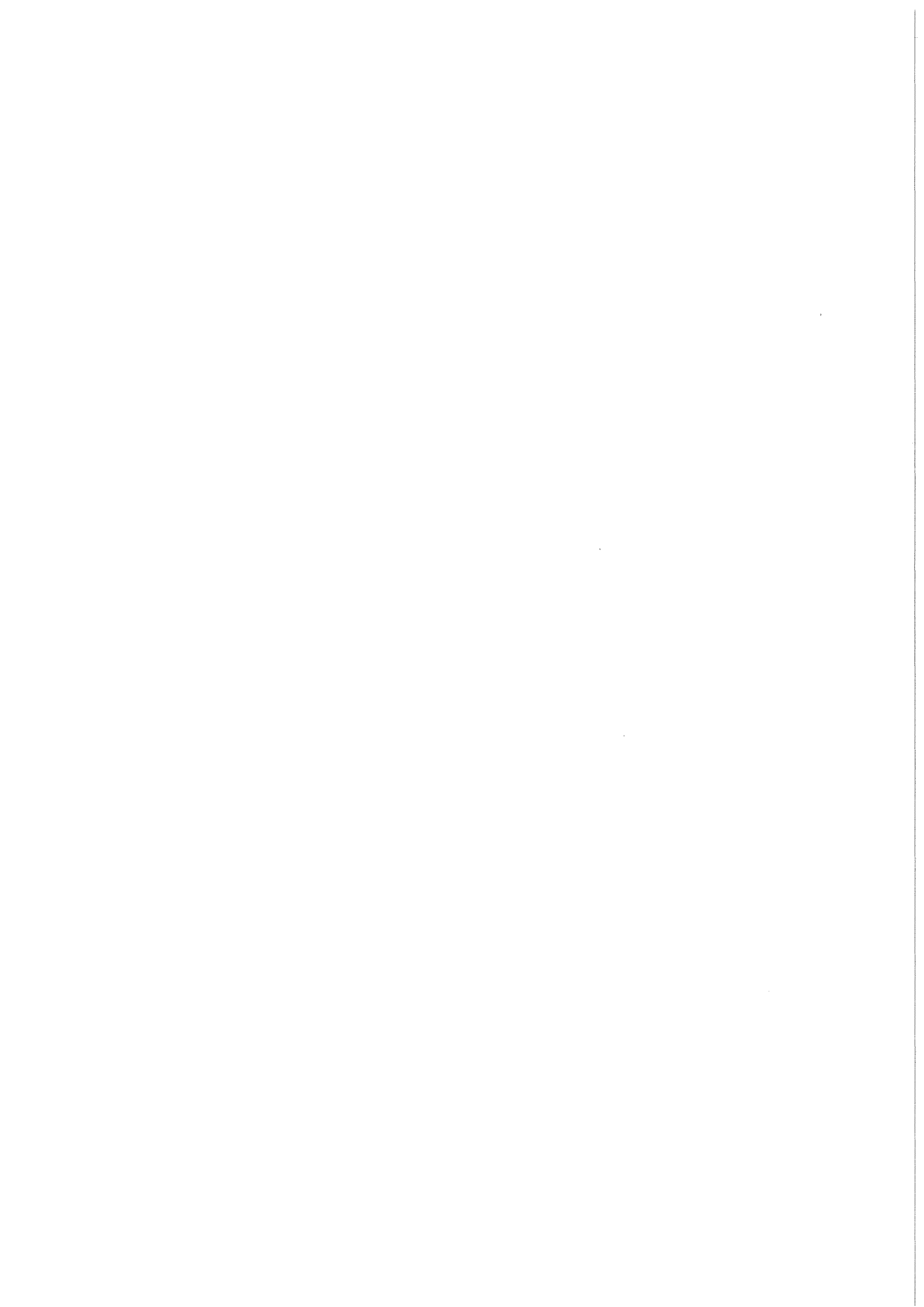


KfK 4368  
Februar 1988

**Analytische Untersuchungen von  
Elektrofilterstäuben aus  
Müllverbrennungsanlagen (MVA)  
unter besonderer  
Berücksichtigung des  
Schwermetalls Blei**

P. Zink  
Institut für Radiochemie

**Kernforschungszentrum Karlsruhe**



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Radiochemie

KfK 4368

Analytische Untersuchungen von Elektrofilterstäuben aus  
Müllverbrennungsanlagen (MVA) unter besonderer  
Berücksichtigung des Schwermetalls Blei \*

Petra Zink

\* Von der Fakultät für Chemie der Universität (TH) Karlsruhe  
genehmigte Dissertation

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

Als Manuskript vervielfältigt  
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH  
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

## ZUSAMMENFASSUNG

Elektrofilterstäube aus Müllverbrennungsanlagen, die auf einer Deponie oder als Bauzuschlagstoff entsorgt werden, sind gegenüber natürlichen Böden mit Schwermetallen angereichert. Da die Mobilisierung der umweltrelevanten Elemente und ihr Transfer ins Grundwasser von der chemischen Verbindungsform, in der sie vorliegen, abhängt, wurden in dieser Arbeit drei Elektrofilterstäube aus Anlagen, die mit und ohne Rauchgaswäsche vor dem Elektrofilter ausgestattet sind, auf die darin enthaltenen Schwermetalle und deren Speziation untersucht. Hierbei galt das Interesse besonders dem Blei, das mit ca. 1 Gew.-% in hohen Konzentrationen vorliegt.

Als mögliche Bleiverbindungen in den Elektrofilterstäuben standen in erster Linie Bleichlorid und Bleisulfat zur Diskussion.

Die röntgendiffraktometrischen Phasenanalysen zeigten, daß durch den hohen Überschuß der Hauptphasen (Alkalichloride, Erdalkalisulfate und Quarz), eine direkte Identifizierung der Bleispezies nicht möglich ist. Ein Vergleich der Ergebnisse, die anhand von Löslichkeitsuntersuchungen und thermischen Untersuchungen an Bleiverbindungen und Elektrofilterstäuben erhalten wurden, ergab, daß die Matrix (Chloride, Sulfate und Hydroxide) eine indirekte Charakterisierung der Bleiverbindung verhindert. Jedoch konnte mit den Löslichkeitsuntersuchungen gezeigt werden, daß nicht die Bleispezies, sondern der pH-Wert der wäßrigen Lösung, der sich bei der Auslaugung einstellt, die Mobilisierbarkeit des Bleis in die flüssige Phase bestimmt. Das bedeutet für die Deponierung, daß das Einbringen von alkalischen Verbindungen in den Elektrofilterstaub durch eine vorgeschaltete Rauchgaswäsche zu einer erhöhten Mobilisierung des Bleis ins Grundwasser führt.

In der durch Naßsiegung erhaltenen Kornfraktion ( $< 0,01$  mm) des Elektrofilterstaubs mit dem höchsten Bleigehalt war das Blei um einen Faktor 4 angereichert. Dieser Bleigehalt war jedoch auch hier noch zu gering, um röntgendiffraktometrisch die Bleispezies zu identifizieren.

Die Verteilung des Bleis auf die mit dem Magneten abtrennbaren Fraktionen und auf die Restproben ließ erkennen, daß das Blei bevorzugt in der nicht magnetischen Glasphase zu finden ist. Wie die Analysen der nach der Säurebehandlung erhaltenen silikatischen Rückstände zeigten, sind das Blei und weitere Schwermetalle an der Oberfläche der silikatischen Phase angereichert.

Anhand von oberflächenanalytischen Untersuchungen konnte aufgrund der Energielage des Pb  $4f_{7/2}$  Photopeaks, das Blei an der Oberfläche als Bleisulfat identifiziert werden. Auch nach dem Abtragen mehrerer Monolagen blieb die Lage des Pb  $4f_{7/2}$  Photopeaks unverändert.

Die Veränderung der prozentualen Zusammensetzung nach dem Absputtern der Oberfläche bestätigt die Vermutung, daß die Matrix der Staubteilchen aus Erdalkali-Aluminium-Silikaten und Kohlenstoff besteht, auf der im Zuge der Rauchgaskühlung die leichtflüchtigen Metallchloride, und auch  $SO_2$  und  $SO_3$  auskondensieren. Sekundärreaktionen führen dann zur Bildung von Sulfaten, u.a. Bleisulfat, die mit der Photoelektronenspektrometrie nachgewiesen werden können.

In Modellversuchen wurden die Reaktionen des Bleis und der Bleiverbindungen mit den im Rauchgas enthaltenen gasförmigen Bestandteile (z.B.  $HCl$  u.  $SO_2$ ) untersucht. Neben der Gaszusammensetzung wurden die Reaktionstemperatur und -zeit variiert. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen ergaben, daß das Blei und das Bleioxid als Chlorid bei der Müllverbrennung mobilisiert werden und daß durch eine anschließende Sekundärreaktion mit den Rauchgasbestandteilen Schwefeldioxid, Sauerstoff und Wasser eine teilweise, allerdings geringe, Umsetzung des Bleichlorids zum Sulfat stattfindet.

Analytical Investigations of Electrofilter Deposited Dusts from  
Solid Waste Incineration Plants with Special Regard to the Lead  
Heavy Metal

SUMMARY

Electrofilter deposited dusts from solid waste incineration plants which are disposed of in a landfill or used as aggregates of construction materials are enriched in heavy metals compared with natural soils. As the mobilization of the elements relevant to the environment and their transfer into the groundwater are dependent on the chemical compounds in which they occur, three electrofilter deposited dusts from plants with and without flue gas scrubbing upstream of the electrofilter have been examined in this work for the heavy metals contained in them and their trace characterization analysis. Particular interest has been paid to the lead which is present at high concentrations of about 1 wt.-% .

Possible lead compounds in the electrofilter deposited dusts have been in the first line lead chloride and lead sulfate.

The phase analyses based on X-ray diffractometry have revealed that on account of the high excess in the main phases (alkali chlorides, alkaline-earth sulfates and quartz) direct identification of the lead species is not possible. A comparison of the results obtained in solubility investigations and thermal investigations involving lead compounds and electrofilter deposited dusts has shown that the matrix (chlorides, sulfates and hydroxides) inhibits the indirect characterization of the lead compounds. However, it has been proved by the solubility investigations that not the lead species but rather the pH of the aqueous solution establishing in the process of leaching is determinant of the capability of lead mobilization to migrate into the liquid phase. For sanitary landfill this implies that entraining alkaline compounds into the electrofilter deposited dust by flue gas

scrubbing upstream of the filter enhances lead mobilization and hence its migration into the groundwater.

In the grain fraction obtained by wet screening of the electrofilter deposited dust (< 0.01 mm) with the maximum lead content the enrichment in lead has increased by the factor 4. However, even this lead content was still too low to allow to identify the lead species by X-ray diffractometry.

The distribution of lead among the fractions which can be separated with the help of magnets and in the residual samples has made evident that lead is found preferably in the nonmagnetic glass phase. It has appeared from the analyses of the silicate residues obtained after acid treatment that lead and other heavy metals have become enriched on the surface of the silicate phase.

Lead has been identified on the surface as lead sulfate by surface analyses and from the energy position of the Pb  $4f_{7/2}$  photopeak. Also after several monolayers had been removed, the position of the Pb  $4f_{7/2}$  photopeak remained unchanged.

The change in the percentage composition after the surface has been sputtered off confirms the supposition that the matrix of the dust particles consists of alkaline-earth aluminum silicates and carbon and that the highly volatile metal chlorides and also  $SO_2$  and  $SO_3$  condensate on this matrix in the process of flue gas cooling. Then secondary reactions give rise to the formation of sulfates, including lead sulfate, which can be detected by photoelectron spectrometry.

In model experiments the reactions entered by lead and lead compounds with the gaseous constituents (e.g., HCl and  $SO_2$ ) contained in the flue gas were investigated. Besides the gas composition, the reaction temperature and time were subjected to variations. The results of these investigations have shown that lead oxide are mobilized as chloride in solid waste incineration and that in a subsequent secondary reaction involving the flue gas constituents sulfur dioxide, oxygen and water some - although minor amounts - of the lead chloride reacts to give sulfate.



