisulfat und Aluminiumoxid besteht. Die Verbrennung des Reaktionsgemisches erfolgt dann im Rohofen unter Sauerstoff bei relativ niedriger Temperatur (350° C). Die Reaktionsprodukte werden in einer Nachbrennzone bei hoher Temperatur vollständig zu CO₂ aufoxidiert, welches, ebenso wie bei der Oxidation von organisch gebundenem Kohlenstoff entstehendes Wasser, infrarotspektrometrisch gemessen wird.

Anschließend wird die Ofentemperatur bis auf 1000° C erhöht, wobei der anorganisch gebundene und der elementare Kohlenstoff erfasst werden.

Materialabhängig kann es beim Peroxodisulfat - Verfahren zu Problemen kommen, wenn bereits bei 350°C eine Zündung der Probe erfolgt. In diesem Fall findet anstelle einer katalytischen Oxidation eine Verbrennung der Probe statt.

5.3.2 Geräte und Chemikalien

Analysengerät

- Rohrofen mit Quarzrohr
- Vorrichtungen zur Reinigung und Trocknung der Pyrolyse- und Verbrennungsgase
- Nichtdispersiver IR-Detektor mit drei Kanälen für hohen und niedrigen Kohlenstoffanteil sowie Wasser
- Steuer- und Auswerteeinheit
- Keramikschißchen
- Analysenwaage

Chemikalien / Gase

- Sauerstoff
Reinheit: 99,5 %, Vordruck 2,76 bar, Verbrauch ca. 0,75 l/min + ca. 3 l/min beim Spülen
- Kupferoxid
- Calciumcarbonat (Standardsubstanz für Kalibration)
- Natriumperoxodisulfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$)
- Kaliumperoxodisulfat ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$)
- Aluminiumoxid (Al_2O_3)

5.3.3 Durchführung

Für das Peroxodisulfatverfahren musste zunächst eine Oxidationsmischung hergestellt werden. Diese bestand zu jeweils 25 Gew. - % aus Natriumperoxodisulfat und Kaliumperoxodisulfat und zu 50 Gew. - % aus Aluminiumoxid. Probenmaterial und Oxidationsmischung wurden im Gewichtsverhältnis 1:1 in ein Keramikschißchen eingewogen welches nach dem Starten des Temperaturprogramms in die beheizte Zone des Quarzrohres geschoben wurde.

Temperaturprogramm:

	Anfangstemperatur	Heizrate	Endtemperatur	Haltezeit
Schritt 1:	350° C	-	350° C	600 s oder 5 % des Peakmaximums
Schritt 2:	350° C	120 K / min	1000° C	60 s

5.3.4 Kalibration

Da das Peroxodisulfatverfahren mit demselben Gerät durchgeführt wurde wie das Gradientenverfahren, entspricht die Kalibration derjenigen, die in Abschnitt 5.2.4 beschrieben wurde.

6 Probenmaterialien

6.1 Probenliste

In Tabelle 6-1 sind die Probenmaterialien aufgeführt, welche in die Untersuchung einbezogen wurden.

Nr.	Material	Nr.	Material
1	Abwasserschlamm	17	Hüttenschutt
2	Agglomeratsteine	18	Kesselasche
3	Altholz	19	Klärschlamm
4	Bauschutt	20	Klärschlamm
5	Bauschutt	21	Klärschlamm aufgekohlt
6	BK ⁽¹⁾ -Schlamm	22	Konverterschlacke
7	Boden	23	LD ⁽²⁾ -Schlacke
8	Boden	24	RE ⁽³⁾ -Entschwefelungsschlacke
9	Boden	25	RE ⁽³⁾ -Pfannenschlacke
10	Boden	26	Rinnenschutt
11	Eisenhüttenschlamm	27	Rost- und Kesselasche
12	Feinasche	28	Rostasche
13	Filterkuchen	29	Sammelerz fein 0-11mm
14	Filterkuchen	30	Schleifschlamm
15	Gichtschlamm	31	Schleifschlamm
16	Grünlaugenschlamm	32	Schredderleichtfraktion <2mm

⁽¹⁾ BK = ?, ⁽²⁾ LD = Linz-Donawitz-Verfahren (Stahlherstellung), ⁽³⁾ RE = Roheisen

Tabelle 6-1: Liste der Probenmaterialien

Es handelt sich dabei zum Teil um Reststoffe, die in metallurgischen Prozessen, in der Abwasserbehandlung und in der Abfallverbrennung anfallen. Bei einigen dieser Materialien können aufgrund der Herkunft, wenn auch nur sehr grob, bereits vor der Analyse Aussagen über die mögliche Zusammensetzung getroffen werden.

Andere Materialien in der Liste sind dagegen aufgrund der unbekanntenen Herkunft vor der Analyse überhaupt nicht einzuschätzen. Hierzu zählen zum Beispiel Bauschutt, Bodenproben und Filterkuchen.

6.2 Probenaufbereitung

Die Probenmaterialien wurden zunächst bei 40° C getrocknet und anschließend in mehreren Schritten analysenfein aufbereitet.

Im ersten Aufbereitungsschritt wurde ein Backenbrecher eingesetzt, mit welchem die Proben auf eine Korngröße unter 10 mm zerkleinert wurden. Eine weitere Zerkleinerung auf unter 2 mm erfolgte in der Kegelmühle. Die Korngröße unter 0,1 mm wurde schließlich mit Hilfe der Scheibenschwingmühle erreicht.

Da die Proben 3 (Altholz) und 32 (Schredderleichtfraktion) auf die oben beschriebene Weise nicht aufzubereiten waren, wurden sie in einer Schneidmühle auf eine Korngröße <0,5 mm zerkleinert. Dabei wurde darauf geachtet, dass die Temperatur von Gerät und Material nicht zu stark anstieg, um einen Verlust von eventuell vorhandenen leicht flüchtigen Bestandteilen zu verhindern. Eine Homogenisierung der Materialien war jedoch nicht zu erreichen.

7 Vor- und Zusatzuntersuchungen

7.1 Pyrolyse-Verfahren

Beim Pyrolyse-Verfahren wird zwischen dem abbaubaren organischen Kohlenstoff (AOC) und dem elementaren Kohlenstoff (EC) unterschieden. Eventuell in der Probe vorhandene Carbonate bleiben unberücksichtigt. Diese können aber je nach Temperatur bereits in der Pyrolyse - Phase der Messung zersetzt und damit als TOC - Anteil erfasst werden. Außerdem können während der Pyrolyse Metalloxide als Sauerstoffdonator wirksam werden und so zu einer teilweisen Oxidation des elementaren Kohlenstoffs und damit ebenfalls zu einem verfälschten TOC - Wert führen.

Um die Relevanz der möglichen Störungen einzugrenzen wurden die Proben bei verschiedenen Temperaturen analysiert, wobei ein Bereich von 550 bis 850° C abgedeckt wurde. Die Ergebnisse sind für einige Proben beispielhaft von Abbildung 7-1 bis Abbildung 7-4 dargestellt.

Die Obergrenze des Temperaturbereiches (850° C) wurde vorher in Vergleichsmessungen mit anderen Methoden (Elementaranalyse mit Wärmeleitfähigkeitsdetektion, Verbrennung mit coulometrischer Detektion) ermittelt.

Dabei hat sich gezeigt, dass eine Temperatur von 850° C für die Erfassung des Gesamtkohlenstoffs ausreichend ist. Die Untergrenze des Temperaturbereiches von 550° C ergibt sich aus gerätetechnischen Gründen.

Es ist zu erkennen, dass die Temperatur von 650° C bei vielen Probenmaterialien eine Grenztemperatur darstellt, bis zu der die gemessenen AOC - Werte annähernd konstant sind, während ab 700° C ein oftmals sprunghafter Anstieg der AOC - und eine gleichzeitige Abnahme der EC - Werte zu verzeichnen ist. Dies ist damit zu erklären, dass bei Temperaturen bis 650° C die oben erwähnten Störungen durch Zersetzung von Carbonaten und Oxidation von elementarem Kohlenstoff durch Metalloxide noch nicht relevant sind.

Aus diesem Grund wurde die Messung des TOC - Gehaltes bei 650°C durchgeführt.