## Inhaltsverzeichnis

Seite

### ZUSAMMENFASSUNG

1. EINLEITUNG	1
2. AUFGABENSTELLUNG	5
3. GRUNDLAGEN DER MÜLLVERBRENNUNG	8
3.1. Betriebsweise einer Müllverbrennungsanlage	8
3.2. Elektrofilterstäube aus Müllverbrennungsanlagen	10
4. EXPERIMENTELLES	15
4.1. Reagenzien	15
4.2. Probenentnahme	15
4.3. Behandlung der Elektrofilterstäube	16
4.3.1. Löslichkeitsuntersuchungen mit Wasser und Mineralsäuren	16
4.3.2. Thermische Behandlung der Elektrofilterstäube	17
4.3.3. Auftrennung in Kornklassen durch Siebung	19
4.3.4. Abtrennung der magnetischen Phase mit einem Handmagneten	22
4.4. Analytik	24
4.4.1. Probenvorbereitung zur Analyse	24
4.4.2. Analysentechniken für die Kationenbestimmung	24

4.4.2.1. Atomabsorptionsspektrometrie	25
4.4.2.2. Emissionsspektrometrie mit ICP-Anregung	29
4.4.2.3. Invers Voltammetrie	33
4.4.2.4. Ionenchromatographie	36
4.4.3. Analysetechniken für die Anionenbestimmung	39
4.4.3.1. Aufschlußtechniken	39
4.4.3.2. Analyse von $F^-$ , $Cl^-$ und $SO_4^{2-}$ mit Hilfe der Ionenchromatographie	40
4.4.3.3. Gesamtschwefelbestimmung durch Verbrennung im Sauerstoffstrom mit anschließender Infrarotdetektion des $SO_2$ -Gehaltes	42
4.4.3.4. Sauerstoffanalyse auf der Basis der Vakuumheißextraktion	43
4.4.3.5. Coulometrische Kohlenstoffanalyse	43
4.4.3.6. Gravimetrische $SiO_2$ -Analyse	44
4.4.3.7. Maßanalytische Hydroxidbestimmung	45
4.4.4. Techniken zur Speziesbestimmung	45
4.4.4.1. Röntgendiffraktometrische Phasenanalyse	45
4.4.4.2. Elektronenspektrometrie zur chemischen Analyse (ESCA)	50
4.4.5. Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenspektralanalyse (REM-EDAX)	55
4.5. Modellreaktionen mit Blei und Bleiverbindungen	56
4.5.1. Löslichkeitsuntersuchungen mit Bleisalzen	57
4.5.2. Umsetzungen von Blei und Bleiverbindungen mit gasförmigen und festen Reaktionspartnern	58
4.5.2.1. Aufbau der Verdampfungsapparatur	58
4.5.2.2. Reaktionen von Bleisulfat mit Alkalichloriden	61
4.5.2.3. Reaktionen von Blei und der Bleiverbindungen mit gasförmigen Reaktionspartnern	62
5. FEHLERBETRACHTUNG	63

6. ERGEBNISSE UND DISKUSSION	66
6.1. Charakterisierung der Elektrofilterstäube	66
6.1.1. Bestimmung der Bulkzusammensetzung	66
6.1.2. Speziesbestimmung an der Oberfläche	70
6.1.3. Einfluß der Korngröße auf die Zusammensetzung	76
6.1.4. Bestimmung der an der Oberfläche der Staubteilchen angereicherten Elemente bzw. Verbindungen	79
6.1.5. Einbindung von Metallen in der magnetischen Phase	81
6.1.6. Löslichkeitsverhalten	85
6.1.7. Hochtemperaturverhalten	90
6.2. Untersuchungen an Blei und Bleiverbindungen	95
6.2.1. Abhängigkeit der Reaktion von Blei und Bleioxid mit Chlorwasserstoff von der Zeit und der Temperatur	96
6.2.2. Abhängigkeit der Reaktion von Bleichlorid mit Schwefeldioxid und Sauerstoff von der Temperatur und dem Partialdruck des Schwefeldioxids	101
6.2.3. Abhängigkeit der Reaktion von Bleioxid mit Chlor- wasserstoff/Schwefeldioxid/Sauerstoff-Gasmischungen von der Temperatur und von dem Partialdruck des Schwefeldioxids	108
7. LITERATUR	111
8. ANHANG	116

## 1. EINLEITUNG

Am Ende des 19. Jahrhunderts wurde in England mit Versuchen zur thermischen Abfallbehandlung begonnen. Dabei erkannte man den hohen Heizwert des Hausmülls. Die erste Anlage auf dem Kontinent ging 1895 in Hamburg in Betrieb. Der unmittelbare Anlaß zu dessen Bau war die drei Jahre zuvor durch unzureichende Abfallbeseitigung ausgebrochene Choleraepidemie [1].

Heute werden von dem jährlich in der Bundesrepublik Deutschland anfallenden Hausmüll, bestehend aus Hausmüll, Sperrmüll, hausmüllähnlichem Gewerbe- und Industriemüll, 7 Mio t in 46 Müllverbrennungsanlagen beseitigt [2]. Für die Zukunft rechnet man damit, daß der durch die Verbrennung zu entsorgende Anteil am Müllaufkommen weiter ansteigen wird [3].

Die thermische Abfallbehandlung hat gegenüber der Deponierung mehrere Vorteile. So kann durch die bei der Verbrennung erreichbare Volumenreduktion von 90 % des Mülls immer knapper werdende Deponiefläche gespart werden. Die Mineralisierung der Abfälle ermöglicht nach kurzer Zeit eine weitere Nutzung der Deponiefläche, da die in Mülldeponien auftretenden, Jahrzehnte anhaltenden, unkontrollierbaren organischen Abbauprozesse nicht stattfinden [4]. Weiterhin kann die Verbrennungswärme als Fernwärme oder zur Energieerzeugung genutzt werden [5].

Aus den 7 Mio t/a verbrannten kommunalen Müll fallen 2,0 Mio t/a Schlacke und 0,2 Mio t/a Elektrofilterstäube an [3], die wie in Tabelle 1 zu sehen ist, gegenüber dem Müll und den natürlichen Böden mit Schwermetallen angereichert sind.

Tabelle 1: Typische Schwermetallgehalte in Müll, Schlacke, Flugstaub und natürlichen Böden in [mg/kg]

Element	natürliche Böden[6]	Müll[7]	E-Filterstaub[8]	Schlacke[9]
Cd	0,1	1,7- 50	300	5
Pb	10	110 - 600	8000	2000
Cr	100	5 -2810	800	9600
Cu	50	59 - 532	1100	1300
Zn	80	300 -1000	24000	7700
Hg	0,02	0,3- 14	-	1

Die Verbrennungsrückstände werden als Bauzuschlagstoff oder auf einer Deponie entsorgt [10,11]. Nach der Ablagerung sind sie äußeren Witterungseinflüssen z.B. Niederschlägen ausgesetzt, die zur Mobilisierung der Schwermetalle ins Grundwasser und damit in die Nahrungskette führen könnten. Deshalb wurde von mehreren Autoren das Auslaugverhalten von Flugstäuben, Schlacken und Flugstaub-Schlacke-Gemischen im Labormaßstab und an Deponien untersucht [12 - 17]. Die Ergebnisse zeigten, daß der Schwermetallaustrag aus Flugasche-Schlacke-Gemischen durch Wasser gering ist. Das wird auf den pH-Wert (ca. 10) der Auslauglösung zurückgeführt. Als Beispiel ist die von Fichtel und Beck [14,15] bestimmte Schwermetallfracht der Sickerwässer aus der Rückstandsdeponie Großmehring, auf der Schlacke und Flugasche gemeinsam abgelagert werden, angegeben. Nach diesen Literaturdaten lag die Summe der Gehalte an Chrom, Zink, Cadmium, Blei, Kupfer, Nickel und Quecksilber deutlich unter 1 mg/l. Blei war mit 0,22 mg/l das mengenmäßig bedeutendste Schwermetall im Sickerwasser. Diese Auslauguntersuchungen lassen jedoch keine differenzierten Aussagen über das Langzeitumweltverhalten zu. Es ist anzunehmen, daß der pH-Wert der Auslauglösung im Laufe der Zeit durch das Auswaschen der Alkali- und Erdalkalisalze abnehmen wird. Aus der Literatur ist außerdem bekannt, daß bei Absinken des pH-Wertes der Elutionslösung auf 4, entsprechend

dem pH-Wert des sauren Regens, die Mobilisierung der Schwermetalle aus den Elektrofilterstäuben deutlich erhöht wird [3]. Weiterhin ist die Löslichkeit von der Spezies in der das Element auftritt, abhängig, wie die Löslichkeit einiger Bleiverbindungen in Wasser, die in der nachfolgenden Tabelle 2 aufgeführt sind, zeigt.

Tabelle 2: Löslichkeit verschiedener Bleiverbindungen in neutralem Wasser [19]

Verbindung	Löslichkeit in (mg/l)
PbS	0,86
PbCO <sub>3</sub>	1,1
PbO	17
PbSO <sub>4</sub>	43
Pb(OH) <sub>2</sub>	155
PbF <sub>2</sub>	640
PbCl <sub>2</sub>	9900

Um die Mobilität des Bleis, das mit ca. 1 Gew.-% im Elektrofilterstaub enthalten ist, bei dem Kontakt mit Niederschlägen abschätzen zu können, reicht es daher nicht allein aus, den Bleigehalt zu bestimmen, sondern ist es vor allem wichtig zu wissen, ob das Blei in einer leichtlöslichen oder schwerlöslichen Verbindung vorliegt.

Die in der Literatur beschriebenen Elutionsuntersuchungen der Verbrennungsrückstände lassen keine Aussagen zu, in welcher Form die Schwermetalle vorliegen. Singh Dev et al. [20] untersuchten Ascheproben aus dem Feuerraum und den Rauchgaswegen bis hin zu den Elektrofilterstäuben einer Müllverbrennungsanlage mit Hilfe der Röntgenfeinstrukturanalyse. Neben Oxiden, Silikaten fanden sie Sulfate wie (Na,K)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und CaSO<sub>4</sub>. In Kesselablagerungen und Überhitzerbelägen

identifizierten die Autoren neben Mischsulfaten auch  $\text{PbSO}_4$ . Obwohl der Chloridgehalt im Elektrofilterstaub bei 1,8 Gew.-% lag, machen sie keine Angaben, in welcher chemischen Verbindung das Chlor vorliegt. In der heutigen Literatur wird davon ausgegangen, daß ein Teil der Schwermetalle als Chloride bei der Verbrennung mobilisiert werden [3,21,22,23]. Im Zuge der Rauchgaskühlung sollten dabei die gasförmigen Schwermetalle bzw. Schwermetallverbindungen bevorzugt auf festen Teilchen mit großer spezifischer Oberfläche (Feinststaub) auskondensieren [8,24,25,26]. Halstead [21] postuliert anhand thermodynamischer Berechnungen, daß Schwermetallchloride wie die des Bleis und des Cadmiums oberhalb ihres Taupunkts mit dem im Rauchgas vorhandenen  $\text{SO}_3$  zu Sulfaten reagieren. Daraus sieht man, daß eventuelle Sekundärreaktionen der gasförmigen oder festen Schwermetallchloride mit weiteren Rauchgasbestandteilen nicht ausgeschlossen werden können, wodurch a priori keine Aussagen möglich sind, in welcher Form letztendlich die Schwermetalle im ausgetragenen Elektrofilterstaub vorliegen werden.

## 2. AUFGABENSTELLUNG

In Hinblick auf die zur Zeit noch recht spärlichen Kenntnisse über die Zusammensetzung, die Eigenschaften und das Verhalten der Elektrofilterstäube einer Müllverbrennungsanlage umfaßt die dieser Arbeit zugrundeliegende Aufgabenstellung eine bewußt breit angelegte Untersuchung zur Charakterisierung von Elektrofilterstäuben aus Müllverbrennungsanlagen, die mit und ohne vorgeschalteter Rauchgasreinigung betrieben werden. Diese Studie, die insbesondere auch die Speziesbestimmung des toxischen Bleis, das verglichen mit anderen umweltrelevanten Schwermetallen im Elektrofilterstaub in relativ hohen Konzentrationen (ca. 1 Gew.-%) vorliegt, zum Gegenstand hat, soll einen ersten Überblick über die Möglichkeiten und Grenzen der Verfahren und Methoden, die zur Charakterisierung der Elektrofilterstäube eingesetzt werden können, und damit Ansatzpunkte und Empfehlungen für weitere Detailuntersuchungen geben. Das Schwergewicht der Arbeit liegt dabei auf einer praxisrelevanten, d.h. auf einer die typischen Betriebsbedingungen einer Müllverbrennungsanlage berücksichtigenden Untersuchung der in den Elektrofilterstäuben vorliegenden Produkte und deren Bildung und weniger auf der Seite grundlegender kinetischer oder thermodynamischer Betrachtungen der dabei ablaufenden Vorgänge.

Dazu sollten drei Elektrofilterstäube verschiedener Herkunft, MVA Düsseldorf (mit vorgeschalteter Rauchgasreinigung), MVA Bamberg und MVA Göppingen (beide ohne vorgeschaltete Rauchgasreinigung) untersucht werden.

Von besonderem Interesse erschien die Klärung und Beantwortung folgender Fragen:

- Wie ist die elementare Zusammensetzung der Filterstäube, inwieweit wird diese durch eine vorgeschaltete Rauchgasreinigung ver-



ändert und in welchen Phasen liegen die einzelnen Elemente, insbesondere das Blei, vor.

- Welchen Einfluß hat die Betriebsführung, in diesem Fall die Durchführung oder der Verzicht auf eine vorgeschaltete Rauchgasreinigung, auf das Auslaugverhalten verschiedener umweltrelevanter Elemente, z.B. Blei, bei einer späteren Lagerung der Elektrofilterstäube auf Deponien.
  
- Läßt sich die aufgrund der Vorgeschichte bei der Entstehung der Elektrofilterstäube (z.B. unterschiedliche Abkühlung der Rauchgase) bei Verfahren mit und ohne Rauchgasreinigung die postulierte bevorzugte Anreicherung der Schwermetalle an der Oberfläche der Staubpartikelchen bestätigen und ist dieser Effekt mit einer gleichzeitigen signifikanten Anreicherung der Schwermetalle im Feinstaub (große spezifische Oberfläche) verglichen mit dem Grobstaub verbunden.
  
- Führt die für die Müllverbrennung typische Prozessführung zu einer stärkeren Einbindung der Schwermetalle in die magnetischen Phasen oder liegen sie überwiegend in der Glasphase vor.
  
- Kann unter den für die Müllverbrennung charakteristischen Reaktionsbedingungen eine Mobilisierung des im Abfall überwiegend als Metall oder als Oxid vorliegenden Blei durch Reaktionen mit dem im Rauchgas vorhandenen HCl oder SO<sub>2</sub> erfolgen und damit zu einem verstärkten Transfer des Bleis in den Elektrofilterstaub beitragen.

- Welche Methoden und Analysetechniken können zur Klärung dieser Fragen angewandt werden.

### 3. GRUNDLAGEN DER MÜLLVERBRENNUNG

Zum besseren Verständnis der Vorgehensweise bei den Untersuchungen erscheint es zweckmäßig, in dieser Arbeit eine kurze Beschreibung der Betriebsweise einer Müllverbrennungsanlage und der Rauchgasreinigungsverfahren voranzustellen.

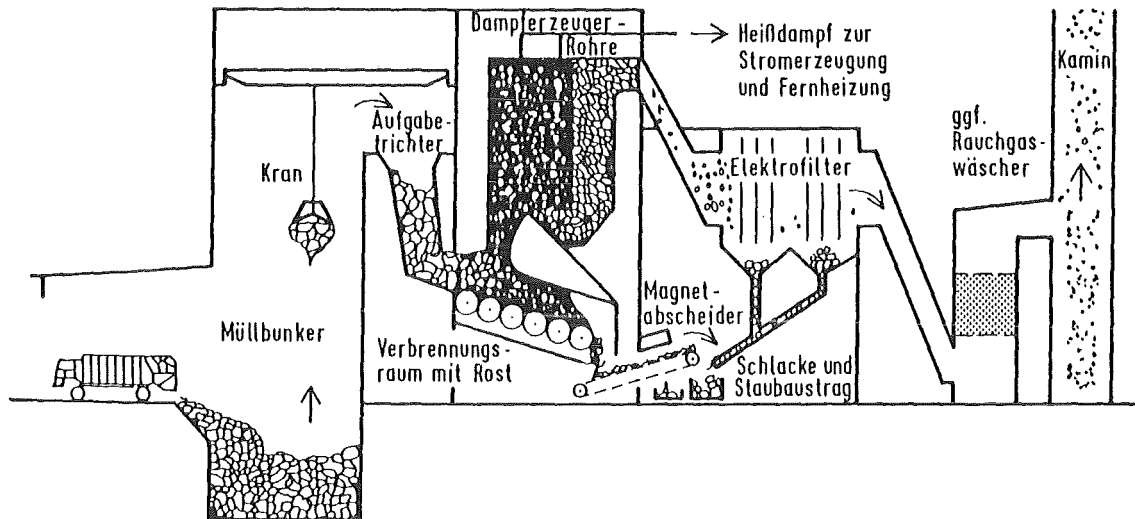
#### 3.1. Betriebsweise einer Müllverbrennungsanlage

Die wesentlichen Komponenten der heutigen als Müllheizkraftwerke ausgelegten Müllverbrennungsanlagen (siehe Abb. 1) sind [2]:

- Vergasung auf dem Rost und Verbrennung der Gase im Feuerraum
- Heißwasser- oder Dampfproduktion im Kessel
- Rauchgasentstaubung und -reinigung

Anhand der nachfolgenden graphischen Darstellung der Arbeitsweise einer Müllverbrennungsanlage, in der Hausmüll und hausmüllähnliche Abfälle verbrannt werden, sollen die einzelnen Komponenten näher erläutert werden. Einige Anlagen sind so ausgelegt, daß zusätzlich noch Sperrmüll und Klärschlamm, die jedoch vorbehandelt werden müssen, zusammen mit dem Müll verbrannt werden können.

Abb.1: Arbeitsweise einer Müllverbrennungsanlage mit nachgeschalteter Rauchgaswäsche [27]



Aus dem Müllbunker wird der Müll der Rostfeuerung zugeführt. Der Brennstoff Müll bewegt sich innerhalb einer Stunde durch die Temperaturzonen des Ofens [9]. Hierbei laufen mehrere nacheinander folgende, teilweise sich überlagernde physikalische und chemische Vorgänge ab [28]. Zuerst wird in der Trocknungszone bei 373 K die Feuchtigkeit entfernt. Dann entweichen in der Wandlungszone bei Temperaturen über 523 K die Schwelgase, deren Zündtemperatur zwischen 523-573 K liegt. Nach der ersten Zündung mittels Zünd- bzw. Stützbrenner verläuft die Verbrennung aufgrund der Wärmeentwicklung selbständig. In der Abbrennzone wird die Luftzufuhr erhöht, um auch den festen Kohlenstoff zu

verbrennen. Um die Mengen der Verbrennungsrückstände auf dem Rost möglichst klein zu halten, muß das Brenngut so lange wie möglich bei hohen Temperaturen im Ofen bleiben.

Im Verbrennungsteil des Ofens sollte die Temperatur über 1073 K liegen, um den Ausbrand der gasförmigen Produkte zu sichern. Ein Überschreiten der Temperatur von 1423 K könnte eine nicht gewünschte Verflüssigung des Brennstoffs und damit eine Verschlackung des Ofens verursachen.

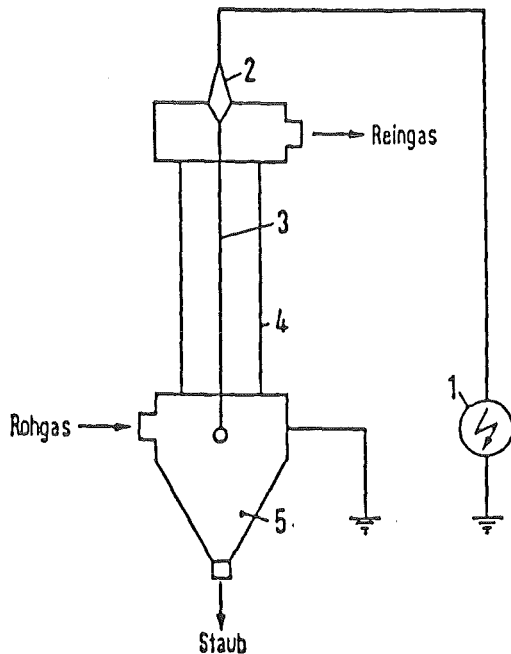
Der ausgebrannte Müll wird in einem Naßentschlacker auf eine Temperatur von ca. 353 K abgekühlt und in den Schlackenbunker ausgetragen.

Der Wärmeinhalt der ca. 1273 K heißen Rauchgase wird zur Strom- oder zur Fernwärmeerzeugung genutzt [27]. Dabei kühlen die Rauchgase auf eine Temperatur von 523-573 K ab. Um die Emissionswerte der TA Luft [29] einzuhalten, werden die Rauchgase gereinigt. Über den Kamin werden sie dann an die Umgebung abgegeben.

### 3.2. Elektrofilterstäube aus Müllverbrennungsanlagen

Der Brennstoff Müll besteht durchschnittlich aus 35 % Brennbarem, 30 % Asche und 35 % Wasser [30]. Bei der Verbrennung entstehen pro 1000 kg Müll 6000 m<sup>3</sup> Rauchgase, die mit 25-30 kg (bzw. 2-5 g/m<sup>3</sup>) staubförmigen Inhaltstoffen beladen sind [3,27]. Mittels Elektrofilter, die Abscheidegrade von über 99 % besitzen, kann der Emissionsgrenzwert von 100 mg Staub/m<sup>3</sup> (TA Luft von 1983 [29]) eingehalten und teilweise sogar unterschritten werden [27]. Nachfolgend wird die Funktionsweise eines Elektrofilters kurz beschrieben.

Abb. 2: Grundform eines Elektrofilters [31]



- 1 Hochspannungserzeuger      2 Isolator      3 Sprühdraht  
4 Rohrelektrode      5 Staubsammelbunker

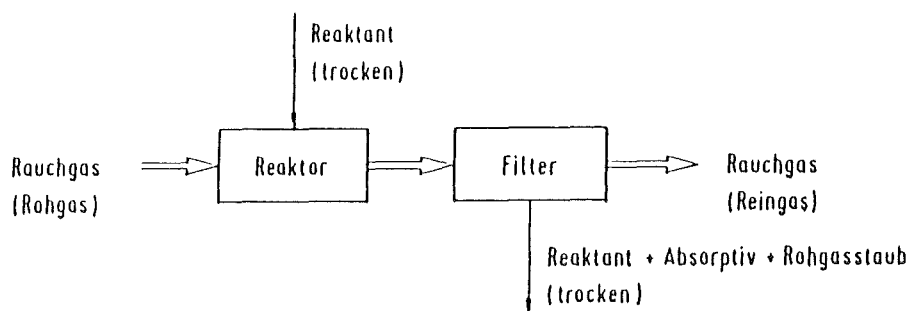
Mit einer vom Hochspannungserzeuger produzierten Gleichspannung von 10-80 kV werden durch Entladungen am Sprühdraht im Rauchgasstrom Ionen erzeugt, die sich an Feststoffteilchen anlagern. Diese aufgeladenen Staubteilchen werden an der Rohr- bzw. Niederschlagslektrode abgeschieden. Durch Abklopfen werden die Stäube in den Staubbunker eingebracht.

Die chemischen Analysen solcher Stäube zeigen, daß sie hauptsächlich aus Silikaten, Oxiden, Sulfaten und Chloriden bestehen [32,33,34]. Weitere Hauptbestandteile sind die Alkali- und Erdalkalimetalle, die zum größten Teil aus Holz, Papier und Glas stammen. Die überwiegenden Schwermetalllieferanten im Rohmüll sind Kunststoffe und metallische Teile [30].

In Altanlagen, die ohne Rauchgaswäsche betrieben werden, sind die Elektrofilter hinter den Kesselzügen angeordnet. Um die Auflagen der TA Luft für gasförmige Schadstoffe wie HCl, HF und SO<sub>2</sub> einhalten zu können, werden sie - oder sind sie bereits - mit zusätzlichen Rauchgaswäschern nachgerüstet. Bei dem Bau von Neuanlagen beinhaltet die Rauchgasreinigung von vornherein eine Entstaubung und eine Rauchgaswäsche. Nach dem heutigen Stand der Technik können die folgenden drei Verfahren angewandt werden [2,35,36,37]:

1. Trockenes Verfahren

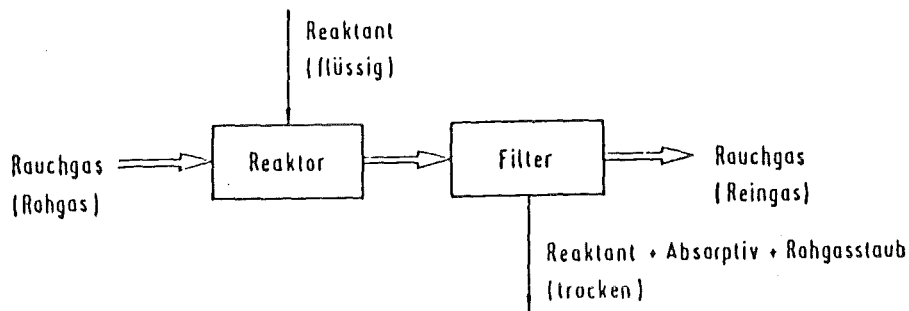
Abb. 3: Schema der trockenen Rauchgasreinigung



Der trockene Reaktant (z.B. CaO, Ca(OH)<sub>2</sub>) wird im Reaktor in den Rauchgasstrom eingeblasen. Die alkalischen Additive binden die sauren Schadgase. Mittels Elektrofilter oder Gewebefilter werden die Feststoffe (Rohgasstaub + Produkte aus der Rauchgaswäsche) aus dem Rauchgasstrom abgeschieden. Elektrofilterstäube aus Anlagen mit einer trockenen Rauchgaswäsche wurden in dieser Arbeit nicht untersucht.