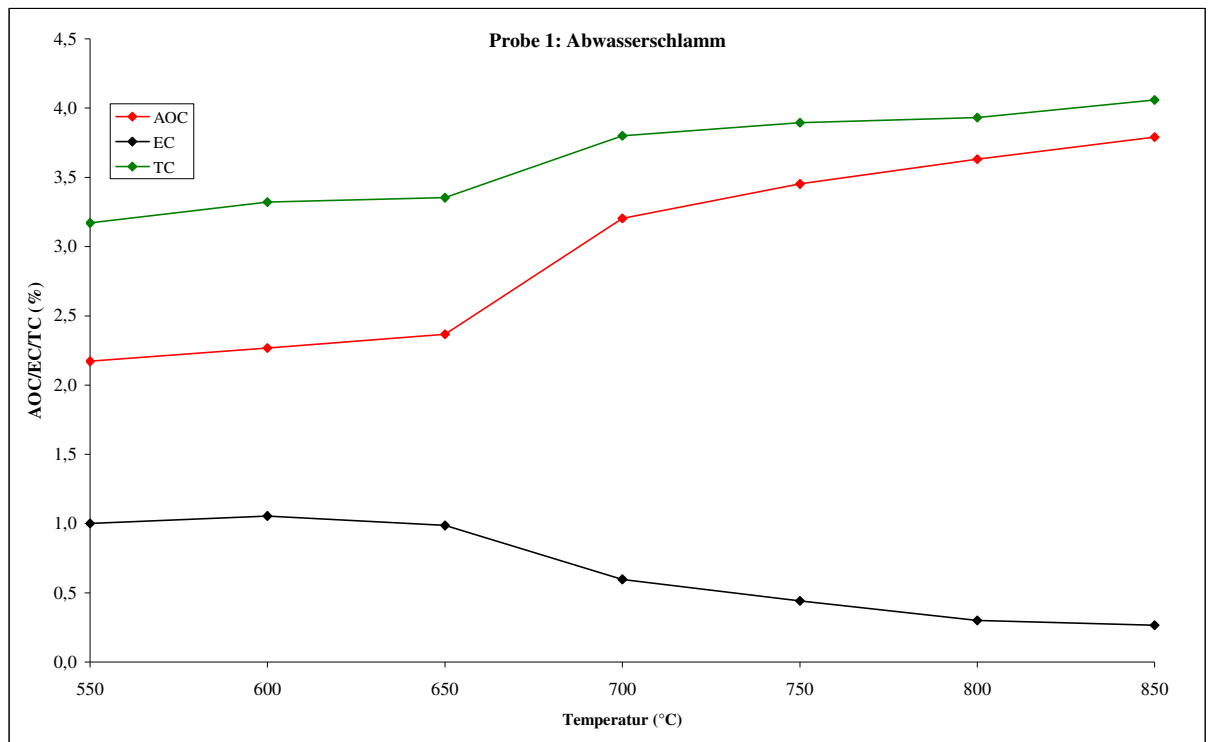


Abbildung 7-1: AOC, EC und TC für Probe 1

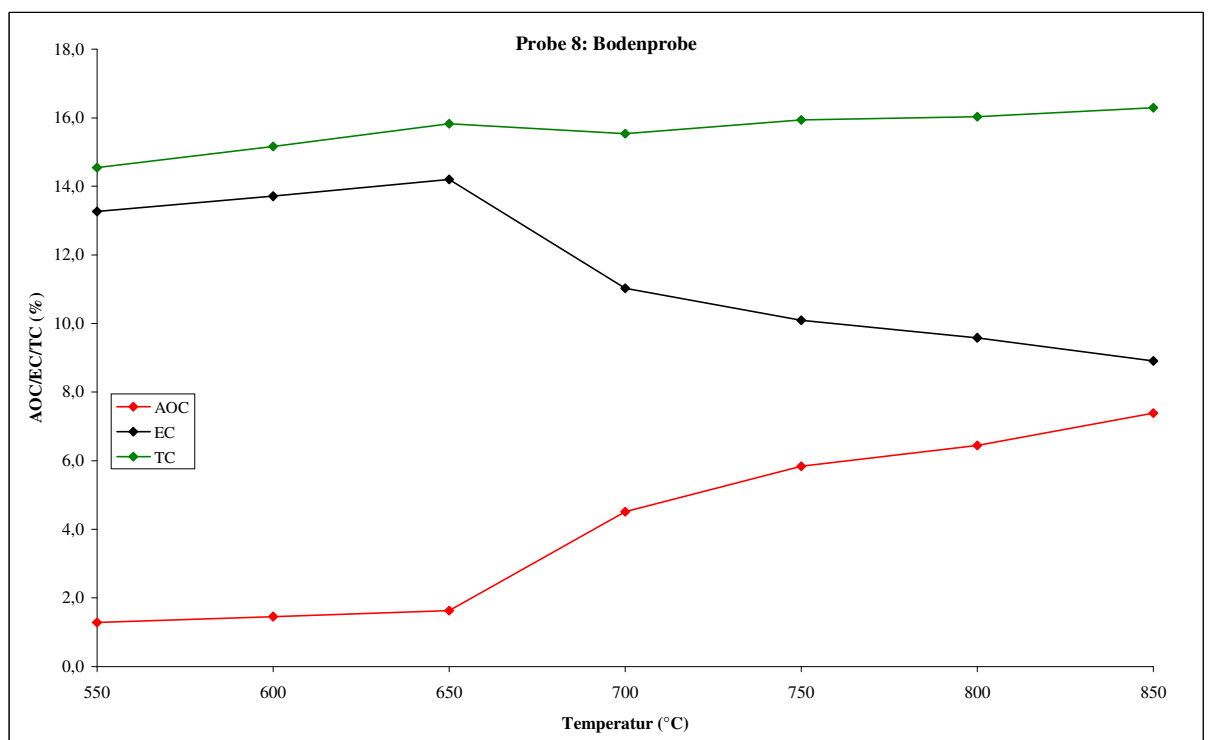


Abbildung 7-2: AOC, EC und TC für Probe 8

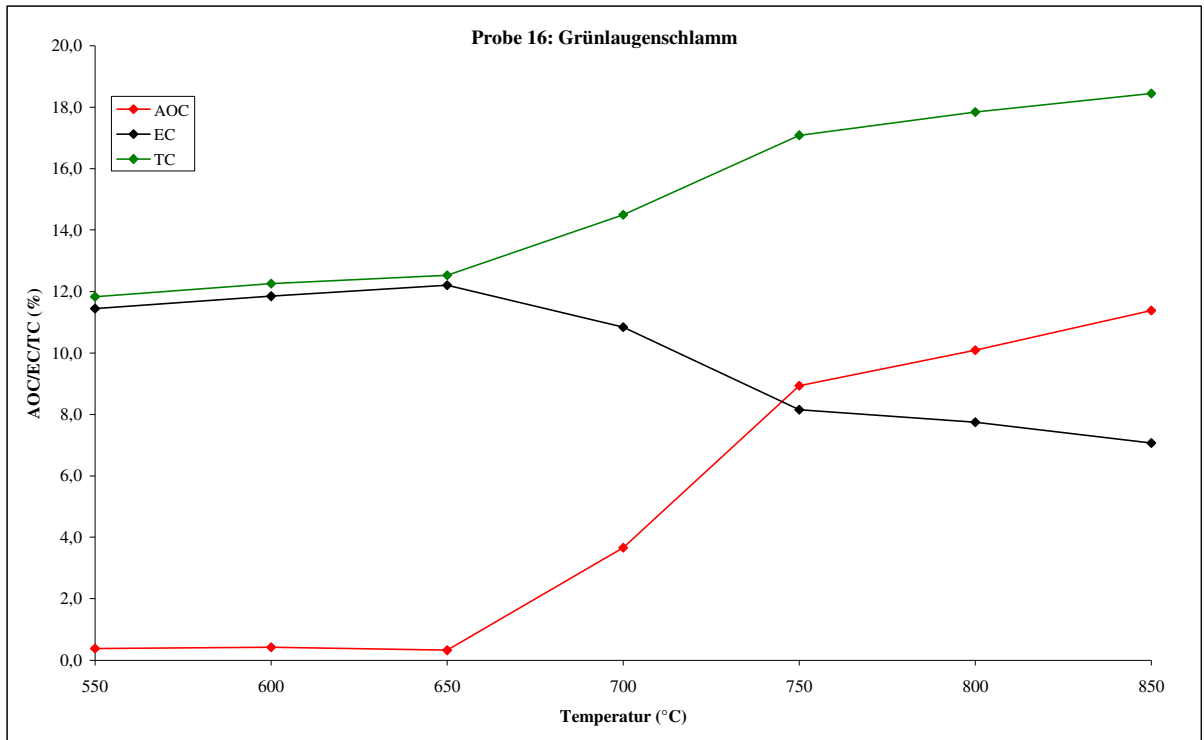


Abbildung 7-3: AOC, EC und TC für Probe 16

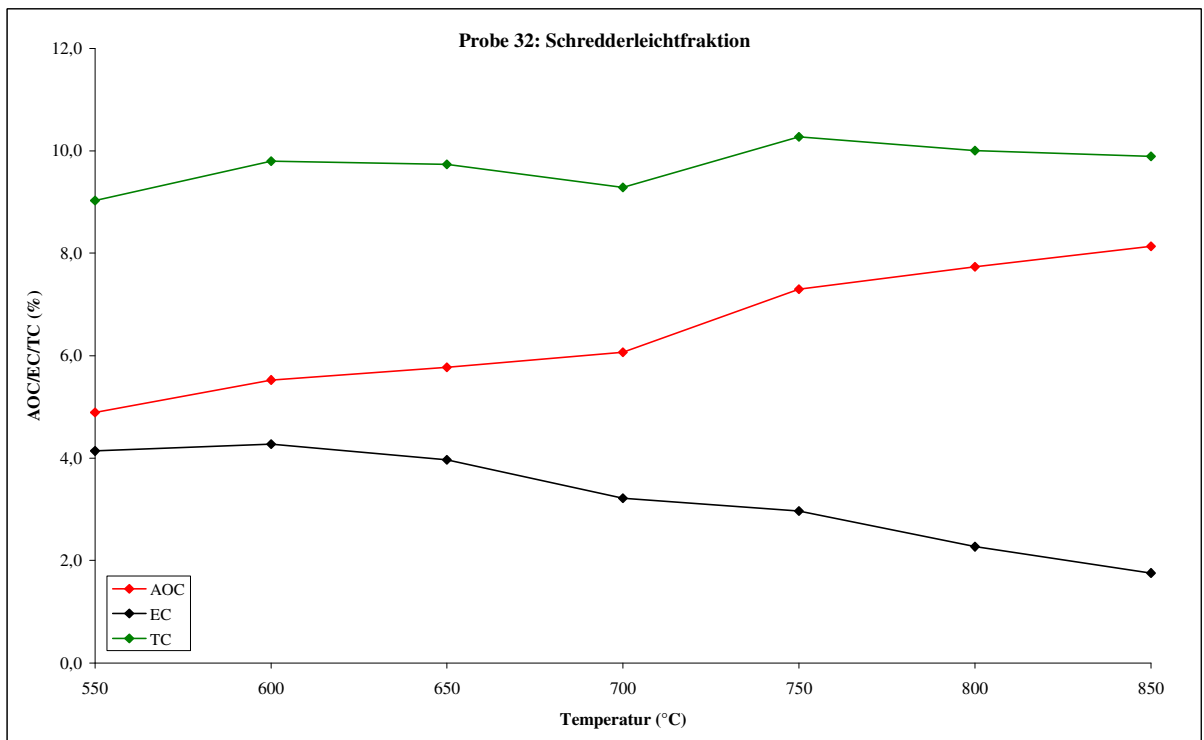


Abbildung 7-4: AOC, EC und TC für Probe 32

7.2 TOC nach DIN EN 13137

Nach DIN EN 13137 ergibt sich der TOC - Gehalt als Differenz von Gesamtkohlenstoff (TC) und anorganisch gebundenem Kohlenstoff (TIC):

$$\text{TOC} = \text{TC} - \text{TIC}$$

Für den Vergleich der TOC - Werte aus den getesteten Verfahren mit den TOC - Werten nach DIN wurden daher aus allen Proben der Gesamtkohlenstoff und der anorganisch gebundene Kohlenstoff bestimmt.

Für die Messung des TC - Gehaltes wurden die Materialien im Rohofen bei 1250° C verbrannt. Das entstandene CO₂ wurde infrarotspektroskopisch erfasst.

Die Bestimmung des TIC - Gehaltes erfolgte durch Austreiben der Carbonate mit einer 4N Salzsäurelösung. Als Detektor diente ebenfalls eine Infrarot-Zelle.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 7-1 dargestellt.

Probe	TC	TIC	TOC
1 Abwasserschläm	4,7	1,1	3,6
2 Agglomeratsteine	27,1	0,7	26,4
3 Altholz	44,6	0,1	44,5
4 Bauschutt	1,0	0,5	0,5
5 Bauschutt	14,7	0,3	14,4
6 BK-Schlamm	5,0	1,2	3,8
7 Boden	5,1	0,7	4,5
8 Boden	16,9	4,1	12,8
9 Boden	46,2	0,0	46,2
10 Boden	15,6	0,0	15,6
11 Eisenhüttenschläm	11,1	1,4	9,7
12 Feinasche	13,6	1,5	12,1
13 Filterkuchen	9,1	2,0	7,1
14 Filterkuchen	10,6	0,0	10,6
15 Gichtschläm	42,0	0,8	41,2
16 Grünlaugenschläm	19,4	8,9	10,5
17 Hüttenschutt	1,3	0,7	0,7
18 Kesselasche	0,8	0,2	0,6
19 Klärschläm	27,9	0,2	27,7
20 Klärschläm	25,7	0,4	25,3
21 Klärschläm aufgekohlt	31,8	0,4	31,3
22 Konverterschlacke	0,2	0,1	0,1
23 LD-Schlacke	0,3	0,1	0,1
24 RE-Entschwefelungsschlacke	4,8	0,7	4,0
25 RE-Pfannenschlacke	2,3	0,1	2,2
26 Rinnenschutt	3,4	0,1	3,3
27 Rost- und Kesselasche	5,0	0,8	4,2
28 Rostasche	1,4	0,6	0,8
12 Sammelerz fein 0-11mm	9,0	0,6	8,4
30 Schleifschläm	5,5	0,1	5,4
31 Schleifschläm	2,7	0,1	2,6
32 Schredderleichtfraktion <2mm	33,1	0,8	32,3

Tabelle 7-1: Ergebnisse der TOC - Bestimmung nach DIN EN 13137

8 Ergebnisse

8.1 Pyrolyse-Verfahren

Tabelle 8-1 zeigt die Ergebnisse der Messungen mit dem Pyrolyse - Verfahren bei zwei verschiedenen Temperaturen.

Die Auswahl von 650 und 850°C als Pyrolyse-/ Verbrennungstemperaturen basiert auf den in Kap. 7.1 beschriebenen Voruntersuchungen. 650°C wurde dabei im Temperaturbereich von 550 bis 850°C als die höchste Temperatur ermittelt, bis zu welcher die gemessenen AOC - Werte annähernd konstant bleiben. 850°C ist die zur Bestimmung des Gesamtkohlenstoffgehaltes notwendige Temperatur.

Um einen AOC - und einen TC - Wert zu erhalten, sind beim Pyrolyse - Verfahren also zwei Messungen je Probe notwendig.

Die Messergebnisse in Tabelle 8-1 bestätigen dies. Zur besseren Übersicht sind sie von Abbildung 8-1 bis Abbildung 8-4 noch einmal dargestellt. Bei allen Proben ist zu erkennen, dass der AOC - Wert bei 650° C niedriger liegt als bei 850° C, während die EC- Werte bei der Mehrzahl der Proben einen umgekehrten Trend zeigen. Die Gesamtkohlenstoffgehalte sind für die meisten Proben bei 850° C höher als bei 650° C, für die übrigen Proben können sie als konstant betrachtet werden.

Das Ergebnis der Probe 3 (Altholz) zeigt ein ebenfalls bekanntes Problem des Pyrolyse - Verfahrens. Obwohl das Probenmaterial keinen elementaren Kohlenstoff enthält, wurde sowohl bei 650° C als auch bei 850° C ein EC - Wert über 10 % erhalten. Die Ursache hierfür ist eine unvollständige Zersetzung der organischen Anteile in der Pyrolyse-Phase. Es entsteht also elementarer Kohlenstoff durch Verkokung. Dieser elementare Kohlenstoff wird dann unter Sauerstoff verbrannt und dem EC - Gehalt zugerechnet.

Der Fehler, der durch Verkokung entsteht, kann verringert werden, wenn bekannt ist, welche organischen Anteile in der Probe enthalten sind. Diese Materialien (z.B. Holz, Öl, einzelne organische Verbindungen oder ähnliches) können dann unabhängig von der Probenmatrix analysiert werden. Aus dem Ergebnis lässt sich abschätzen, in welchem Maß eine Verkokung stattfindet. Der erhaltene TOC - Wert für die Gesamtprobe kann dann entsprechend korrigiert werden.