## 2. Quasi-trockenes Verfahren

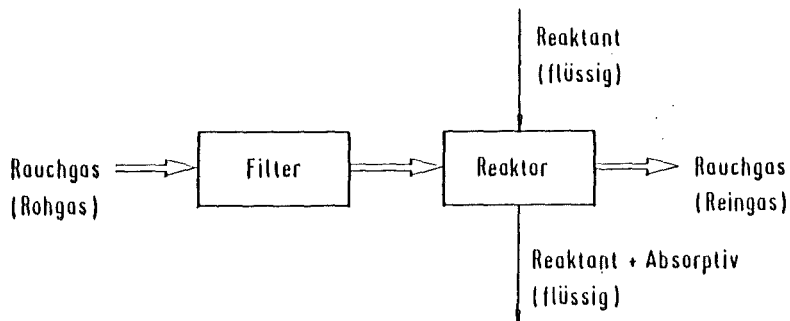
Abb. 4: Schema der quasi-trockenen Rauchgasreinigung



Im Unterschied zur Trockenabsorption wird hier der Reaktant  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  als wäßrige Suspension in den Reaktor eingedüst. Das Wasser verdampft im heißen Reaktionsgemisch. Auch hier werden wie beim Trockenabsorptionsverfahren die trockenen Produkte mit dem Rohgasstaub mittels nachgeschaltetem Filter aus dem Rauchgasstrom abgeschieden. Ein Elektrofilterstaub aus der MVA Düsseldorf, in der dieses Verfahren angewandt wird [6,38], wird in dieser Arbeit untersucht.

## 3. Nasses Verfahren

Abb. 5: Schema der nassen Rauchgasreinigung





Hier wird die Waschflüssigkeit mit dem Rohgas in innigen Kontakt gebracht. Dabei gehen die Schadgase in die flüssige Phase über. Die auf ca. 338 K abgekühlten und gereinigte Rauchgase werden, bevor sie über den Kamin an die Atmosphäre abgegeben werden, wieder aufgeheizt. Diese Rauchgasreinigung wird in der MVA Bamberg eingesetzt [39,40].

Das nasse Verfahren ist in der Regel den Elektrofiltern nachgeschaltet und hat somit keinen Einfluß auf die Zusammensetzung der Elektrofilterstäube.

Bei diesem Verfahren wird die Schadstoffproblematik von den festen Abfallstoffen (Filterstäube) ins Abwasser verlegt.

Zusammenfassend gilt für die hier angeführten Verfahren, daß durch das zusätzliche Einbringen der festen Produkte aus der trockenen und quasi-trockenen Rauchgaswäsche in den Rohgasstaub sich die Elementzusammensetzung der Elektrofilterstäube verändert. So werden nur bei der vorgeschaltete Rauchgasreinigung die Konzentrationen der Schwermetalle aufgrund des Verdünnungseffekts durch CaO bzw.  $\text{Ca(OH)}_2$  in diesen Stäuben kleiner. Allerdings erhöht sich der Anteil der wasserlöslichen Salze, was zu einer erhöhten Salzfracht im Beponiesickerwasser führt. Inwieweit eine der Entstaubung vorgeschaltete Rauchgaswäsche die Phasenzusammensetzung der Stäube beeinflusst, ist bisher nicht untersucht.

#### 4. EXPERIMENTELLES

##### 4.1. Reagenzien

Die in dieser Arbeit benötigten Reagenzien wurden über die Firmen Merck und Fluka bezogen. Bis auf die Säuren, die supra pur waren, waren alle anderen Chemikalien von p. a. Qualität. In den Fällen, in denen Lösungen und Verdünnungen herzustellen waren wurde bidestilliertes Wasser aus einer Millipore Anlage (Leitfähigkeit: 0,06  $\mu$ S) verwendet. Die zur Kalibrierung eingesetzten 1000 ppm Standardlösungen stammten von Baker Instra Analyzed. Für die Kohlenstoffanalyse wurde zur Kalibrierung ein fester Kohlenstoffstandard, dessen C-Gehalt von der Bundesanstalt für Materialforschung in Berlin-Dahlem mit 0,0393 Gew.-% angegeben wird, eingesetzt. Die Gase mit einer Reinheit von mindestens 99,99 % und die Prüfgasmischungen HCl/N<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (mit Zertifikat) wurden von Messer Griesheim bezogen.

##### 4.2. Probenentnahme

Die Elektrofilterstäube der Müllverbrennungsanlagen Bamberg, Düsseldorf und Göppingen wurden vom Laboratorium für Isotopentechnik, das die Probenentnahme vor Ort durchgeführt hat, zur Verfügung gestellt. Während die Stäube aus den Anlagen Düsseldorf und Göppingen nicht aufbereitet waren, war der Elektrofilterstaub der MVA Bamberg bereits gemahlen.

In dieser Arbeit erfolgte dann die Entnahme repräsentativer Teilmengen nach den Vorschriften der Probenteilung [41]. Hierzu wurde die Probe auf einer ebenen Unterlage zu einem Haufen aufgeschüttet und durch mehrmaliges Umschaufeln gut durchmischt. Das Probengut wurde flach zu einem Kreis ausgebreitet und symmetrisch geviertelt. Anschließend wurden zwei gegenüberliegende Teile aus der Probe entfernt. Diese gesamte Prozedur wurde bis zum Erhalt der vorgesehenen Probenmenge mehrmals wiederholt.

#### 4.3. Behandlung der Elektrofilterstäube

##### 4.3.1. Löslichkeitsuntersuchungen mit Wasser und Mineralsäuren

Die Durchführung der Löslichkeitsuntersuchungen dienten dazu, die in polaren Lösungsmitteln löslichen Salze, insbesondere die Schwermetallsalze von der in dieser Matrix (Ausnahme: HF) unlöslichen silikatischen Komponente abzutrennen, zu quantifizieren und zu charakterisieren. Hierbei sollte vor allem geklärt werden, wie groß der Anteil an wasserlöslichen und säurelöslichen Schwermetallen bezüglich des Gesamtgehalts im Elektrofilterstaub ist, das bedeutet, welche Schwermetalle in der silikatischen Matrix eingebaut sind. Alle Löslichkeitsexperimente wurden in Batchversuchen durchgeführt. Die Probenentnahme wurde nach dem bereits in Kap. 4.2. beschriebenen Verfahren vorgenommen. Zuerst wurden zur Abtrennung und Quantifizierung der in Wasser leichtlöslichen Chloride, Sulfate und Oxide bzw. Hydroxide die Elektrofilterstäube mit Wasser ausgelaugt. Anhand der Ergebnisse aus Vorversuchen wurden die Auslaugparameter Zeit, Lösungsmittelvolumen pro Gramm Probeneinwaage für die Durchführung der wäßrigen Auslaugung festgelegt.

Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Auslauguntersuchungen wurden drei parallele Auslaugungen des Elektrofilterstaubs durchgeführt.

Vorschrift zur Durchführung der wäßrigen Auslaugung:

Von dem Elektrofilterstaub wurde 1 g in einen 250 ml Quarzrundkolben eingewogen. Nach dem Einpipettieren von 100 ml bidest. Wasser wurde das Wasser/Feststoffgemisch 1 h mit Hilfe eines IKA-Rüttlers der Firma Janke und Kunkel AG geschüttelt. Die Lösung wurde über einen Glasfiltertiegel vom Feststoff abgetrennt und bis zur Analyse in PE-Flaschen aufbewahrt. Bei einer Temperatur von 373 K wurden die Auslaugungsrückstände bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die anhand von Differenzwägungen erhaltenen Gewichtsverluste sind im Anhang 8,

Tabelle 27 angegeben. In den Auslauglösungen wurde der pH gemessen. Die pH-Werte sind im Anhang 8, Tab. 18 aufgeführt. Die Analysenergebnisse der Auslauglösungen (drei je Probe), die mit Hilfe der in Kap. 4.4. angegebenen Verfahren erhalten wurden, sind im Anhang 8, Tab. 20 wiedergegeben.

Die Behandlung der Elektrofilterstäube mit Mineralsäuren wurde durchgeführt, um außer den wasserlöslichen Salzen auch die säurelöslichen Oxide von der Glasmatrix zu separieren und zu quantifizieren.

Vorschrift zur Auslaugung mit Säuren:

Es wurden 0,5 g des Elektrofilterstaubes in einen 100 ml Quarzrundkolben eingewogen. Dann wurden entweder 30 ml 10 M HCl oder 30 ml 14 M HNO<sub>3</sub> dazugegeben. Die Feststoff/Säuremischung wurde 1 h unter Rückfluß gekocht. Anschließend wurde die Lösung über einen Glasfiltertiegel abfiltriert. Der Rückstand wurde bei 373 K bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. In Tab. 27, Anhang 8, sind die durch Differenzwägung ermittelten Gewichtsverluste, die Mittelwerte aus jeweils drei parallel durchgeführten Auslaugungen darstellen, aufgeführt. Die Analysenergebnisse (Mittelwerte) der drei Säurelösungen und der Säurerückstände, die mit den in Kap. 4.4. aufgeführten Techniken erhalten wurden, sind in den Tabellen 21 bis 23 im Anhang 8 wiedergegeben.

#### 4.3.2. Thermische Behandlung der Elektrofilterstäube

Neben der Durchführung von Löslichkeitsexperimenten, die eventuell Rückschlüsse auf die ursprünglich vorliegende Spezies zulassen, ist es auch möglich, über die Bestimmung der thermisch mobilisierbaren

Elemente und Vergleich mit Dampfdruckkurven der zur Diskussion stehenden Spezies die ursprünglichen Verbindungen zu ermitteln.

Um die thermische Veränderung der Probe über einen Temperaturbereich von 293 K bis 1300 K zu bestimmen, wurden zuerst TG/DTA\*-Diagramme mit einer Thermowaage der Firma Netsch (Thermoelement Pt/Rh 10 %) der Elektrofilterstäube aufgenommen. Diese Technik wurde in dieser Arbeit eingesetzt, da hierbei neben physikalischen Umwandlungen (z.B. Schmelzpunkt, Siedepunkt) auch chemische Prozesse (z.B. Dehydratisierung, thermische Zersetzung) verfolgt werden können.

\* TG/DTA: Thermogravimetrie/Differentialthermoanalyse [42]

Durchführung der TG/DTA-Messung:

In die Keramiktiegel wurden 100 mg Substanz eingewogen. Das Probengefäß wurde dann auf einem Waagebalken plaziert. Als Referenzmaterial wurde hochgeglühtes Aluminiumoxid verwendet. Mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 5 K bzw. 10 K pro Minute wurde der Ofen ausgehend von Raumtemperatur bis 1300 K aufgeheizt. Während der Analyse wurde mit Edelgas gespült. Anhand des Schreiber ausdrucks konnten physikalische oder chemische Umwandlungen und der Gewichtsverlauf in Abhängigkeit von der Temperatur ermittelt werden.

Anhand der TG/DTA-Diagramme wurden die Gewichtsveränderungen der Proben in Abhängigkeit von der Temperatur quantifiziert. Die Ergebnisse sind in der Tab. 10, Kap. 6.1.7. aufgeführt. Wegen der komplexen Matrix ist außer der Bestimmung des Wassergehalts in der Probe eine weitere Zuordnung und Quantifizierung der verdampften Elemente bzw. Spezies nicht möglich. Deshalb wurden die Elektrofilterstäube zusätzlich nach einer thermischen Behandlung (Glühen) analysiert.

Durchführung der thermischen Behandlung (Glühen):

Es wurden 2,5 g der Substanz (Probenentnahme s. Kap. 4.2.) in einen Porzellantiegel eingewogen und in einem Muffelofen (Hersteller: Simon Müller) bei 1300 K bis zur Gewichtskonstanz geglüht. Die Zusammensetzung der Glührückstände wurden mit den in Kap. 4.4. beschriebenen Analysentechniken quantifiziert. Die Analysendaten sind in der Tabelle 24 im Anhang 8 aufgeführt.

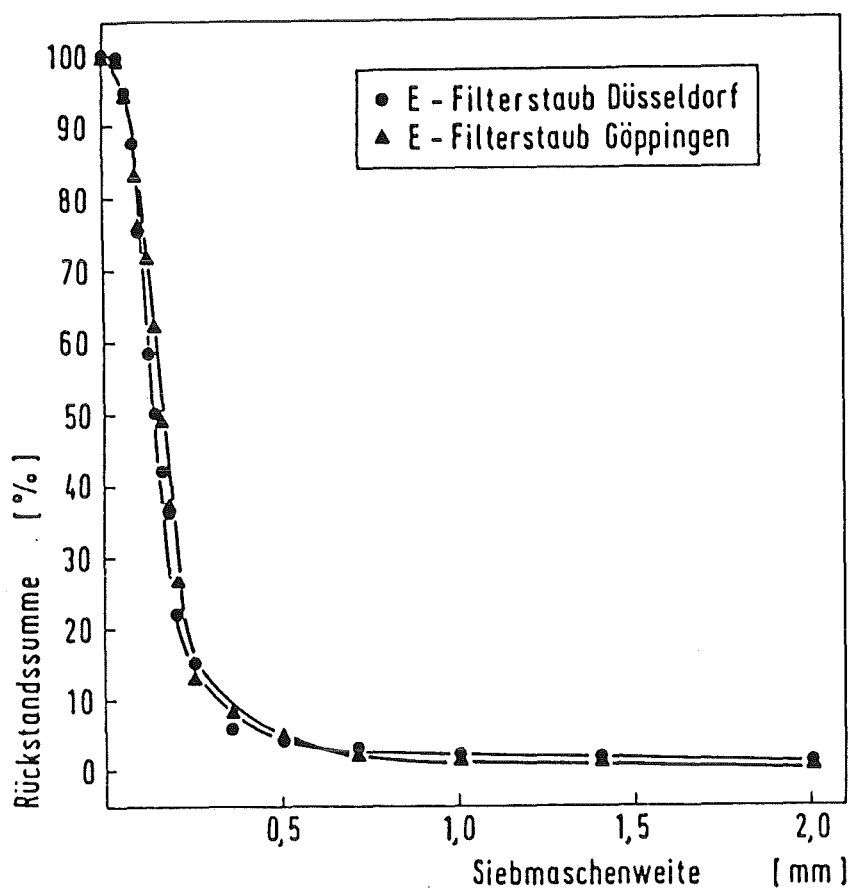
#### 4.3.3. Auftrennung in Kornklassen durch Siebung

Da für die in Kap. 4.3.4. beschriebene, magnetische Trennung der Stäube die Teilchen eine einheitliche Korngröße besitzen sollten, wurde eine Trockensiebung durchgeführt. Hierzu wurden Normprüfsiebe der Firma Fritsch mit Maschenweiten nach DIN 4188 von 0,032 bis 2,000 mm und eine Siebmaschine des Typs Analysette 3 desselben Herstellers eingesetzt.

Durchführung der Siebung:

Auf das oberste bzw. größte Sieb wurden ca. 200 g der Probe gegeben. Der Siebsatz wurde zusammen mit Deckel und Pfanne in die Maschine eingespannt und 2 h gesiebt. Anschließend wurde der Rückstand auf den einzelnen Sieben ausgewogen und in Rollrandgläser eingefüllt. Die durch Wägung erhaltenen Rückstandssummenkurve ist in der nachfolgenden Abb. 6 aufgetragen.

Abb. 6: Rückstandssummenkurve der Elektrofilterstäube



Da der Elektrofilterstaub der MVA Bamberg bereits zerkleinert erhalten wurde, konnte keine Siebklassierung durchgeführt werden.

Für die Auftrennung der Stäube in Kornklassen  $< 0,050$  mm ist die Trockensiebung nicht mehr geeignet. Da es ein Teil der Aufgabenstellung war, eine Anreicherung der Schwermetalle (siehe S. 4) durch Separation einer möglichst kleinen Kornfraktion des Elektrofilterstaubs zu erreichen, wurde eine Naßsiebung durchgeführt.

Hierbei wurde nur der Elektrofilterstaub der MVA Göppingen verwendet.

Die Präzisionssiebe der Firma Veco mit Siebmaschenweiten von 0,0515 und 0,0104 mm sowie eine Siebmaschine wurden freundlicherweise vom Institut für mechanische Verfahrenstechnik (UNI Karlsruhe) zur Verfügung gestellt.

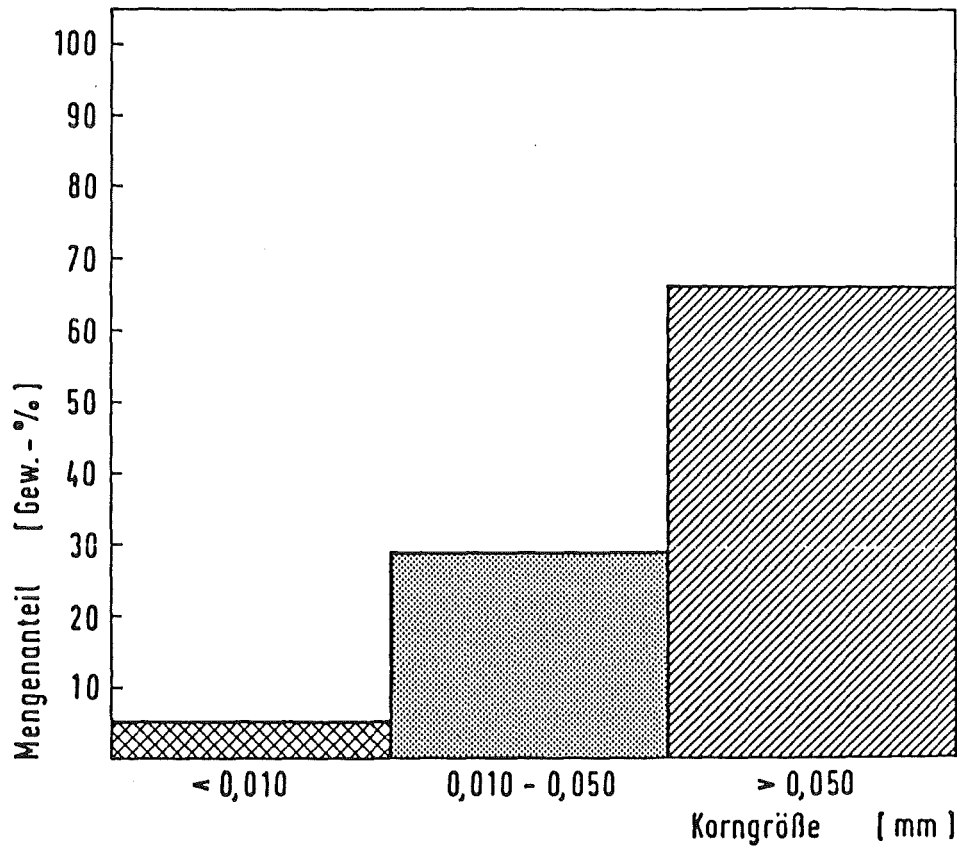
Als Dispergierungsmittel wurde n-Hexan eingesetzt, da in Vorversuchen festgestellt wurde, daß sich in diesem Medium keine Schwermetalle lösen.

#### Durchführung der Naßsiegung:

Es wurden ca. 100 mg des originalen Elektrofilterstaubs in n-Hexan aufgeschlämmt und 2 Minuten im Ultraschallbad dispergiert. Dann wurde die Trübe auf das vibrierende Sieb (Maschenweite 0,0515 mm) gegeben. Die Staubteilchen, die eine Korngröße  $< 0,051$  mm haben, wurden als Suspension aufgefangen und auf ein vibrierendes Sieb mit einer kleineren Maschenweite (0,0104 mm) gegeben. Die Rückstände auf den Sieben wurden in eine Schale gespült, getrocknet und ausgewogen. Die Partikelchen mit einer Korngröße  $< 0,0104$  mm, die zum Schluß in n-Hexan suspendiert waren, wurden abzentrifugiert (3000 Umdrehungen/Minute, 30 Minuten), getrocknet und gewogen. Die Siebung wurde mehrmals mit dem Staub durchgeführt. In Abb. 7 sind die Mengenanteile der drei durch Naßsiegung erhaltenen Kornfraktionen dargestellt.



Abb. 7: Mengenanteile der Siebfractionen des Elektrofilterstaubs  
Göppingen



#### 4.3.4. Abtrennung der magnetischen Phase mit einem Handmagneten

Da sowohl Eisen als auch Blei zum Teil als metallische Komponenten im Brenngut Müll vorliegen und eventuell während der Verbrennung Legierungen bilden können, sollte eine mögliche Einbindung des Bleis in magnetisch abtrennbare eisenhaltige Flugstaubteilchen untersucht werden. Hierzu wurden, wie es bei der mineralogischen Aufbereitung von Gesteinen üblich ist, die magnetischen Teilchen mit einem Handmagneten abgetrennt [43]. Der dazu eingesetzte Taschenmagnetscheider nach Dr. A.

Wilke (Hersteller: Conrad Clausthal) ermöglicht es, den Abstand des Magneten zur Probe konstant zu halten.

Wie bereits in Kap. 4.3.3. erwähnt wurde, sollte zur Separation der magnetischen Teilchen das Probenmaterial eine möglichst einheitliche Korngröße besitzen, was durch die Trockensiebung erreicht wurde. Die magnetische Trennung wurde mit drei Siebfractionen (grob, mittel und fein) der Elektrofilterstäube Düsseldorf und Göppingen durchgeführt. Zum Vergleich wurden auch die magnetischen Teilchen aus den ungesiebten (d.h. keine einheitliche Korngröße) Stäuben mit dem Handmagneten separiert. Der Elektrofilterstaub der MVA Bamberg wurde nicht herangezogen, da durch die vorangegangene Mahlung (siehe Kap. 4.2.) die Teilchengröße für die Trennung zu klein war.

#### Durchführung:

Um die an den magnetischen Teilchen haftenden Salze zu entfernen, wurden die Staubproben vor der Auftrennung mit Wasser ausgelaugt (Durchführung s. Kap. 4.3.1.). Dann wurde das Probenmaterial als eine dünne Schicht auf eine glatte Unterlage gestreut. Zuerst wurden bei einem Abstand des Handmagneten zur Probe von 5 mm die stark magnetischen Teilchen abgetrennt. Dabei wurde mit dem Handmagneten mehrmals die gesamte Fläche überfahren. Daran anschließend wurden durch direkten Kontakt des Magneten mit dem Feststoff die weich magnetischen Teilchen abgetrennt.

Die mit dem Handmagneten separierten Mengen (Summe der stark magnetischen und weich magnetischen Fraktionen) aus den Siebfractionen lagen im Falle des Elektrofilterstaubs der MVA Göppingen zwischen 25 und 35 Gewichtsprozent, im Falle des Elektrofilterstaubs der MVA Düsseldorf zwischen 10 und 20 Gewichtsprozent, wobei keine Abhängigkeit von der Korngröße beobachtet wurde. Um nun die prozentuale Elementaufteilung zwischen den magnetischen Fraktionen und nicht magnetischen Restproben zu bestimmen, wurden sie mit den in Kap. 4.4.2. aufgeführten Techniken analysiert. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 28 und 29 im Anhang 8 wiedergegeben.

Die stark magnetische Fraktion (mittlere Korngröße) des Elektrofilterstaubes aus der MVA Göppingen wurde röntgenographisch (s. Kap. 4.4.4.1.) und mit dem Rasterelektronenmikroskop (siehe Kap.4.4.5.) untersucht.

#### 4.4. Analytik

Ein Schwerpunkt dieser Arbeit lag bei der Charakterisierung bzw. Quantifizierung der Teilprodukte die bei unterschiedlichen Behandlungstechniken der Elektrofilterstäube anfielen. Die dafür eingesetzten Arbeitstechniken sollen nachfolgend kurz skizziert werden.

##### 4.4.1. Probenvorbereitung zur Analyse

Da eine Aussage über die Gesamtheit des Untersuchungsmaterials nur möglich ist, wenn bei der Teilung des Probenmaterials eine repräsentative Stichprobe gezogen wird, erfolgte die Probenentnahme nach der in dem Kap. 4.2. beschriebenen Probenteilung. Die zur Charakterisierung bereitgestellte Teilmenge ist dann durch Mahlen für die Analyse vorbereitet worden, wobei die jeweils gewählten Aufschlußverfahren den nachfolgenden Analysentechniken angepaßt worden sind.

##### 4.4.2. Analysentechniken für die Kationenbestimmung

Zur Analyse der Kationen sind hauptsächlich die Atomabsorptionsspektrometrie bzw. Emissionsspektrometrie mit der ICP-Anregung ( Inductive Coupled Plasma) und die Invers Voltammetrie eingesetzt worden.

Als Aufschlußtechnik für diese Analysenverfahren ist der HF/HNO<sub>3</sub> Druckaufschluß gewählt worden [44].