Material	650°C			850°C		
	AOC	EC	TC*	AOC	EC	TC
1 Abwasserschläm	2,4	1,0	3,4	3,8	0,3	4,1
2 Agglomeratsteine	0,6	26,6	27,2	1,8	25,0	26,8
3 Altholz	22,8	17,6	40,4	26,2	12,9	39,1
4 Bauschutt	0,2	0,3	0,5	0,8	0,2	1,0
5 Bauschutt	1,1	12,8	13,9	2,1	12,8	14,9
6 BK-Schlamm	1,7	2,2	3,9	3,0	1,8	4,8
7 Boden	0,3	3,5	3,8	1,3	3,7	5,0
8 Boden	1,6	14,2	15,8	7,4	8,9	16,3
9 Boden	4,9	40,2	45,1	6,7	41,0	47,7
10 Boden	3,7	11,4	15,1	4,7	10,8	15,5
11 Eisenhüttenschläm	1,5	9,2	10,8	3,4	7,5	10,9
12 Feinasche	0,1	13,7	13,7	3,7	9,7	13,4
13 Filterkuchen	0,6	7,1	7,7	3,4	5,5	8,9
14 Filterkuchen	0,2	8,4	8,6	4,7	4,3	9,0
15 Gichtschläm	0,7	38,6	39,3	2,7	39,4	42,1
16 Grünlaugenschläm	0,3	12,2	12,5	11,4	7,1	18,4
17 Hüttenschutt	0,1	0,2	0,3	0,7	0,6	1,3
18 Kesselasche	0,3	0,4	0,7	0,5	0,3	0,8
19 Klärschläm	16,5	11,1	27,6	20,1	7,3	27,3
20 Klärschläm	14,6	9,6	24,2	18,1	6,5	24,5
21 Klärschläm aufgekohlt	15,8	14,7	30,5	18,9	10,9	29,8
22 Konverterschlacke	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,2
23 LD-Schlacke	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,3
24 RE-Entschwefelungsschlacke	0,3	3,0	3,2	0,9	3,4	4,4
25 RE-Pfannenschlacke	0,0	1,6	1,6	0,1	2,1	2,2
26 Rinnenschutt	0,0	1,5	1,5	0,2	2,6	2,8
27 Rost- und Kesselasche	1,3	3,3	4,6	2,7	2,1	4,8
28 Rostasche	0,3	0,6	0,8	0,7	0,4	1,1
12 Sammelerz fein 0-11mm	0,3	7,0	7,3	1,1	7,9	9,0
30 Schleifschläm	3,1	2,1	5,1	4,5	0,7	5,3
31 Schleifschläm	0,6	1,6	2,2	1,3	1,2	2,6
32 Schredderleichtfraktion <2mm	5,8	4,0	9,7	8,1	1,8	9,9

Tabelle 8-1: Ergebnisse der Messung nach dem Pyrolyse-Verfahren bei 650 und 850°C

(* TC Gehalt bei 650 °C: entspricht nicht dem realen TC-Gehalt in den Proben)

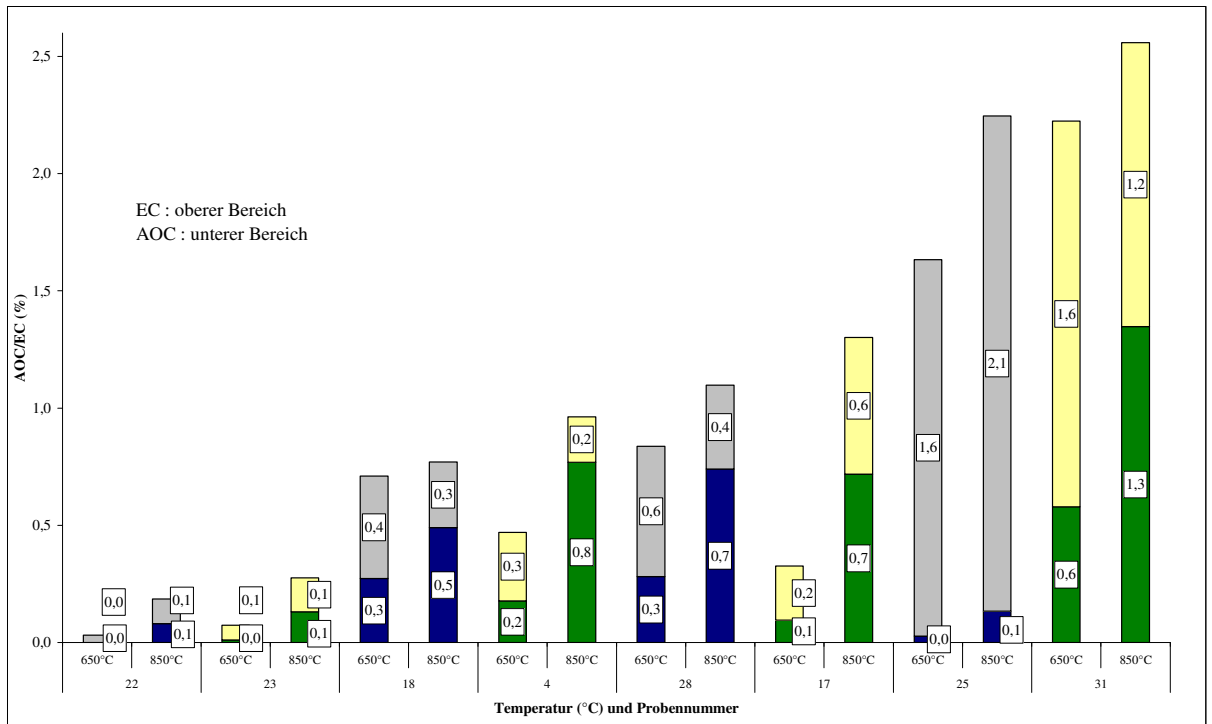


Abbildung 8-1: Ergebnisse des Pyrolyse - Verfahrens bei 650 und 850° C

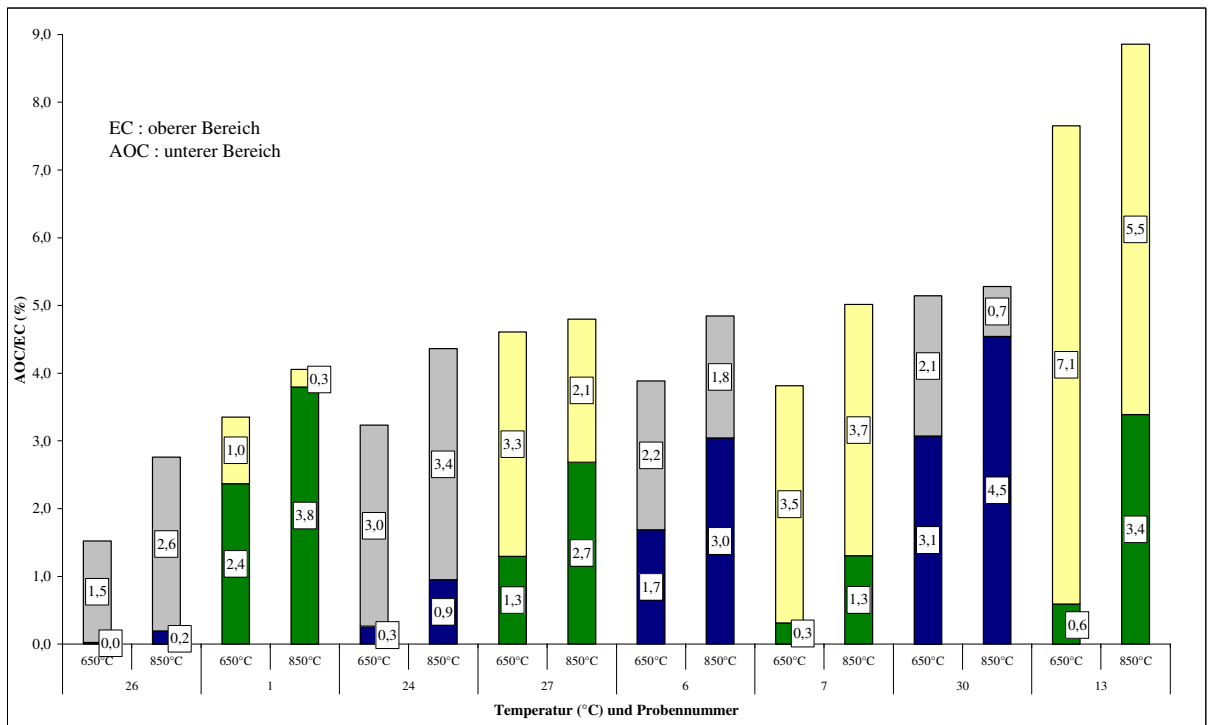


Abbildung 8-2: Ergebnisse des Pyrolyse - Verfahrens bei 650 und 850° C

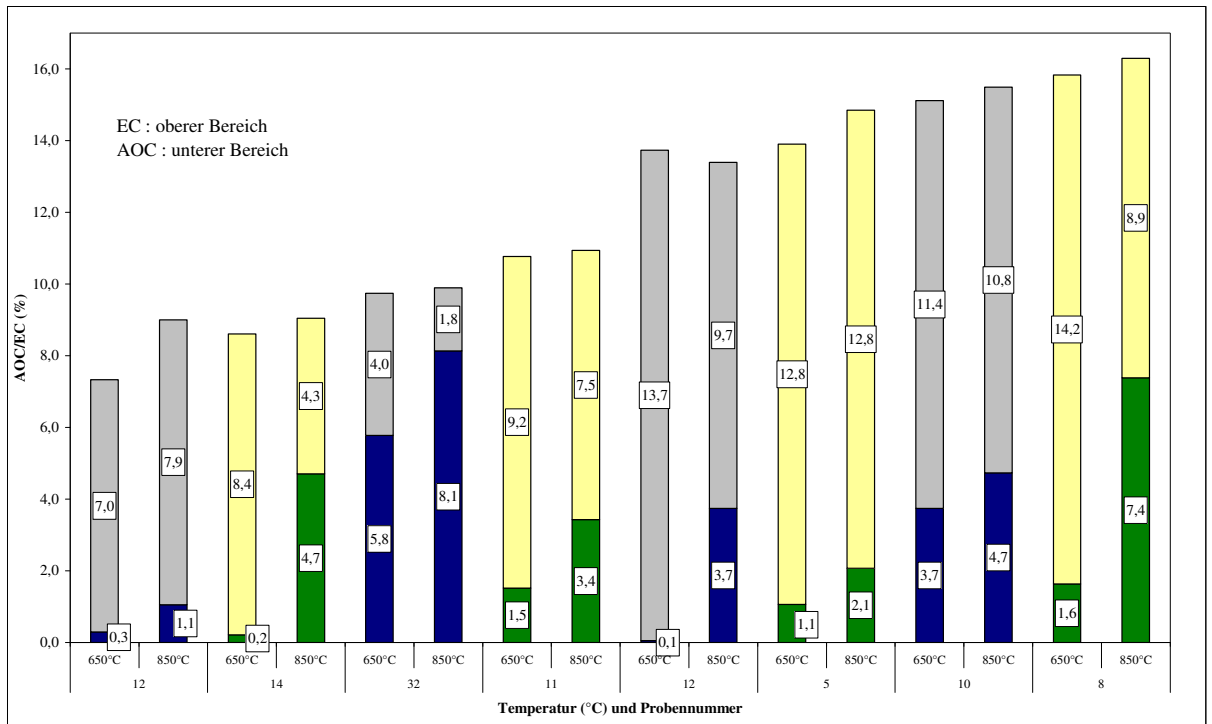


Abbildung 8-3: Ergebnisse des Pyrolyse - Verfahrens bei 650 und 850° C

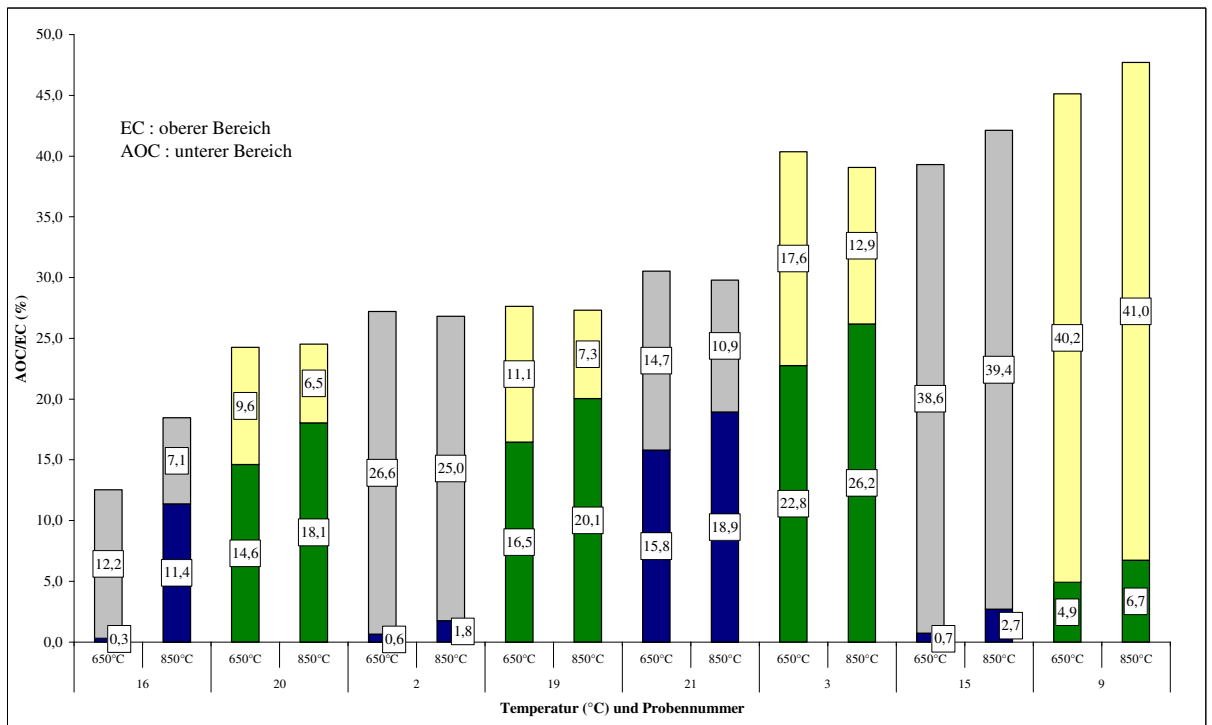


Abbildung 8-4: Ergebnisse des Pyrolyse - Verfahrens bei 650 und 850° C

8.2 Gradientenverfahren

Beim Gradientenverfahren erfolgt die Trennung der verschiedenen Bindungsformen des Kohlenstoffs anhand der detektierten Peakmuster. Dabei wird zum einen berücksichtigt, bei welcher Temperatur ein CO₂ - Peak erscheint, zum anderen ob bei derselben Temperatur ein H₂O - Peak detektiert wurde. Gleichzeitig auftretende CO₂- und H₂O - Peaks bei Temperaturen bis ca. 370 ± 20°C sind dabei ein Hinweis auf die Verbrennung von organisch gebundenem Kohlenstoff (TOC). CO₂ - Peaks ohne begleitenden H₂O-Peak entstehen dagegen bei der Verbrennung von elementarem Kohlenstoff oder der Zersetzung von Carbonaten.