Durchführung der Aufschlußtechnik:

Von der nach 4.4.1. vorbereiteten Probe wurden 100 mg in ein Teflongefäß eingewogen. Dann wurden 5 ml konz. Salpetersäure und 1 ml konz. Flußsäure zugesetzt. Nach dem Einbringen des Tefloneinsatzes in eine PARR-Aufschlußbombe wurde der Feststoff bei einer Temperatur von 463 K und einer Aufschlußzeit von 20 h quantitativ aufgelöst. Zur Komplexierung der überschüssigen Flußsäure wurden zur abgekühlten Aufschlußlösung 10 ml gesättigte Borsäurelösung pipettiert. Das Ganze wurde noch einmal für drei Stunden auf 433 K erhitzt. Die Lösung wurde anschließend in einen 50 ml Quarzmeßkolben überführt, mit bidestilliertem Wasser auf < 50 ml verdünnt und über Nacht bei 363 K konditioniert. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Lösung mit bidestilliertem Wasser auf 50 ml normiert und bis zur Analyse in PE-Flaschen aufbewahrt.

#### 4.4.2.1. Atomabsorptionsspektrometrie [45-47]

Die Atomabsorptionsspektrometrie gehört zu den ältesten spektrometrischen Analysenverfahren. Mit der Einführung der Graphitrohrtechnik hat man eine Arbeitsmethode zur Verfügung, die mit 10 µl bis 20 µl Probelösung auskommt und die zudem noch eine hohe Nachweisempfindlichkeit aufweist (ng/ml-Bereich).

Im Zusammenhang mit dieser Arbeit sind in den verschiedenen wäßrigen Lösungen die Elemente Na, K, Ni, Cr, Mn und Sn mit diesem Analysenverfahren bestimmt worden. Hierzu standen ein AAS-

Flammenspektrometer Model 533 der Firma Instrumentation Laboratory und ein Atomic Absorption Spectrophotometer Model 5000 von Perkin Elmer zur Verfügung.

Prinzip der Methode:

Um Absorption messen zu können, sollte das zu analysierende Element möglichst vollständig in atomaren Dampf überführt werden.

Freie Atome vermögen Strahlung der gleichen Wellenlänge zu absorbieren, die sie auch zu emittieren vermögen. Bei der Absorption werden Elektronen der äußeren Elektronenhülle der absorbierenden Atome auf höhere Energieniveaus angehoben. Das bedeutet, eine entsprechende anregende Strahlung tritt als enges Parallelstrahlenbündel durch das absorbierende Medium hindurch, dadurch ergibt sich eine Schwächung des einfallenden Lichtstrahls deren Ausmaß von der Anzahl der absorbierenden Atome im Lichtweg abhängt. Nach dem Lambert Beerschen Gesetz ist:

$$I = I_0 e^{-\epsilon dc}$$

I : Intensität der durchgegangenen Strahlung

$I_0$  : Intensität der ursprünglichen Strahlung

$\epsilon$  : molarer Absorptionskoeffizient

d : Länge der durchstrahlten Schicht

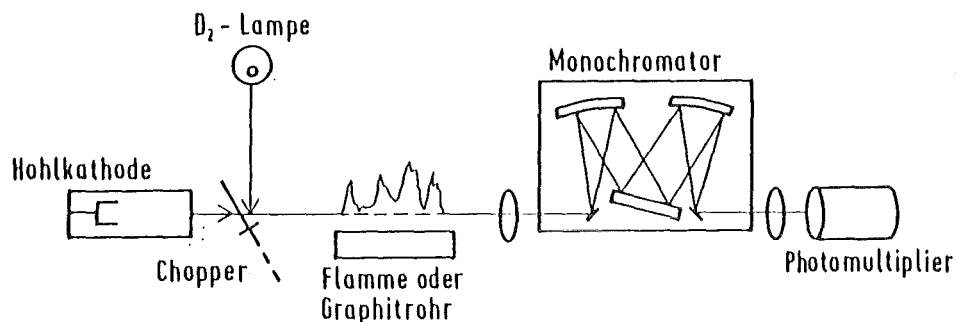
c : Konzentration der absorbierenden Atome

Dieser Effekt ist die Grundlage der Anwendung der Atomabsorption.

Die Konzentrationsbestimmungen erfolgen über Kalibrierfunktionen.

Die nachfolgende Abbildung 8 zeigt den schematischen Aufbau eines einfachen Atomabsorptionsspektrometers.

Abb. 8: Prinzipieller Aufbau eines Atomabsorptionsspektrometers



Durchführung der Bestimmungen:

Zur Bestimmung der Alkali-elemente Na und K wurde die Flammen-Atomabsorptionsspektrometrie eingesetzt. Die Flammen-Atomabsorptionsspektrometrie ist zwar unempfindlicher als der Nachweis über die Flammenemission, die die häufigste Bestimmungsmethode für diese Elemente ist, sie hat aber den Vorteil, gegenüber Matrixeffekten weniger anfällig zu sein. Die Arbeitsbedingungen sind dem "Procedure Manual" des Geräteherstellers entnommen worden. Zur Erstellung der Kalibrierfunktion sind Standardproben für den optimalen Konzentrationsbereich zwischen 0,05 und 1,0 µg/ml aus käuflichen Standardpräparaten hergestellt worden. Um die Ionisation der Analyselemente zu unterdrücken, wurden die Standardlösungen mit  $2 \cdot 10^{-3}$  M Cäsiumchloridlösung verdünnt. Auch die Analysenproben sind durch schrittweises Verdünnen mit derselben Cäsiumchloridlösung in den entsprechenden Konzentrationsbereich gebracht worden. Von jeder Materialprobe sind drei Analysenlösungen hergestellt und gemessen worden. Jede 5. Messung war eine Standardprobe. Auf diese Weise wurde die Kalibrierfunktion ständig überprüft. Die statistische Auswertung erfolgte nach den in Kap. 5 angegebenen Gleichungen.

Analysenkurzbericht:

Analysen- element	benutzte Elementlinie  [nm]	Korrelations- koeffizient	ermittelte Nachweisgrenze  [µg/ml]	relative Standardab- weichung  [ % ]
Na	589,0	0,9998	4	4
K	766,5	0,9996	4	10

Mit dieser Technik wurden die Alkaligehalte in den originalen Elektrofilterstäuben, in den Glührückständen sowie in den Säurelösungen und säureunlöslichen Rückstände (siehe Tabellen 3 und 21 bis 24, S. 67 u. S.123-126) bestimmt.

Die Spurenelemente Cr, Cu, Mn, Ni und Sn sind mit der Graphitrohrofen-technik atomisiert und ebenfalls mit Hilfe der Atomabsorptionsspektrometrie analysiert worden. Das dafür notwendige Temperaturprogramm zur optimalen Atomisierung der Analysenproben ist auch hier den verfügbaren Arbeitsparametern des Spektrometerherstellers entnommen worden. Die benötigte Probenmenge betrug 20 µl. Zur Erstellung der Bezugfunktion sind hier die verfügbaren Standards mit 1 M HNO<sub>3</sub> in den optimalen Konzentrationsbereich verdünnt worden.

Analysenkurzbericht:

Analysen- element	benutzte Element- linie [nm]	optim. Konzen- trations- bereich [µg/ml]	Korrelations- koeffizient	ermittelte Nachweis- grenze [µg/ml]	relative Standard- abweichung [ % ]
Cr	357,8	0,05-0,5	0,9999	0,005	5
Cu	324,8	0,05-0,25	0,9999	0,002	5
Mn	279,5	0,05-0,25	0,9990	0,02	5
Ni	232,0	0,05-0,25	0,9996	0,002	5
Sn	224,6	0,05-0,5	0,9999	0,01	5

Diese Elemente wurden sowohl in den auf S. 28 aufgeführten Proben, als auch in den magnetischen und nicht magnetischen Fraktionen analysiert (siehe Tabellen 3, S. 67, 21 bis 24, 28 und 29, Anhang 8).

#### 4.4.2.2. Emissionsspektrometrie mit ICP-Anregung [48,49]

Die Emissionsspektrometrie mit ICP-Anregung hat in der Analytik zunehmend an Bedeutung gewonnen nicht zuletzt durch den hohen dynamischen Konzentrationsbereich, der mit einer einzigen Bestimmung umfaßt werden kann. Dazu kommt für die meisten Elemente eine gute Nachweisempfindlichkeit, die für flüssige Proben im Bereich von 10 ng/ml bis  $10^{-3}$  ng/ml liegt. Außerdem gehört diese Arbeitsmethode zu den Multielementtechniken d.h. man kann mit einer einzigen Anregung bis zu 48 Elemente bestimmen, vorausgesetzt man verfügt über ein entsprechendes Multikanalspektrometer.



In dieser Arbeit wurden mit diesem Analysenverfahren folgende Elemente bestimmt: Fe, Al, Ti, Ca und Mg.

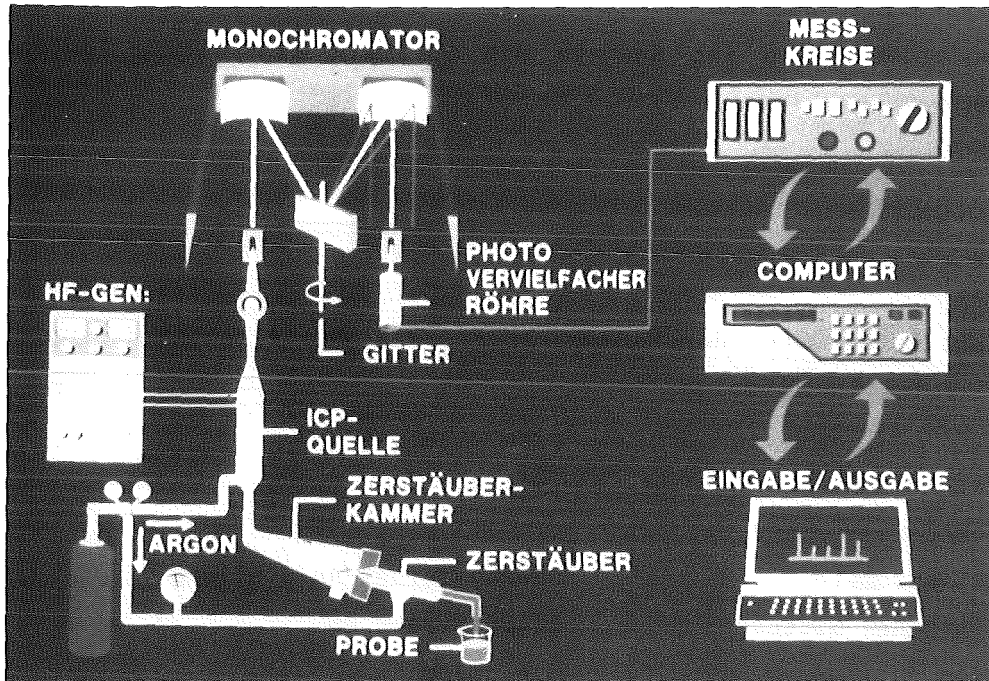
In der Emissionsspektrometrie wird die Messung optischer Emissionsspektren von Atomen zur Analyse ausgenutzt. Durch thermische oder elektrische Anregung wird Energie auf die äußeren Elektronen der Atome übertragen, die sich im Gaszustand befinden. Bei der Wiederauffüllung der durch Energieaufnahme freigewordene Plätze wird die gewonnene Energie als monochromatische elektromagnetische Strahlung wieder abgegeben. Da die Anzahl der Energieniveaus in den äußeren Elektronenschalen relativ groß ist, sind zahlreiche Übergänge zwischen diesen möglich, d.h. das optische Spektrum eines Elements ist komplex.

Jedes Element besitzt ein charakteristisches Linienspektrum. Die Intensität einer ausgewählten Analysenlinie ist ein Maß für die Konzentration des entsprechenden Elementes.

Das Funktionsprinzip der eingesetzten Plasmaanregung läßt sich wie folgt beschreiben:

Argon wird durch ein strömungsspezifisches Quarzrohrsystem geleitet, an dessen Ende eine HF-Spannung anliegt. Nach kurzzeitiger Zündung und Ionisation des Gases entsteht ein homogenes Plasma, das eine hohe thermische Intensität besitzt. Über ein Trägergas werden feinst zerstäubte Lösungspartikel in den heißen Plasmakern geleitet. Dort werden sie während ihrer Verweilzeit atomisiert bzw. hauptsächlich ionisiert. Die der Anregung folgende Elementemission wird mit einem entsprechenden Spektrometer (siehe Abb. 9) gemessen.

Abb. 9: Aufbau eines Emissionsspektrometers mit ICP-Anregung



Wie alle atomspektrometrischen Analysenverfahren ist die Emissionsspektrometrie eine relative Methode, d.h. zur Konzentrationsbestimmung müssen Bezugskurven mit Standardproben erstellt werden. Als Meßsignal wird wie weiter oben erwähnt die Intensität der Analysenlinie ausgewertet.