Die durchgeführten Messungen haben gezeigt, dass CO₂- und H₂O - Peaks in der Regel maximal nur bis zu einer Temperatur von 370 ± 20° C gleichzeitig auftreten können. Bei höheren Temperaturen erscheinen nur noch CO₂ - Peaks.

Für die Auswertung müssen die Integrationsgrenzen der einzelnen Peaks manuell festgelegt werden. Dies ist einerseits zeitaufwändig und erfordert andererseits in vielen Fällen eine genaue Kenntnis der Probenmaterialien, da die Trennung der Peaks nicht immer eindeutig ist. Wenn außer dem TOC - Anteil auch der elementare und der Carbonatkohlenstoff gemessen werden sollen, ist zudem in der Regel eine zusätzliche Messung unter Inertgas nötig.

Die Abbildung 8-5 und Abbildung 8-6 zeigen Beispiele für Probenmaterialien, bei denen eine eindeutige Zuordnung der Peaks möglich ist, die von Abbildung 8-7 bis Abbildung 8-10 dargestellten Messungen dagegen verdeutlichen die Problematik der Auswertung. Bei den Proben 12 (Feinasche), 14 (Filterkuchen) und 4 (Bauschutt) ist keine deutliche Korrelation zwischen CO₂ - und H₂O - Peaks erkennen, bei Probe 8 (Bodenprobe) wurden bei einer Doppelmessung zwei völlig unterschiedliche Peakmuster für das erfasste CO₂ erhalten. Mehrfachmessungen sind daher bei unbekanntem Materialien dringend zu empfehlen.

Die Ergebnisse der Messungen werden in Tabelle 8-2 zusammengefasst. Darin wird als C_{Rest} der gesamte Kohlenstoff bezeichnet, der durch Integration von CO₂ - Peaks ohne begleitende H₂O - Peaks ermittelt wurde, also der elementare und der Carbonatkohlenstoff.

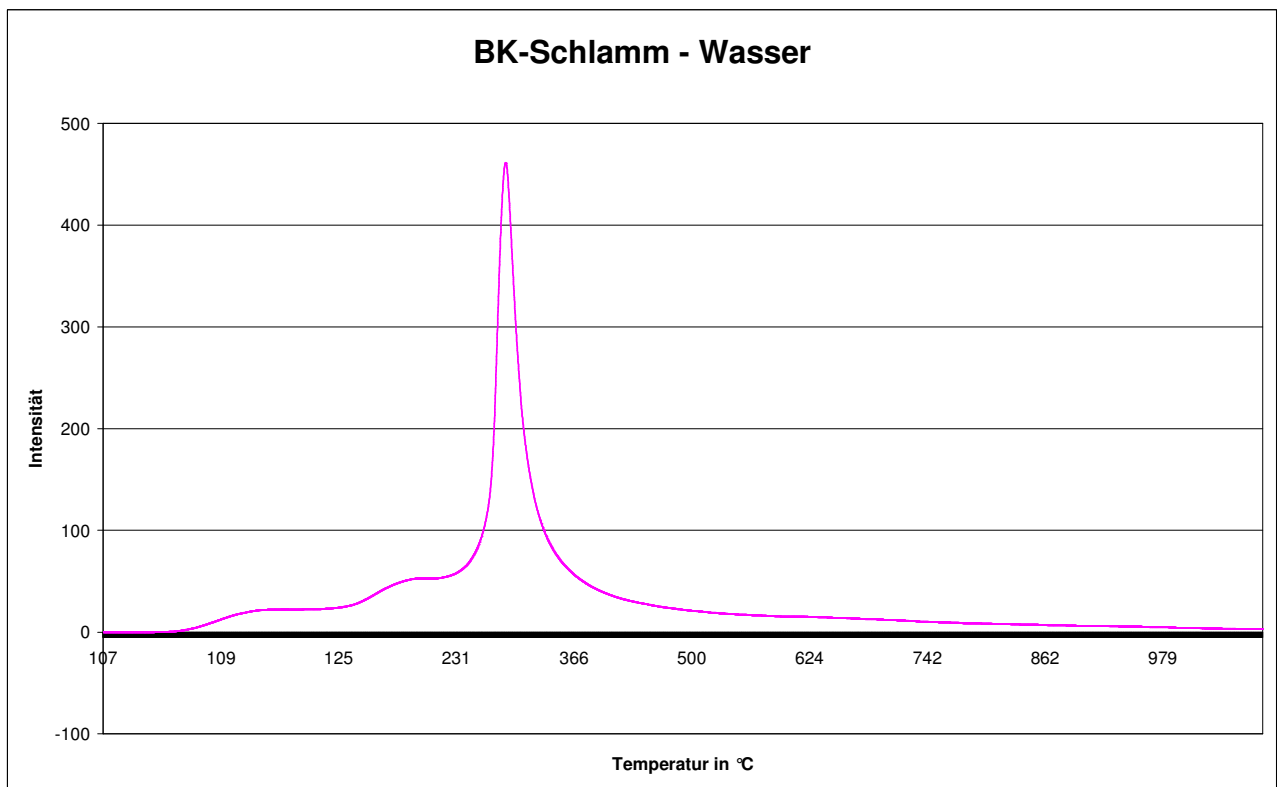
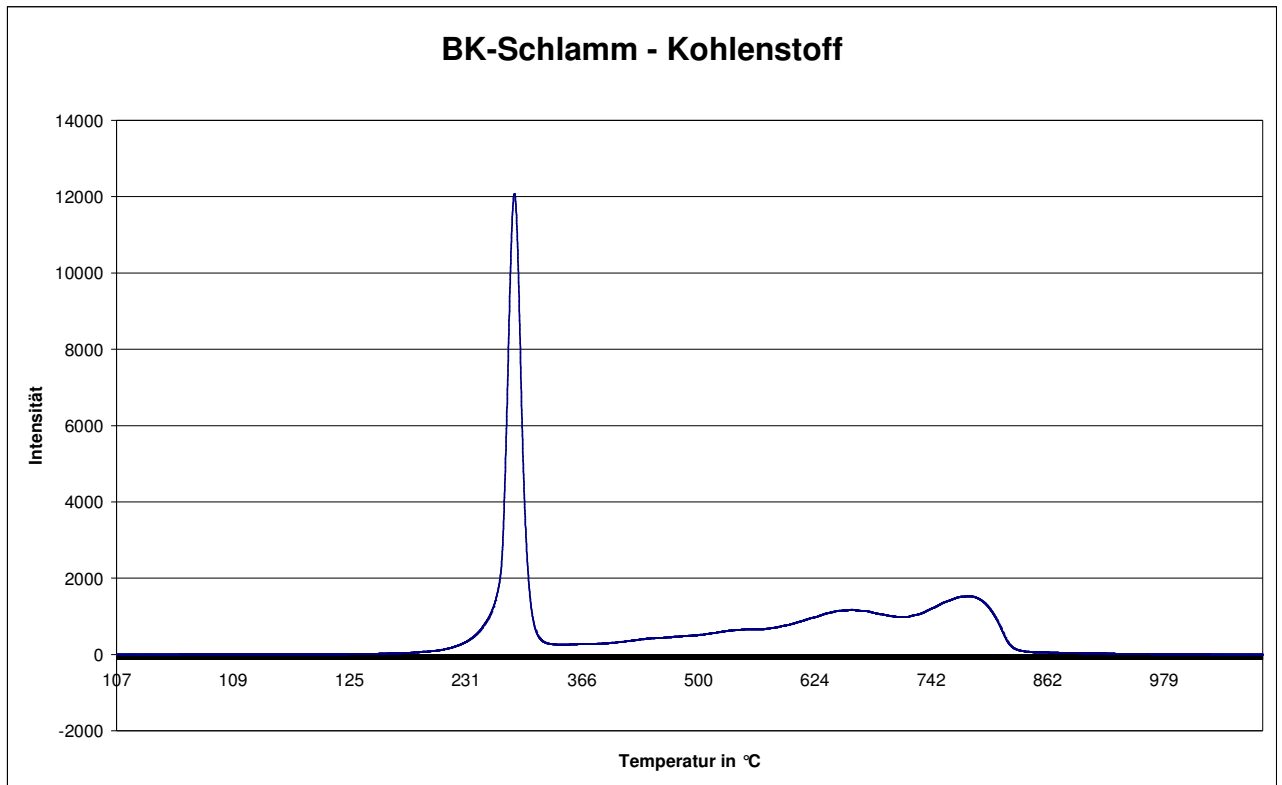


Abbildung 8-5: Probe 6 BK-Schlamm

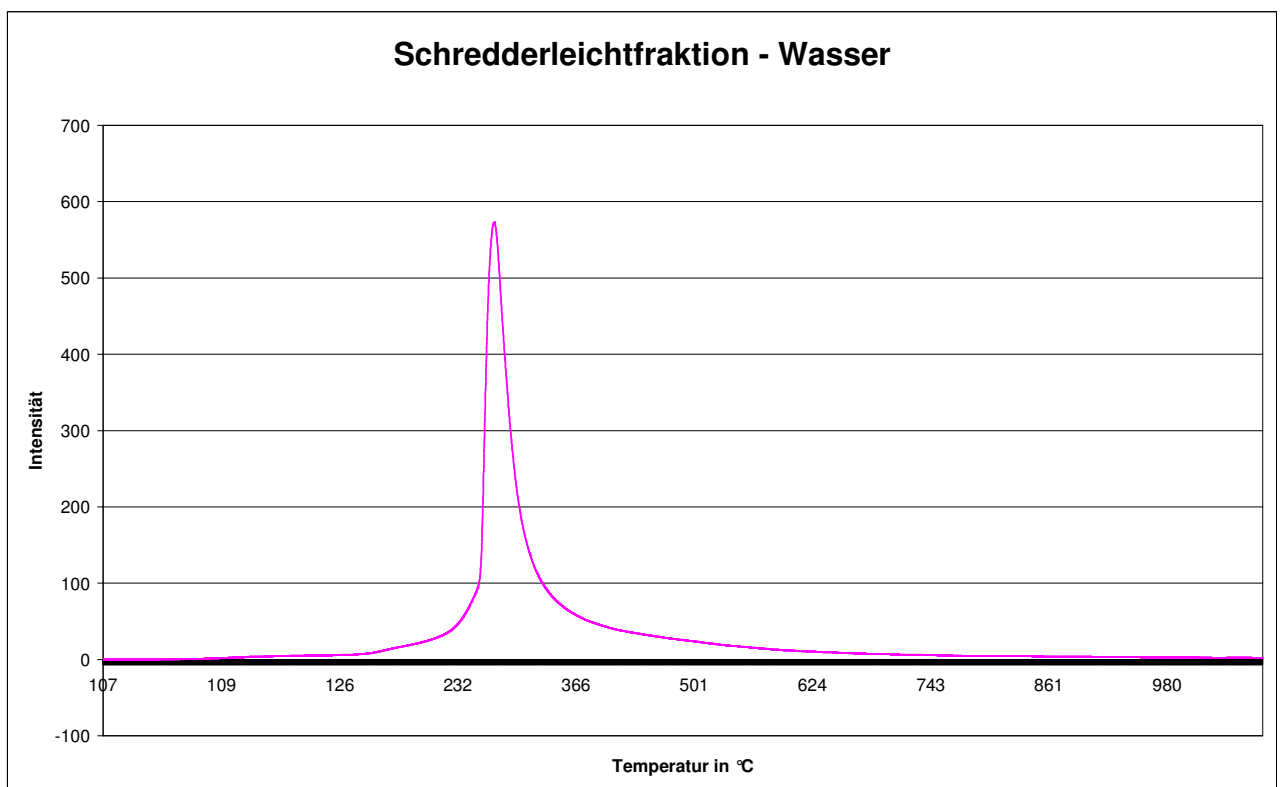
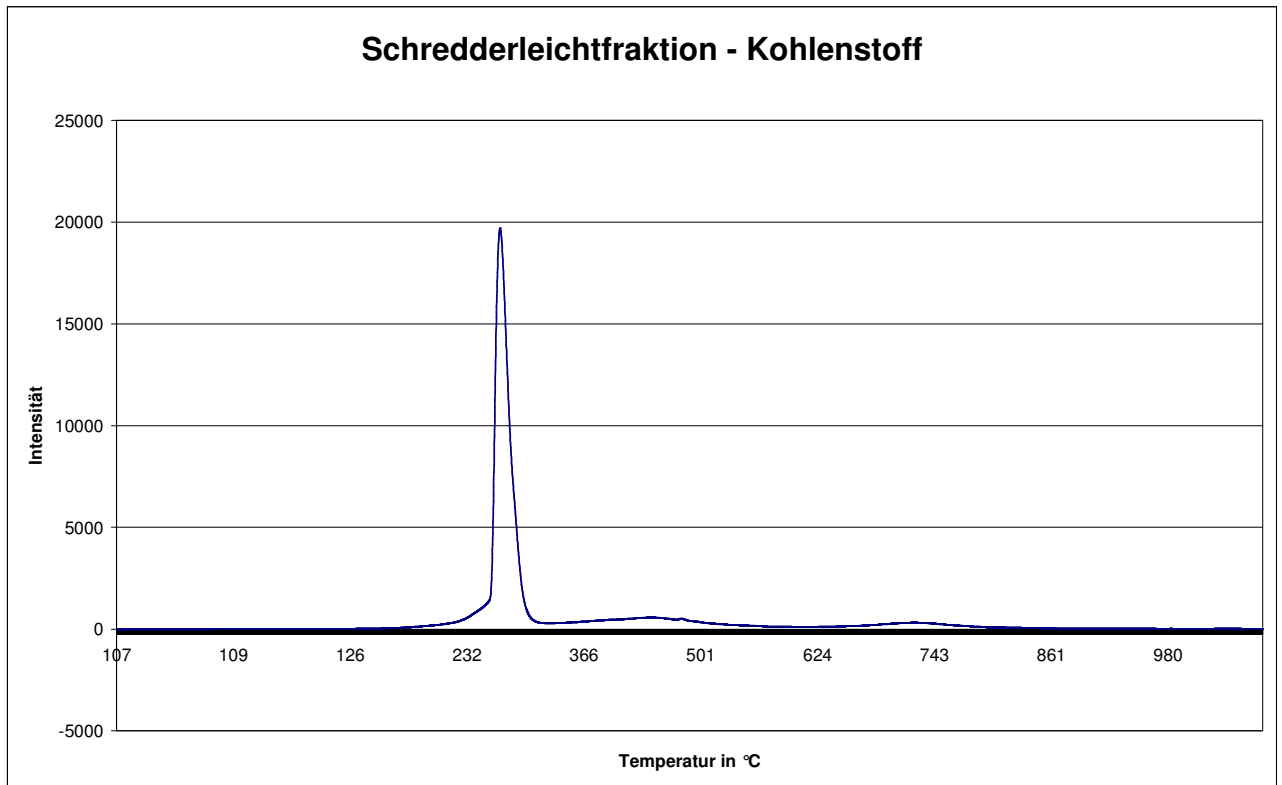


Abbildung 8-6: Probe 32 Schredderleichtfraktion

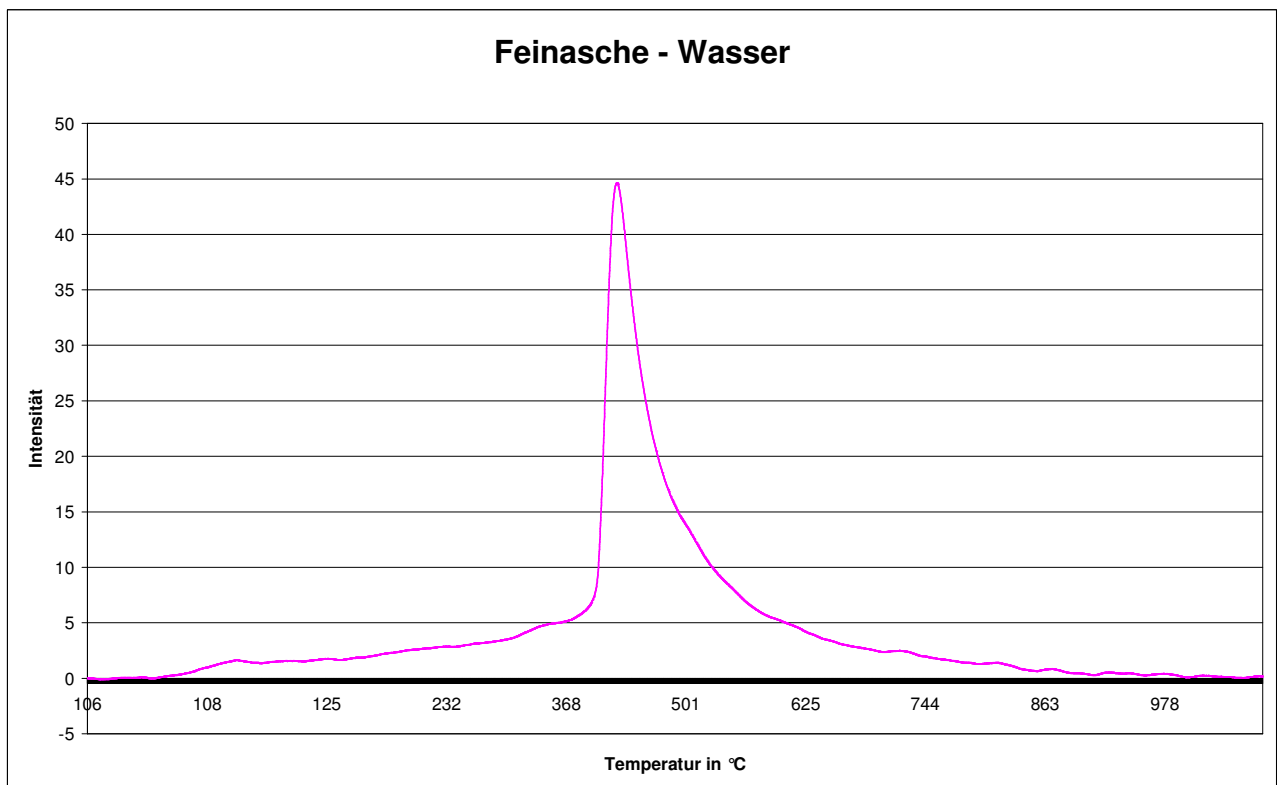
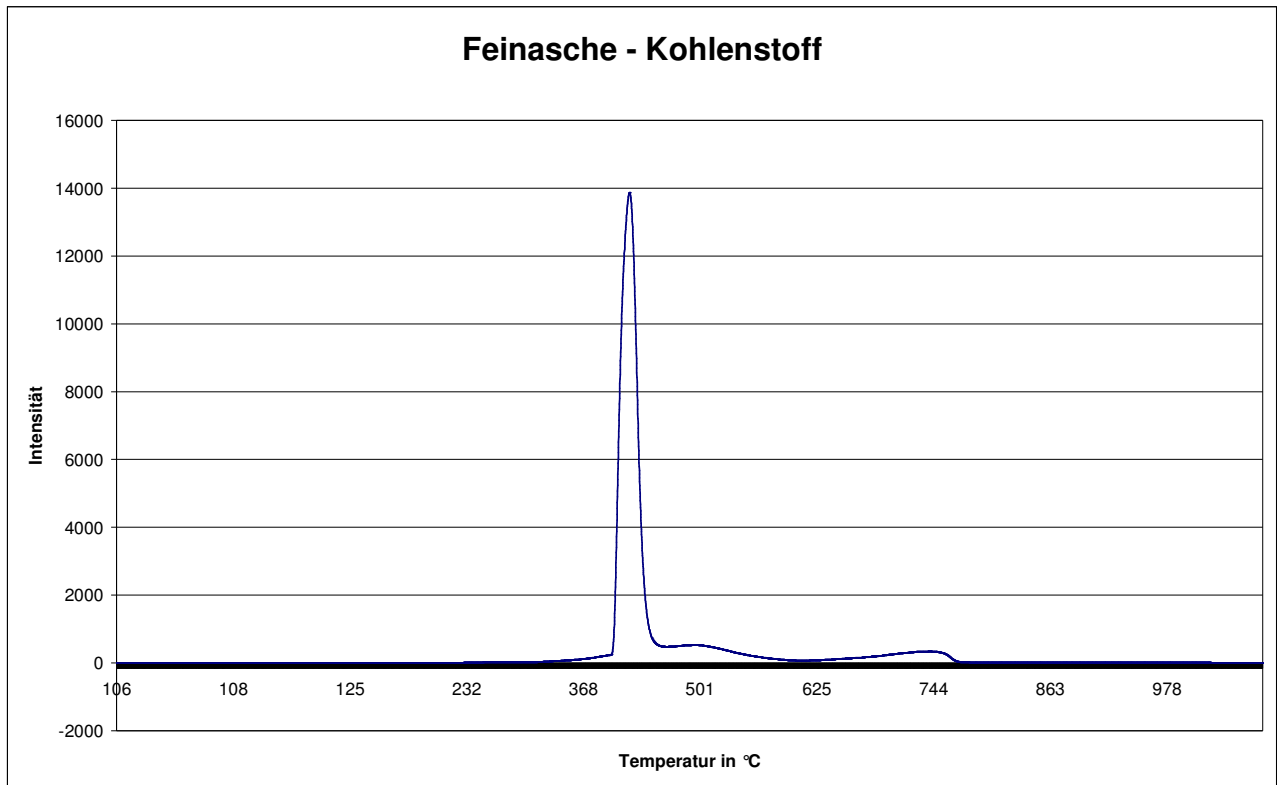


Abbildung 8-7: Probe 12 Feinasche

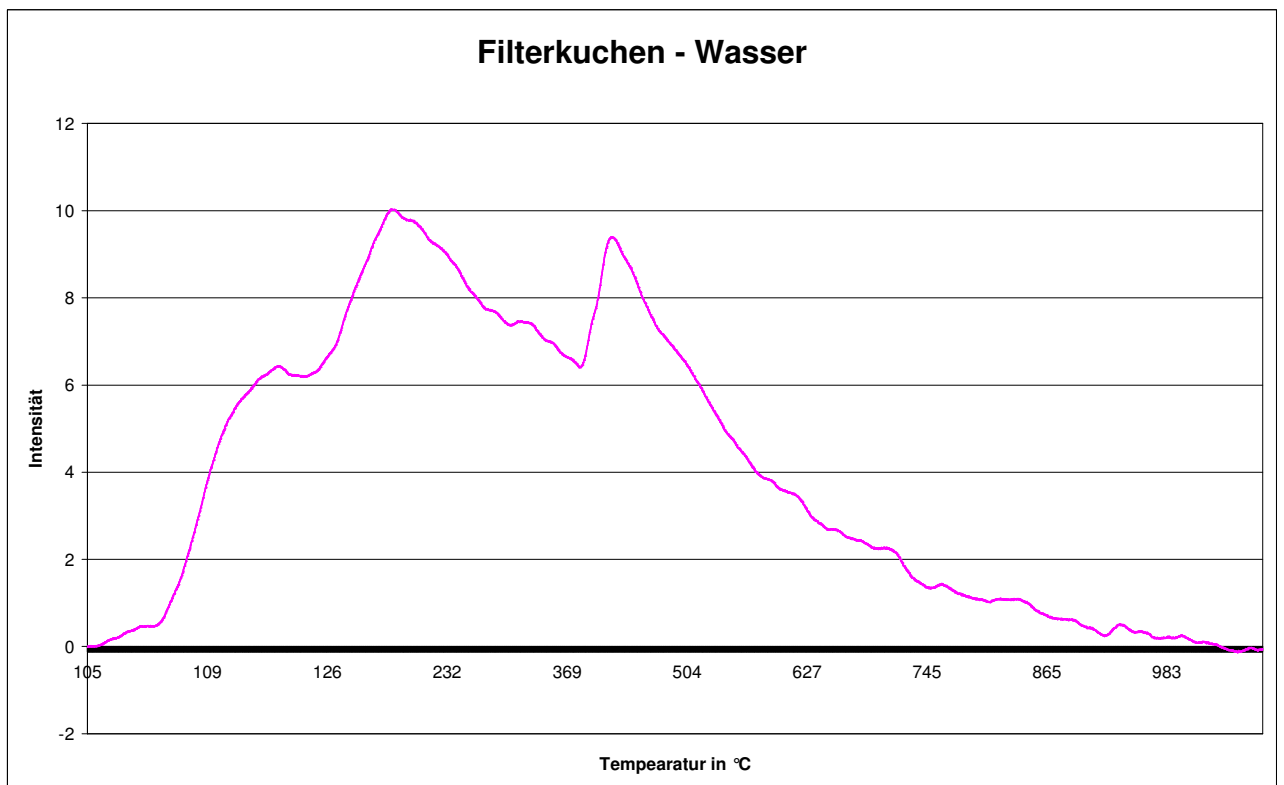
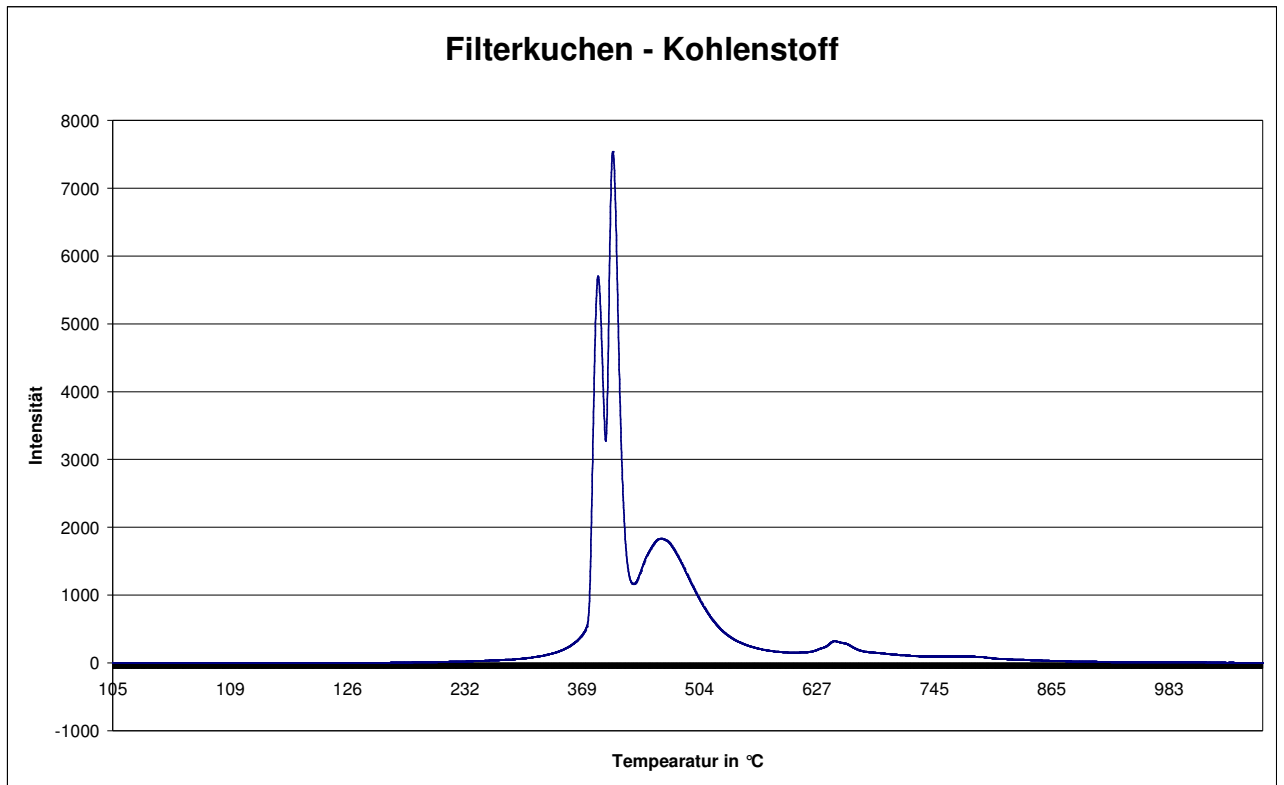