Durchführung der Messung:

Nachdem das Probenmaterial je nach Vorbehandlung in wäßrigen Lösungen vorliegt, ist eine spezielle Behandlung nicht erforderlich. Lediglich die Standardproben waren für den infrage kommenden

Konzentrationsbereich zu erstellen. Da die Versuchsapparatur der Temperaturschwankung des Labors ausgesetzt war, mußte das Auswandern der Analysenlinie aus dem Meßspalt rechtzeitig erkannt werden. Anhand von Standardmessungen ist deshalb die optimale Einstellung laufend überprüft worden.

Die wichtigsten Daten der Meßapparatur sowie der Arbeitsbedingungen sind nachfolgend aufgezeigt.

Monochromator:

Sequenzspektrometer	Czerny-Turner-Aufstellung
holographisches Gitter	2.400 Strich/mm
Dispersion	0.6 nm/mm
Auflösung	ca. 50.000

Anregung:

HF-Generator	Generatorleistung 0.5 - 4 KW
gewählte Arbeitsleistung	1.4 KW
Arbeitsfrequenz	27.12 MHz
Zerstäubersystem	Babbington
Probentransport	peristaltische Pumpe
Plasmagas	Argon 20 l/min
Plasmabrenner	Quarzrohrsystem nach Greenfield
analytische Beobachtungszone	16 mm über Cu-Spule
Integrationszeit	10 s

Analysenkurzbericht:

Analysen- element	benutzte Element- linie [nm]	kalibrierter Konz.- Bereich [µg/ml]	Korrelations- koeffizient	ermittelte Nachweis- grenze [µg/ml]	relative Standard- abweichung [%]
Al	396.1	4-20	0.9998	0.02	8
Ca	392.8	1-50	0.9996	0.03	15
Fe	260.0	4-20	0.9998	0.1	12
Mg	279.6	5-20	0.9998	0.02	10
Ti	334.9	2-10	0.9998	-	5

Diese Elemente wurden sowohl in den originalen Elektrofilterstäuben als auch in den Siebfraktionen sowie in den Glührückständen, Säurelösungen, säureunlöslichen Rückstände und in den magnetischen bzw. nicht magnetischen Fraktionen analysiert (siehe Tabelle 3, S. 67, 21 bis 26, 28 und 29, Anhang 8).

4.4.2.3. Invers Voltammetrie [50,51]

Mit Hilfe der extrem empfindlichen inversvoltammetrischen Analysenmethode können geringe Konzentrationen gerade der Schwermetallionen  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ , die hier von besonderem Interesse waren, gut nebeneinander bestimmt werden. Dies kam auch der Untersuchung der wäßrigen Auslauglösungen zugute, worin z.B. noch 0.5 ppb Blei einwandfrei erfaßt werden konnten.

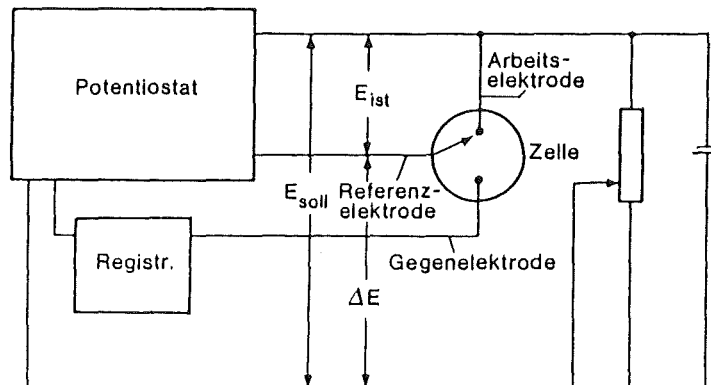
Prinzip der Methode:

An einer in die Probenlösung eintauchenden stationären Quecksilberelektrode, bei welcher ein Quecksilbertropfen am Auslaufende einer Glaskapillare hängt, werden durch Anlegen einer negativen Spannung Ionen des zu bestimmenden Metalls unter Amalgambildung reduziert und dadurch im Quecksilbertropfen angereichert. Während der i.a. hierzu benötigten kurzen Zeit (ca. 2 Min.) wird die Lösung zur Verstärkung des Abscheideeffektes gerührt. Nach beendeter Voranreicherung des Analyten erfolgt unter Umkehrung ("invers") der angelegten Elektrodenspannung seine Reoxidation zu dem in die Lösung wieder zurückkehrenden Ion, wobei durch den damit verbundenen Stromfluß das konzentrationsabhängige Analysensignal entsteht.

Die gesuchten Elementgehalte wurden aus den Meßdaten mit Hilfe der Standardadditionsmethode ermittelt. Unter Meßdaten werden hier die registrierten Stromsignalhöhen verstanden.

Zur Analyse stand ein Polarograph der Firma Metrohm (Polarecord E 506 und 663 VA Meßstand) zur Verfügung.

Abb. 10: Prinzipanordnung zur Aufnahme polarographischer und voltammetrischer Stromspannungskurven (potentiometrische Anordnung)



Durchführung der Bestimmungen:

Den eigentlichen Probenmessungen ging die Registrierung der von der "leeren" Grundelektrolytlösung ausgehenden voltammetrischen Grundlinie voraus. Diese Lösung bestand aus 20 ml bidest. Wasser, dem 20  $\mu$ l 70%ige Perchlorsäure zugesetzt worden war.

Von den zu analysierenden Lösungsproben wurden zur Grundelektrolytlösung in der Meßzelle je nach Analytgehalt unterschiedliche aliquote Teile (in der Regel maximal 1 ml) gegeben. In Fällen sehr geringer Elementgehalte gelangten die Probenlösungen selbst nach einem Zusatz von lediglich 20  $\mu$ l 70%iger Perchlorsäure, also praktisch unverdünnt, zur Messung.

In Realisierung der Standardadditionsmethode erfolgte nach jeder getätigten Messung die Aufstockung der Meßlösung mit bekannten Elementmengen, wobei die zugesetzten Mengen zur Sicherstellung einer optimalen Auswertung stets in etwa dem erwarteten Elementgehalt entsprachen. Die benötigten Standardproben sind aus käuflichen Standardpräparaten hergestellt worden.

Die bei den gewählten Meßbedingungen erzielten Nachweisgrenzen (das sind die in der Meßlösung vorhandenen Elementkonzentrationen, welche gerade noch quantitativ auswertbare Signalhöhen hervorrufen) betragen für Zink 1 ppb, Cadmium 0.2 ppb und für Blei 0.4 ppb. Die berechnete relative Standardabweichung (siehe Kap.5, Gl. 2) betrug für die Analyseelemente 5 % .

Neben den auf S. 33 aufgeführten Proben wurden die wäßrigen Auslaugungslösungen mit dieser Technik analysiert (siehe Tabelle 3, S. 67, 20 bis 26, 28 und 29, Anhang 8).

#### 4.4.2.4. Ionenchromatographie [52]

Zur Bestimmung der Kationen Na, K, Ca und Mg in den wäßrigen Auslaugungslösungen ist auch die Ionenchromatographie eingesetzt worden. Dieses Verfahren hat gegenüber den spektrometrischen Arbeitstechniken den Vorteil, neben dem geringen Probenverbrauch auch eine simultane Bestimmung der Alkali- und Erdalkali-Elemente zu ermöglichen. Die Ionenchromatographie ist zwar seit langem bekannt, eine breite analytische Anwendung fand das Verfahren aber erst, nachdem spezielle Austauschmaterialien entwickelt waren und über eine "on-line-Kopplung" eines Detektors eine weitgehende Automatisierung der Methode möglich wurde.

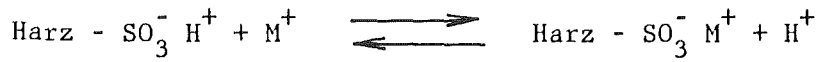
##### Prinzip der Methode:

Eine Abwandlung der klassischen Ionenaustauschchromatographie wird als Ionen-Chromatographie bezeichnet. Sie zeichnet sich vor allem durch die kontinuierliche konduktometrische Detektion nach Anwendung einer Trennsäule aus. Der störende Elektrolyt-Untergrund der mobilen Phase wird durch Kombination der Trennsäule mit einer sogenannten "Suppressor-Säule" eliminiert. Durch Kombination des Leitfähigkeitsdetektors mit einem Mikroprozessor ist der Nachweis von Ionen im mittleren und unteren ppb-Bereich möglich. Gemessen wird die chromatographische Retention des zu analysierenden Ions, die aufgrund der spezifischen Affinität zur stationären Phase der Trennsäule für die einzelnen Ionen unterschiedlich ist. Die Peakfläche ist ein direktes Maß für die Konzentration.

Die stationäre Phase einer Kationenaustauschersäule besteht aus einem inerten oberflächensulfoinierten Polystyrol/Divinylbenzol-Copolymerisat. Als Suppressor für die Kationenaustauschchromatographie wird ein "Membransuppressor" [53] eingesetzt der eine quartäre Ammoniumbase in der OH-Form als funktionelle Gruppe trägt. Auf diese Weise können die als Gegenionen vorliegenden Anionen gegen Hydroxylionen ausgetauscht werden.

Im System laufen folgende Reaktionen ab:

Trennsäule:



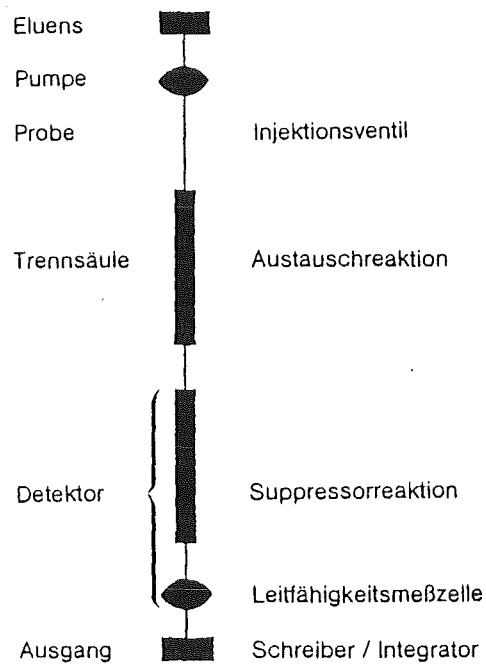
Suppressorsäule:



Die Konzentrationsbestimmung erfolgt auch hier über entsprechende Standardproben.

Zur Analyse ist der Ionenchromatograph D 10 der Firma Dionex eingesetzt worden. Ein Blockschaltbild des Systems zeigt die nachfolgende Abb. 11.

Abb. 11: Schematischer Aufbau eines Ionenchromatographen





Durchführung der Messung:

Die optimalen Arbeitsbedingungen sowie die wichtigsten Daten der Meßapparatur sind anschließend aufgezeigt.

Injektionsvolumen:	250 µl
Konzentriersäule:	4×250 mm Schnellauflaufsäule AG3
Trennsäule:	6×250 mm CS1
Suppressorsäule:	9×250 mm CSC-1
Eluent für Alkali:	$5 \cdot 10^{-3}$ M HCl
Eluent für Erdalkali:	$2,5 \cdot 10^{-3}$ M HNO <sub>3</sub> u. $2,5 \cdot 10^{-3}$ M Lysin
Fließgeschwindigkeit:	2,7 ml/min
Detektor:	Leitfähigkeitsdetektor kombiniert mit Mikroprozessor, Integratorvollausschlag: 100 µS

Die Auswertung der erhaltenen Chromatogramme ist über die im Computer verfügbare "Externe-Standard" Methode durchgeführt worden. Bei diesem Verfahren wird jeder Peak der Analysenprobe mit dem entsprechenden Peak der Kalibriergeraden verglichen. Da die Konzentration jeder Komponente in der Standardlösung bekannt ist, kann ein Verhältnis zwischen diesen Komponenten und der Analysenprobe berechnet werden.

Um in den optimalen Konzentrationsbereich der Methode zu kommen, sind die wäßrigen Auslauglösungen 1:10 mit dest. Wasser verdünnt worden. Lediglich die Düsseldorfer Probe ist für die Ca-Analyse 1:100 verdünnt worden. Die Analyseergebnisse sind in der Tab. 20, Anhang 8 aufgeführt.

Weitere Daten:

Die nachfolgend aufgeführten Nachweisgrenzen der Elemente und der Analysenfehler wurden in dieser Arbeit nicht bestimmt. Die angegebenen Daten stellen Durchschnittswerte aus anderen Analysen dar [54].