Abbildung 8-8: Probe 14 Filterkuchen

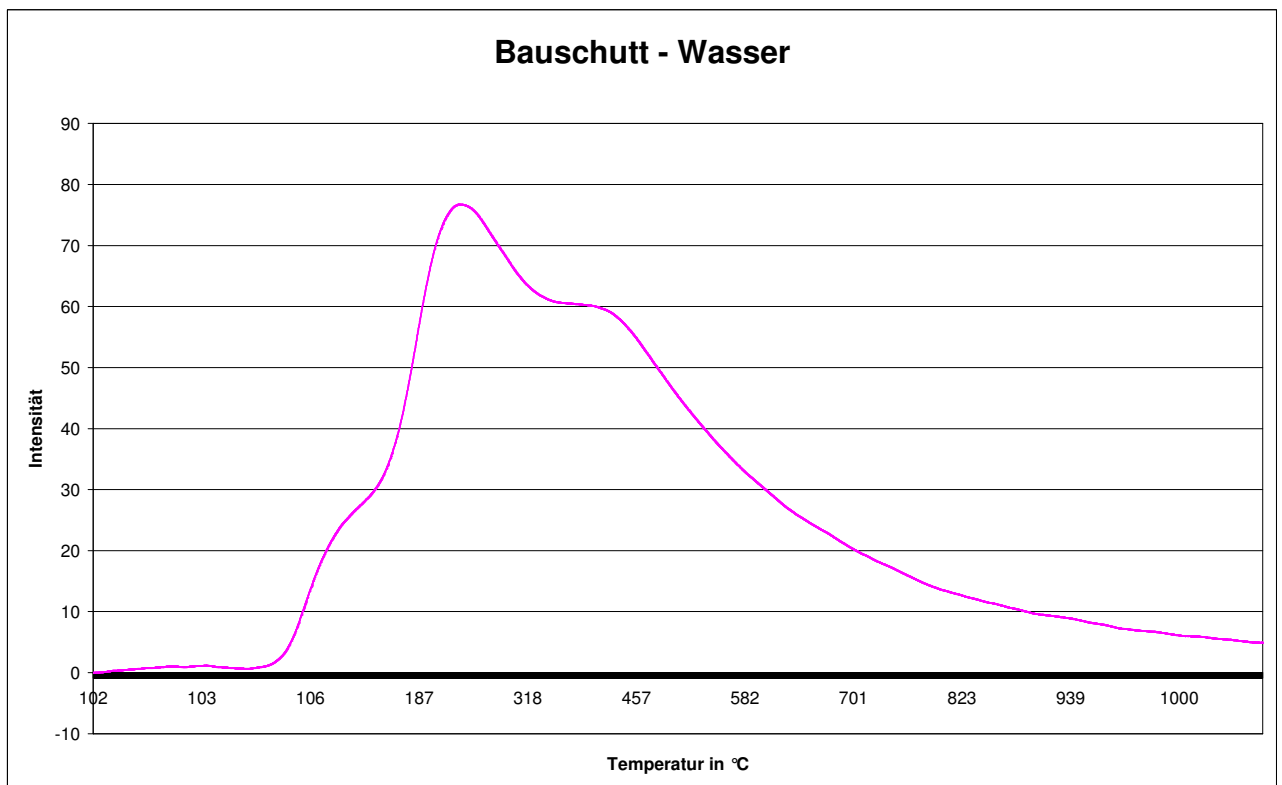
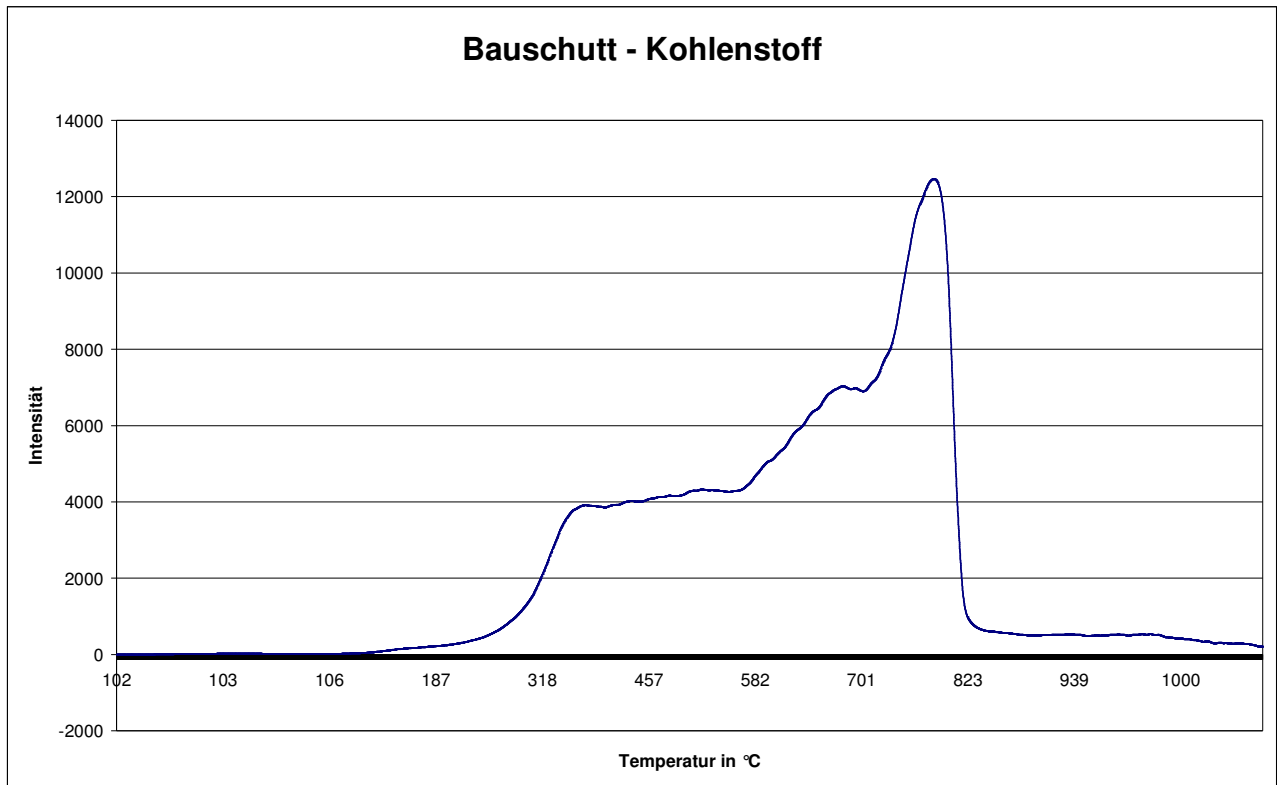


Abbildung 8-9: Probe 4 Bauschutt

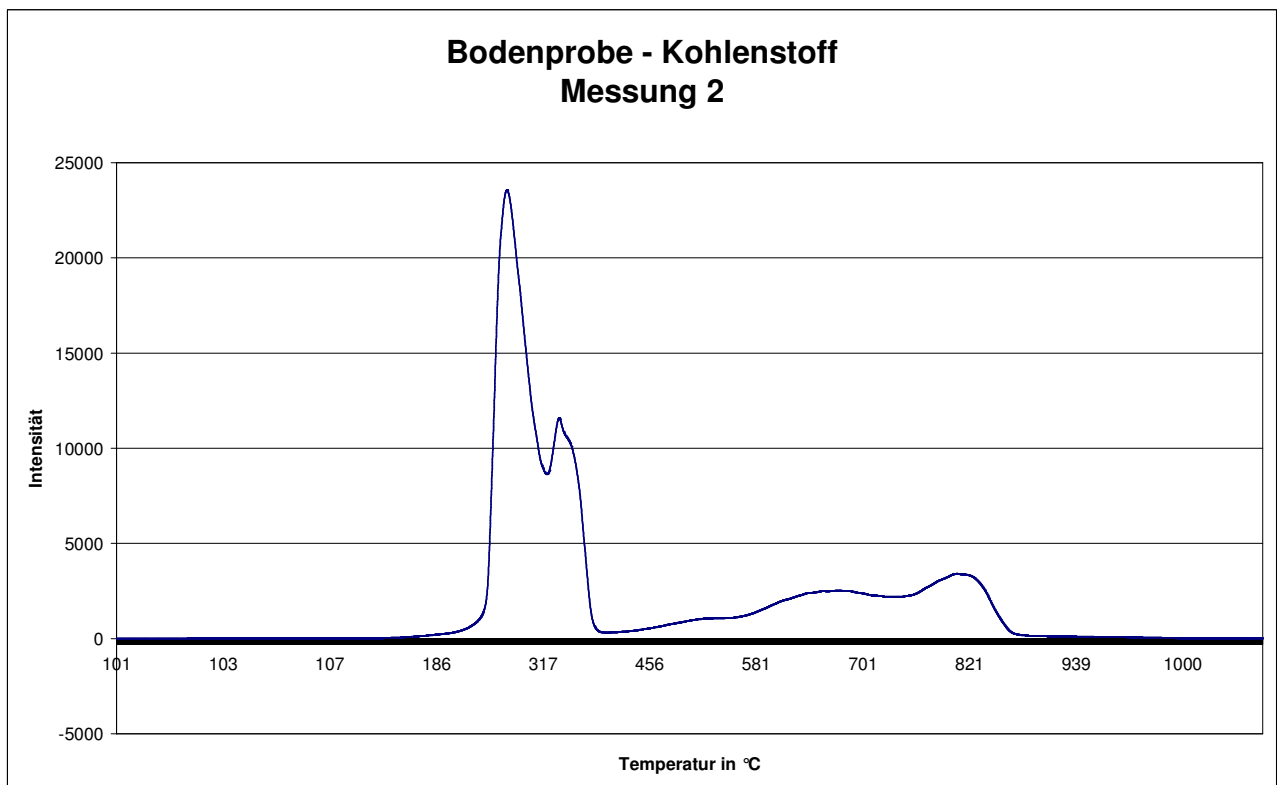
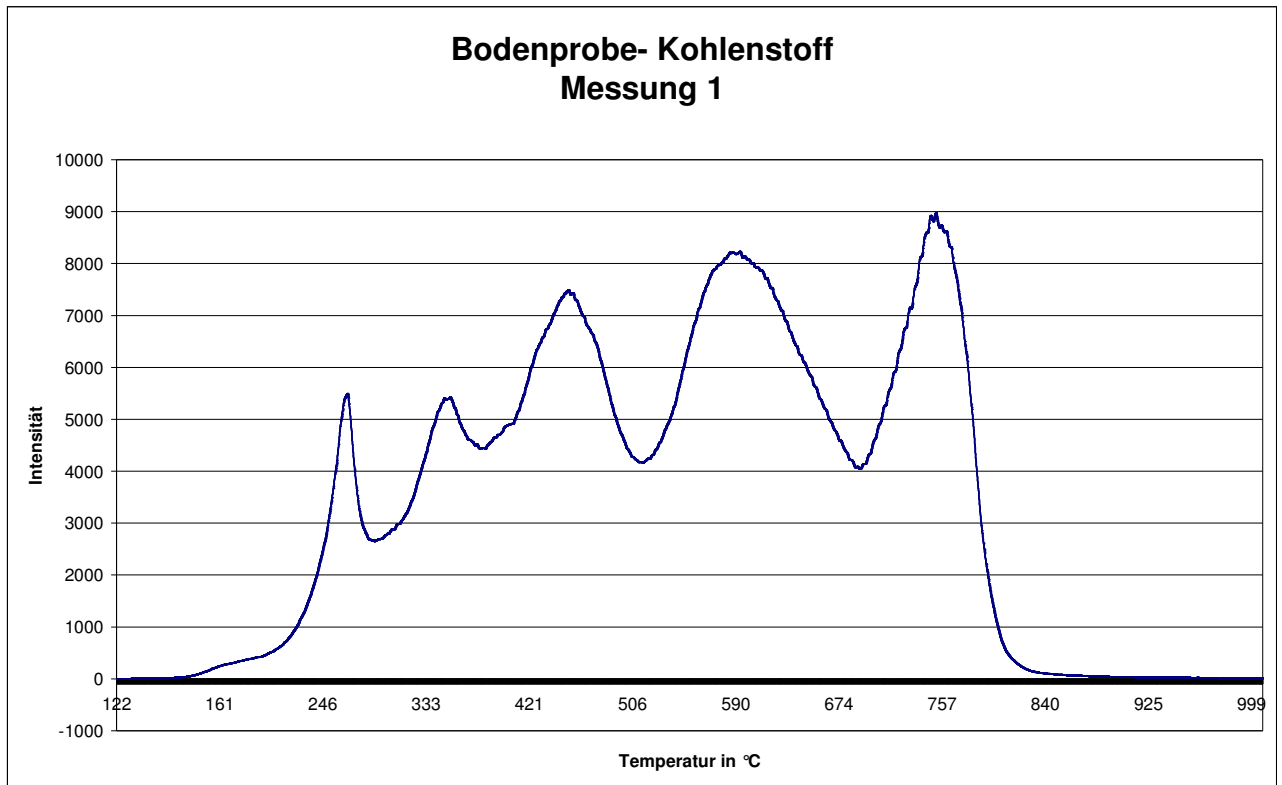


Abbildung 8-10: Probe 8 Bodenprobe

Probe	Ø TOC	C_{Rest}	Ø TC
1 Abwasserschamm	3,5	1,2	4,8
2 Agglomeratsteine	0,5	26,5	27,1
3 Altholz	38,8	2,1	40,9
4 Bauschutt	0,3	0,9	1,2
5 Bauschutt	8,9	6,3	15,3
6 BK-Schlamm	2,3	3,0	5,3
7 Boden	0,6	4,7	5,3
8 Boden	7,2	9,5	16,4
9 Boden	23,8	28,1	52,6
10 Boden	9,0	7,4	16,5
11 Eisenhüttenschlamm	1,1	10,1	11,3
12 Feinasche	12,4	1,5	14,0
13 Filterkuchen	0,8	8,5	9,3
14 Filterkuchen	6,0	5,0	11,1
15 Gichtschlamm	1,8	42,0	43,1
16 Grünlaugenschlamm	2,6	17,7	20,3
17 Hüttenschutt	0,1	1,5	1,6
18 Kesselasche	0,3	0,4	0,7
19 Klärschlamm	23,1	5,1	28,3
20 Klärschlamm	20,9	3,5	24,3
21 Klärschlamm aufgekohlt	26,0	6,7	32,8
22 Konverterschlacke	0,0	0,7	0,7
23 LD-Schlacke	0,0	0,9	0,9
24 RE-Entschwefelungsschlacke	0,1	4,6	4,7
25 RE-Pfannenschlacke	0,1	3,1	3,1
26 Rinnenschutt	0,1	2,7	2,8
27 Rost- und Kesselasche	3,0	2,4	5,4
28 Rostasche	0,1	1,4	1,5
12 Sammelerz fein 0-11mm	0,1	8,7	8,8
30 Schleifschlamm	5,2	0,1	5,3
31 Schleifschlamm	0,4	2,2	2,8
32 Schredderleichtfraktion <2mm	8,1	3,3	11,4

Tabelle 8-2: Ergebnisse der Messung nach dem Gradientenverfahren

8.3 Peroxodisulfat-Verfahren

Die Trennung des TOC von den übrigen in der Probe vorhandenen Kohlenstoffspezies soll beim Peroxodisulfatverfahren durch eine Oxidation bei 350° C erfolgen. Um bei dieser verhältnismäßig niedrigen Temperatur alle organischen Bestandteile zu erfassen, wird das Probenmaterial vor der Analyse mit einer Oxidationsmischung aus Natriumperoxodisulfat, Kaliumperoxodisulfat und Aluminiumoxid vermengt.

Tabelle 8-3 zeigt die Ergebnisse der Messungen zum Peroxodisulfat - Verfahren.

Probe	Argon		Sauerstoff	Gradienten- verfahren (100 bis 1000°C) TOC (%)
	ohne Peroxodisulfat TOC (%)	mit Peroxodisulfat TOC (%)	ohne Peroxodisulfat TOC (%)	
2 Agglomeratsteine	0,3	0,8	1,1	0,5
11 Eisenhüttenschlamm	0,5	0,7	2,0	1,1
15 Gichtschlamm	0,5	1,1	2,2	1,8
19 Klärschlamm	8,3	7,8	24,4	23,1
10 Boden	1,7	2,1	8,7	9
12 Feinasche	0,7	0,7	1,0	0,1/12,4
21 Klärschlamm aufgekocht	8,0	7,2	25,6	26

Tabelle 8-3: Ergebnisse der Messungen zum Peroxodisulfat - Verfahren

In den ersten drei Spalten der Tabelle sind die Ergebnisse aus verschiedenen Messungen bei 350° C dargestellt. Diese wurden durchgeführt, um die Wirksamkeit der eingesetzten Oxidationsmischung zu testen. Zum Vergleich sind in der letzten Spalte die mit dem Gradientenverfahren ermittelten TOC - Werte aufgeführt.

Es zeigt sich, dass bei den Messungen unter Inertgas der Zusatz der Oxidationsmischung nur bei einem Teil der Proben zu höheren TOC - Werten geführt hat. Setzt man jedoch nur Sauerstoff als Oxidationsmittel bei 350° C ein, so erhält man TOC - Werte, die für alle analysierten Proben deutlich höher und außerdem im Bereich derjenigen Werte liegen, die mittels Gradientenverfahren gemessen wurden.

Als Trägergas wurde beim Peroxodisulfat - Verfahren Sauerstoff empfohlen. Da aber im Sauerstoffstrom bei 350°C auch ohne Oxidationsmischung dieselben TOC - Werte gemessen wurden wie im gesamten Temperaturbereich von 100 bis 1000°C, kann der Zusatz von Peroxodisulfat als überflüssig angesehen werden. Das Peroxodisulfat -

Verfahren wurde deshalb verworfen und im weiteren Vergleich der Verfahren nicht mehr berücksichtigt.

8.4 Vergleich der Ergebnisse

8.4.1 Gesamtkohlenstoffgehalt

Tabelle 8-4 zeigt die Ergebnisse für die Messung des Gesamtkohlenstoffs nach den unterschiedlichen Verfahren.

In den Vergleich einbezogen wurden hier drei Verfahren. Die aufgeführten TC - Werte aus dem Pyrolyse-Verfahren ergeben sich als Summe von abbaubarem organischem Kohlenstoff (AOC) und elementarem Kohlenstoff (EC) jeweils bei Temperaturen von 650 und 850° C. Beim Gradientenverfahren wird für die Bestimmung des Gesamtkohlenstoffgehaltes die Fläche aller CO₂ - Peaks über den Temperaturbereich von 100 bis 1000° C berücksichtigt. Der TC - Wert aus der TOC - Bestimmung nach DIN EN 13137 durch Verbrennung bei 1250° C mit anschließender Infrarotdetektion erhalten.

Es zeigt sich in diesem Vergleich, dass alle drei Verfahren für die Bestimmung des Gesamtkohlenstoffgehaltes gleich gut geeignet sind. Beim Pyrolyse - Verfahren ist jedoch die Messtemperatur zu beachten. Bei einigen Proben wird schon bei 650° C derselbe TC - Wert erhalten wie in den anderen Verfahren. Dies würde bedeuten, dass eine einzige Messung für die Bestimmung von AOC - und TC - Gehalt ausreicht. Bei unbekanntem Proben und unter der Bedingung, dass im Routinebetrieb eines Labors keine Möglichkeit eines Vergleichs mit Werten aus anderen Verfahren gegeben ist, empfiehlt sich jedoch die Messung des Gesamtkohlenstoffs bei 850° C.

Probe	Pyrolyse-Verfahren		Gradienten- verfahren	TOC nach DIN TOC = TC - TIC
	TC (%)			
	650°C	850°C	TC (%)	TC (%)
1 Abwasserschlamm	3,4	4,1	4,8	4,7
2 Agglomeratsteine	27,2	26,8	27,1	27,1
3 Altholz	40,4	39,1	40,9	44,6
4 Bauschutt	0,5	1,0	1,2	1,0
5 Bauschutt	13,9	14,9	15,3	14,7
6 BK-Schlamm	3,9	4,8	5,3	5,0
7 Boden	3,8	5,0	5,3	5,1
8 Boden	15,8	16,3	16,4	16,9
9 Boden	45,1	47,7	52,6	46,2
10 Boden	15,1	15,5	16,5	15,6
11 Eisenhüttenschlamm	10,8	10,9	11,3	11,1
12 Feinasche	13,7	13,4	14,0	13,6
13 Filterkuchen	7,7	8,9	9,3	9,1
14 Filterkuchen	8,6	9,0	11,1	10,6
15 Gichtschlamm	39,3	42,1	43,1	42,0
16 Grünlaugenschlamm	12,5	18,4	20,3	19,4
17 Hüttenschutt	0,3	1,3	1,6	1,3
18 Kesselasche	0,7	0,8	0,7	0,8
19 Klärschlamm	27,6	27,3	28,3	27,9
20 Klärschlamm	24,2	24,5	24,3	25,7
21 Klärschlamm aufgekohlt	30,5	29,8	32,8	31,8
22 Konverterschlacke	0,0	0,2	0,7	0,2
23 LD-Schlacke	0,1	0,3	0,9	0,3
24 RE-Entschwefelungsschlacke	3,2	4,4	4,7	4,8
25 RE-Pfannenschlacke	1,6	2,2	3,1	2,3
26 Rinnenschutt	1,5	2,8	2,8	3,4
27 Rost- und Kesselasche	4,6	4,8	5,4	5,0
28 Rostasche	0,8	1,1	1,5	1,4
12 Sammelerz fein 0-11mm	7,3	9,0	8,8	9,0
30 Schleifschlamm	5,1	5,3	5,3	5,5
31 Schleifschlamm	2,2	2,6	2,8	2,7
32 Schredderleichtfraktion <2mm	9,7	9,9	11,4	11,0

Tabelle 8-4: Vergleich der Gesamtkohlenstoffgehalte aus den verschiedenen Verfahren

8.4.2 TOC - Gehalt

Tabelle 8-5 sowie die Darstellungen von Abbildung 8-11 bis Abbildung 8-14 zeigen einen Vergleich der TOC - Werte nach den verschiedenen Verfahren.

Die Probenmaterialien wurden hier nach aufsteigendem Anteil an organisch gebundenem Kohlenstoff sortiert, wobei hauptsächlich die Werte aus dem Pyrolyse - Verfahren bei 650° C und dem Gradientenverfahren berücksichtigt wurden.

Bei Betrachtung der Werte bestätigt sich zunächst, dass die Bestimmung des TOC - Gehaltes nach DIN EN 13137 immer zu höheren Werten führt als nach den beiden anderen Verfahren. Dies zeigt sich besonders deutlich an den Proben 2 (Agglomeratsteine) und 15 (Gichtschlamm). Von beiden Materialien ist bekannt, dass sie einen großen Anteil an elementarem Kohlenstoff enthalten, der hier als TOC - Anteil miterfasst wurde.

Ziel der Untersuchung war es, ein Verfahren herauszufinden, welches für die TOC - Bestimmung allgemein am besten geeignet ist, oder aber die Probenmaterialien in Gruppen einzuteilen und dem für die jeweilige Gruppe am besten geeigneten Verfahren zuzuordnen. Die analysierten Materialien sind jedoch so vielfältig und von so unterschiedlicher Herkunft, dass die Einteilung in größere Gruppen nicht möglich ist. Die einzige Möglichkeit, trotzdem eine Einteilung der Probenmaterialien zu erhalten, bestand darin, sie nach aufsteigendem TOC - Wert zu sortieren und die Ergebnisse von Pyrolyse- und Gradientenverfahren innerhalb der verschiedenen Deponieklassen zu vergleichen.

Dabei zeigt sich, dass bei Proben mit TOC - Gehalten von weniger als 1% bei den meisten Proben beide Verfahren zu gleichen Ergebnissen führen. Bei den Proben 12 (Feinasche), 14 (Filterkuchen) und 16 (Grünlaugenschlamm) liegen die TOC - Werte des Pyrolyse - Verfahrens jedoch deutlich niedriger als die des Gradientenverfahrens, was auf die in Kapitel 8.2 beschriebene Problematik der manuellen Auswertung zurückzuführen ist.

Bei Proben mit TOC - Gehalten, die deutlich über 5 % liegen, weichen die gemessenen Werte aus den beiden Verfahren stark voneinander ab. Hier sind die analytischen Anforderungen des Anwenders entscheidend. Für den bloßen Nachweis, dass eine Probe mehr als 5 % TOC enthält, können beide Methoden angewendet werden. Wenn es aber von Bedeutung ist, den genauen TOC - Wert zu ermitteln, ist zur Beurteilung der Verfahren eine genauere Kenntnis der Probenmaterialien erforderlich.

Die Gruppe der Probenmaterialien, deren TOC - Gehalte zwischen 1 und 5 % liegen, erweisen sich als besonders problematisch. Die Werte, die hier aus den beiden Verfahren erhalten wurden, sind bei einigen Proben so unterschiedlich, dass sie zu deren Einordnung in verschiedene Deponieklassen führen würden. Auch hier kann nur

dann entschieden werden, ob das Pyrolyse- oder das Gradientenverfahren geeigneter ist, wenn eine sehr genaue Kenntnis der Materialien vorhanden ist.

Probe	Pyrolyse- Verfahren AOC 650°C	Gradienten- verfahren TOC (%)	TOC nach DIN TOC = TC - TIC TOC (%)
22 Konverterschlacke	0,0	0,0	0,1
23 LD-Schlacke	0,0	0,0	0,1
26 Rinnenschutt	0,0	0,1	3,3
25 RE-Pfannenschlacke	0,0	0,1	2,2
12 Feinasche	0,1	0,1/12,4	12,1
17 Hüttenschutt	0,1	0,1	0,7
4 Bauschutt	0,2	0,3	0,5
14 Filterkuchen	0,2	6,0	10,6
24 RE-Entschwefelungsschlacke	0,3	0,1	4,0
18 Kesselasche	0,3	0,3	0,6
28 Rostasche	0,3	0,1	0,8
12 Sammelerz fein 0-11mm	0,3	0,1	8,4
7 Boden	0,3	0,6	4,5
16 Grünlaugenschlamm	0,3	2,6	10,5
31 Schleifschlamm	0,6	0,4	2,6
13 Filterkuchen	0,6	0,8	7,1
2 Agglomeratsteine	0,6	0,5	26,4
15 Gichtschlamm	0,7	1,8	41,2
5 Bauschutt	1,1	8,9	14,4
27 Rost- und Kesselasche	1,3	3,0	4,2
11 Eisenhüttenschlamm	1,5	1,1	9,7
8 Boden	1,6	7,2	12,8
6 BK-Schlamm	1,7	2,3	3,8
1 Abwasserschlamm	2,4	3,5	3,6
30 Schleifschlamm	3,1	5,2	5,4
10 Boden	3,7	9,0	15,6
9 Boden	4,9	23,8	46,2
32 Schredderleichtfraktion <2mm	5,8	8,1	32,3
20 Klärschlamm	14,6	20,9	25,3
21 Klärschlamm aufgekocht	15,8	26,0	31,3
19 Klärschlamm	16,5	23,1	27,7
3 Altholz	22,8	38,8	44,5

Tabelle 8-5: Vergleich der TOC – Gehalte nach den verschiedenen Verfahren

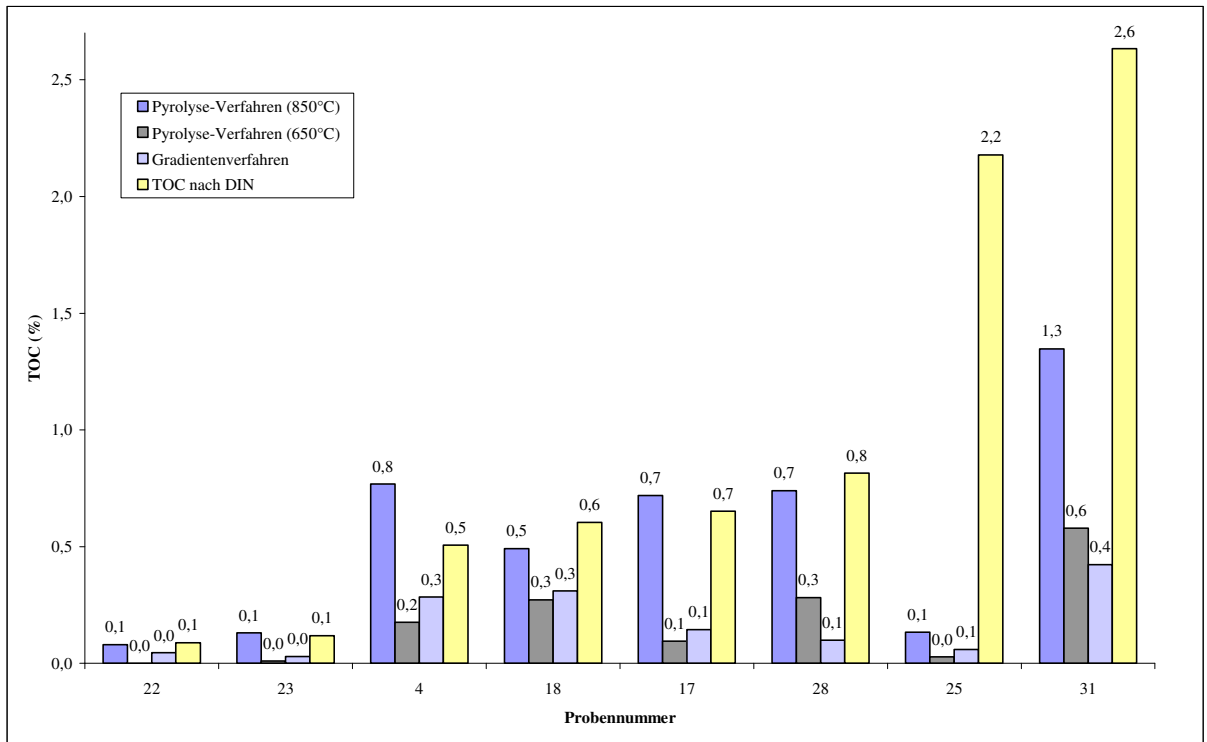


Abbildung 8-11: Vergleich der TOC - Gehalte nach den verschiedenen Verfahren

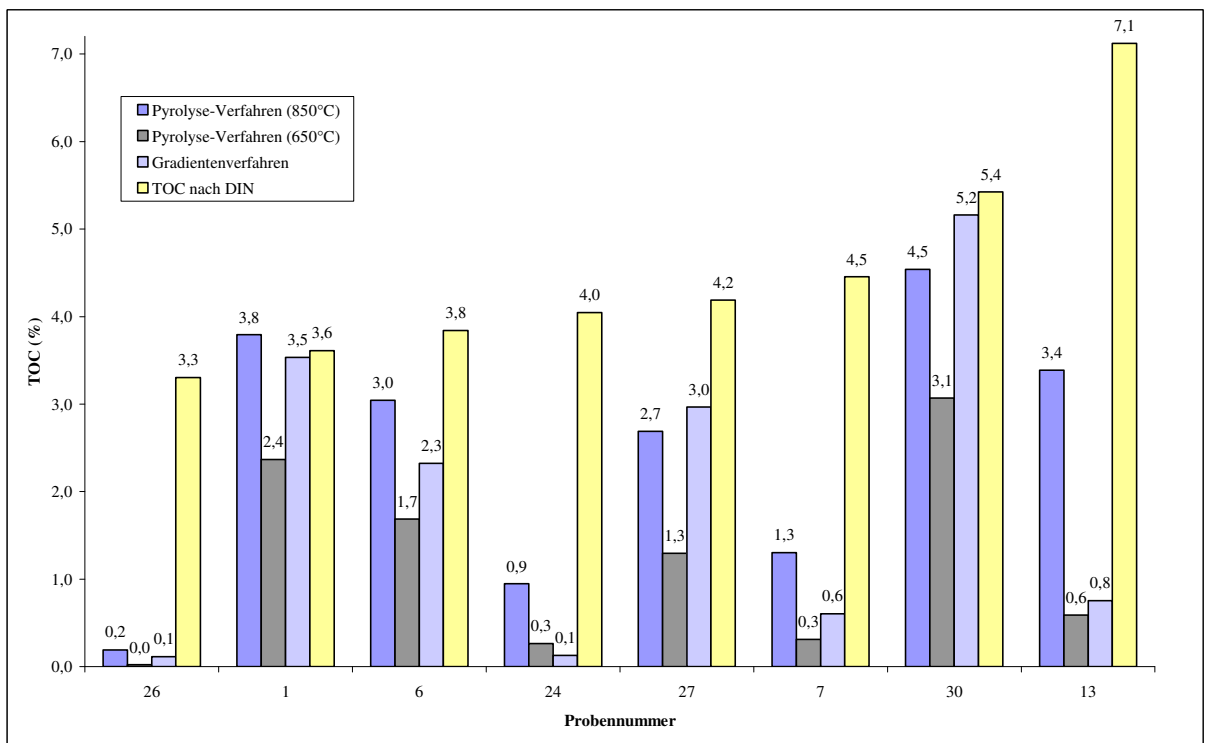


Abbildung 8-12: Vergleich der TOC - Gehalte nach den verschiedenen Verfahren

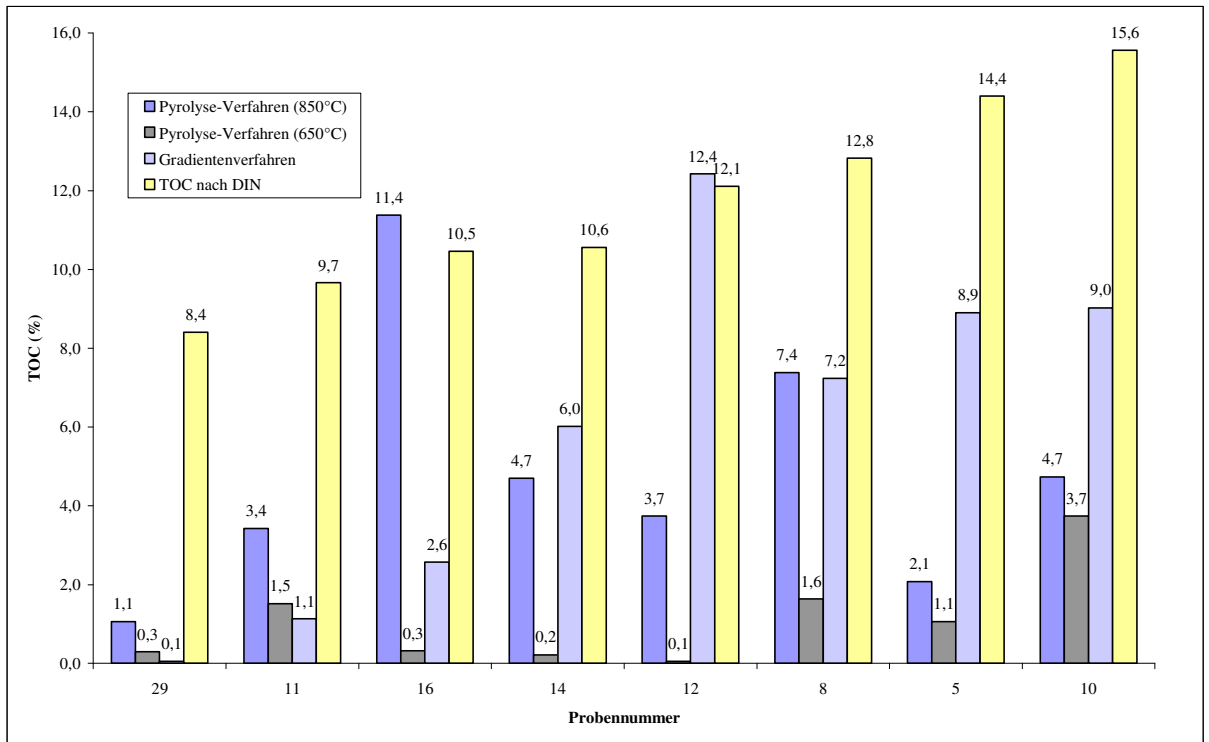


Abbildung 8-13: Vergleich der TOC - Gehalte nach den verschiedenen Verfahren

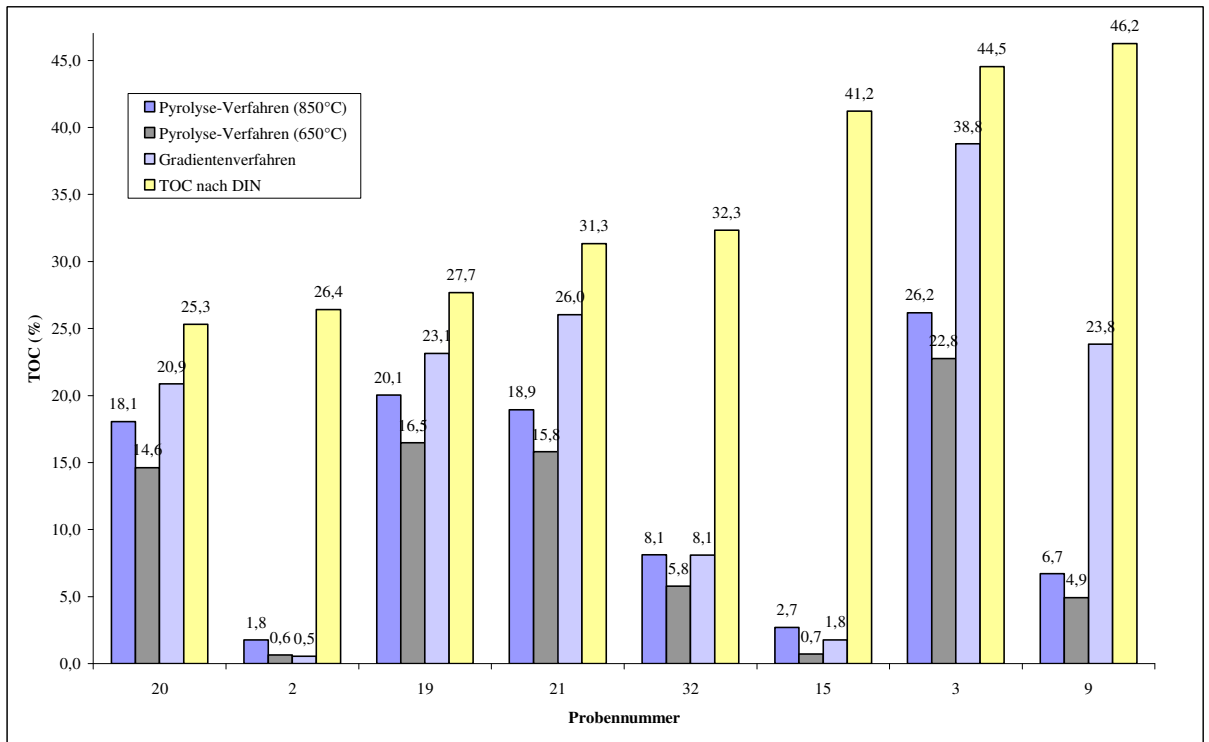


Abbildung 8-14: Vergleich der TOC - Gehalte nach den verschiedenen Verfahren