Nachweisgrenze: Alkaliionen        100 ppb  
                  Erdalkaliionen     100 ppb

rel. Fehler:        5 bis 10 %

#### 4.4.3. Analysetechniken für die Anionenbestimmung

##### 4.4.3.1. Aufschlußtechniken [55, 56]

###### - Pyrohydrolyse

Zur Trennung des Fluorids bzw. Chlorids aus dem Probenmaterial bietet sich die Pyrohydrolyse an, die sich sowohl bei der Analyse von Gesteinen als auch von anorganischen Verbindungen bewährt hat. Sowohl Spuren als auch Hauptbestandteile lassen sich auf diese Weise von der übrigen Matrix trennen. Das Verfahren beruht auf der hydrolytischen Abspaltung von gasförmigem HF bzw. HCl durch Behandlung des Untersuchungsmaterials mit einem feuchten Sauerstoffstrom bei hohen Temperaturen. Die Gase werden in einer verdünnten NaOH-Lösung absorbiert und in diesen Lösungen analysiert. Milligrammengen können in ca. 20 Minuten abgetrennt werden.

###### Durchführung des Aufschlusses:

In ein Quarzschiffchen wurden 1 g des Probenmaterials (originale Elektrofilterstäube, Glührückstände, Naßsiebfraktionen) eingewogen. Anschließend wurde das beladene Schiffchen in ein Quarzrohr eingeführt, das sich in einem Rohrofen befand. Der Ofen wurde auf 1400 K aufgeheizt.

Über eine Schliffverbindung wird der als Reaktionsgas dienenden feuchte Sauerstoffstrom in den Reaktionsraum eingeleitet. Das rechtwinklig abgebogene Endstück des Quarzrohres taucht in die Absorptionslösung (20 ml 0,05 M NaOH) ein.

Nach Beendigung der Reaktion -wenn nötig kann die anfallende absorbierte Lösung durch Eindampfen reduziert werden- wurde die Analysenlösung auf das gewählte Volumen mit dest. Wasser eingestellt. Die Proben waren dann für die Analyse bereit.

- Druckaufschluß mit HCl/HF [57]

Diese Aufschlußtechnik ist eingesetzt worden, um den Sulfatgehalt des Probenmaterials (originale Filterstäube, Glührückstände, Naßsiebfraktionen) analysieren zu können. Dazu wurden 100 mg der Probe in das Teflongefäß eingewogen. Dann wurden 1 ml konz. Flußsäure und 2 ml konz. Salzsäure einpipettiert. Die Substanz wurde bei einer Temperatur von 433 K in einer UNISEAL-Aufschlußbombe aufgeschlossen. Da die Probe nicht quantitativ gelöst war, wurde die Lösung nach dem Verdünnen mit einigen ml Wasser über einen Papierfilter in einen 100 ml Quarzmeßkolben überführt. Die auf 100 ml normierte Lösung wurde bis zur Analyse in PE-Flaschen aufbewahrt.

Die Proben sind nach einer Verdünnung 1:10 direkt analysiert worden.

#### 4.4.3.2. Analyse von $F^-$ , $Cl^-$ und $SO_4^{2-}$ mit Hilfe der Ionenchromatographie

Wie bereits unter 4.4.2.4. beschrieben, stand für die Analyse ein Ionenchromatograph der Firma Dionex zur Verfügung. Das Meßprinzip ist dort ebenfalls beschrieben, so daß hier nur die spezifischen Bedingungen für die Anionenanalyse aufgezeigt werden sollen. Als stationäre Phase in der Trennsäule wird ein inertes oberflächen-sulfoniertes Polystyrol/Divinylbenzol-Copolymerisat eingesetzt, das mit einer äußeren Schicht von Latex-Teilchen überzogen ist, die die

Austauschfunktionen tragen. Als Eluens für die Trennungen von Anionen hat sich die Verwendung eines Natriumhydrogencarbonat/Natriumcarbonat-Gemisches bewährt.

Wird die Trennsäule von einem  $\text{NaHCO}_3$ -Eluens durchströmt, so befindet sich der Austauscher in der Hydrogencarbonatform. Wird nun die Probe injiziert, so werden die Anionen in einem Gleichgewichtsprozess ausgetauscht.

In der Anionenchromatographie ist die Suppressorsäule mit einem Kationenaustauscher gefüllt. Im System laufen folgende Reaktionen ab:

z.B. Trennsäule:



z.B. Suppressorsäule:



Die zur Durchführung der Messung eingehaltenen Arbeitsbedingungen sind nachfolgend zusammengefaßt.

Injektionsvolumen: 250  $\mu\text{l}$

Konzentriersäule: HPIC-AG4A

Trennsäule: HPIC-AS4A

Suppressorsäule: AFS

Eluent:  $3 \cdot 10^{-3}$  M  $\text{Na}_2\text{HCO}_3$  +  $2,4 \cdot 10^{-3}$  M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

Fließgeschwindigkeit: 2,7 ml/min

Detektor: Leitfähigkeitsdetektor kombiniert mit Mikroprozessor, Integratorvollausschlag: 100  $\mu\text{S}$

Konzentrationsbestimmungen über die Externe-Standardmethode basierend auf Eichstandards. Diese Technik wurde sowohl für die Analyse der Aufschlußlösungen (s. S. 39 u. 40), als auch für die wäßrigen Auslauglösungen eingesetzt.

#### 4.4.3.3. Gesamtschwefelbestimmung durch Verbrennung im Sauerstoffstrom mit anschließender Infrarotdetektion des $\text{SO}_2$ -Gehaltes [58]

Um zu überprüfen, ob neben dem Sulfat noch eine andere Schwefelspezies vorliegt, wurde der Gesamtschwefel bestimmt.

##### Meßverfahren:

Die zu analysierende Probe wird im Hochfrequenzofen in einem unter Überdruck stehenden Sauerstoffstrom verbrannt. Der Gesamtschwefel wird unter diesen Bedingungen zu  $\text{SO}_2$  verbrannt. Der selektive, quantitative Nachweis erfolgt in einem Infrarotanalysator. Die Kalibrierung erfolgt über Eichstandards.

Die Messungen sind im Institut für Materialprüfung IMF des Kernforschungszentrums durchgeführt worden.

Mit diesem Verfahren wurden nur die originalen Elektrofilterstäube analysiert. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 3 und 19, siehe S. 67 und S. 121 aufgeführt.

#### 4.4.3.4. Sauerstoffanalyse auf der Basis der Vakuumheißextraktion [58]

Zur vollständigen Quantifizierung der Elektrofilterstäube war auch die Analyse des Sauerstoffgehaltes notwendig. Dazu wurde die Vakuumheißextraktion eingesetzt. Bei dieser Arbeitstechnik wird der in oxidischer Form vorliegende Sauerstoff bei 2700 K unter reduzierenden Bedingungen in gasförmiges Kohlenmonoxid überführt, das mit einem Infrarot-Detektor gemessen wird. Die Kalibrierung erfolgt mit Eichgas. Auch diese Messungen sind im Institut für Materialforschung des Kernforschungszentrums durchgeführt worden. Die Analysendaten, die für die originalen Elektrofilterstäube und die Naßsiebfraktionen erhalten wurden sind in den Tabellen 3 und 7, siehe S. 67 und 78 eingefügt.

#### 4.4.3.5. Coulometrische Kohlenstoffanalyse [41]

Auch der Kohlenstoff gehört zu den Hauptbestandteilen der Filterproben, so daß seine Quantifizierung notwendig war. Als Arbeitstechnik wurde die coulometrische Titration des zu  $\text{CO}_2$  oxidierten Kohlenstoffs gewählt.

Das Meßprinzip läßt sich wie folgt beschreiben:

Die feste Analysenprobe wird bei 1400 K im Sauerstoffstrom verbrannt. Das entstehende Kohlendioxid gelangt in die Absorptionslösung und wird quantitativ erfaßt. Vor der Analyse wird das Wasserstoff-Potential der Absorptionslösung mit einer Elektrolyse auf pH 10 eingestellt. Dieses Potential ist Ausgangs- und Endpunkt der Analyse. Gelangt nun Verbrennungsgas in die Lösung erfolgt eine Potentialänderung in dem Kathodenraum der Titriereinrichtung, die über eine pH-Elektrode dem Coulometer mitgeteilt wird. Automatisch erfolgt die Rücktitration durch elektrolytisch erzeugtes Bariumhydroxid aus vorhandenem Barium-

perchlorat. Die zur Produktion von Bariumhydroxid benötigte Elektrizitätsmenge ist direkt proportional dem Kohlenstoffgehalt. Der eingesetzte Titrierautomat der Firma Schöps zeigt direkt den Kohlenstoffgehalt an. 1 Grammäquivalent Kohlenstoff entspricht 96000 Coulomb. Der Kohlenstoffgehalt wurde nur in den originalen Elektrofilterstäuben bestimmt (siehe Tabelle 3, Kap. 6.1.1.).

#### 4.4.3.6. Gravimetrische $\text{SiO}_2$ -Analyse [60]

Zur Quantifizierung des  $\text{SiO}_2$  ist die Gravimetrie herangezogen worden. Bekanntlich lassen sich die Silikate in HCl konz. unter Druck vollständig zersetzen.

Durchführung der Analyse:

0,5 g der Substanz werden mit 5 ml HCl konz. in der bereits erwähnten UNISEAL-Druckbombe (siehe Kap. 4.4.3.1.) zersetzt (20 h, 463 K). Die ausgeschiedene Kieselsäure wird mit verdünnter HCl auf den Filter gebracht. Anschließend wird der Filter im Platintiegel verbrannt und der verbleibende Rückstand bis zur Gewichtskonstanz gegläht.

Da das so gewonnene  $\text{SiO}_2$  oft nicht ganz rein ist, wird mit Flußsäure abgeraucht. Hierzu versetzt man die Probe mit 1 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:10 verdünnt) und 3 ml konz. HF. Man erhitzt nun, bis keine Dämpfe mehr entweichen. Die überschüssige  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird vorsichtig abgeraucht. Anschließend wird, um die gebildeten Sulfate wieder in Oxide zu überführen bis zur Gewichtskonstanz gegläht. Die Gewichts-differenz zwischen der sogenannten Rohkieselsäure und den Oxiden ergibt das Gewicht der reinen Kieselsäure. Die Ergebnisse, die für die originalen Elektrofilterstäube, die Naßsiebfraktionen, die Glührückstände und die säureunlöslichen Rückstände erhalten wurden, sind in den Tabellen 3, 7, 21 bis 24, siehe S. 67, 78, 123-126, angegeben.

#### 4.4.3.7. Maßanalytische Hydroxidbestimmung [61]

Um den Hydroxidgehalt in den wäßrigen Auslauglösungen (siehe Kap. 4.3.1.) zu bestimmen, wurden diese mit einer 0,1 M HCl (Maßlösung) titriert. Zur Analyse wurde eine automatische Kolbenbürette (Dosimat E 535 der Firma Metrohm) eingesetzt. Zur Analysenlösung (50 ml) wurde eine Spatelspitze Methylrot zugesetzt. Mit einer 0,1 M HCl wurde bis zum Umschlagpunkt des Farbindikators (gelb nach rot) titriert. Anhand des Salzsäureverbrauchs wurde die Hydroxidkonzentration der wäßrigen Auslauglösungen (siehe Kap. 4.3.1.) berechnet. Die Analysenergebnisse sind in der Tabelle 20, S. 122, aufgeführt.

#### 4.4.4. Techniken zur Speziesbestimmung

Ein weiterer Schwerpunkt in dieser Arbeit war die Speziescharakterisierung der in den Elektrofilterstäuben vorliegenden Elemente. Bei der Auswahl geeigneter Techniken war zu berücksichtigen, daß diese Stäube komplex aufgebaute Phasengemische darstellen. Nachfolgend sind die angewandten Verfahren, die zur Identifizierung einer oder mehrerer Phasen bzw. Spezies in einer Pulverprobe eingesetzt worden sind, beschrieben.

##### 4.4.4.1. Röntgendiffraktometrische Phasenanalyse [62]

Die röntgenographische Phasenanalyse ist ein klassisches Verfahren zum qualitativen Nachweis kristalliner Verbindungen. Da bereits eine Vielzahl von Tabellen der Röntgenreflexe von Verbindungen vorhanden ist, ermöglicht diese Technik u.a. mit Hilfe eines Suchprogramms die Bestimmung von unbekanntem Substanzen in einem Substanzgemisch. Da in einem Vielphasengemisch mit unterschiedlichen Gehalten der einzelnen Komponenten sich jedoch meistens nur die kristallinen Verbindungen der



Hauptbestandteile ermitteln lassen, ist der Einsatz dieser Methode zur Identifizierung von Spezies, die im Spurenbereich vorliegen (z.B. umweltrelevante Schwermetallsalze) nur begrenzt geeignet.

Prinzip:

Da die Wellenlänge der Röntgenstrahlung in derselben Größenordnung liegt wie die Gitterbausteine in Kristallen, wirken die regelmäßig angeordneten atomaren Gitterbausteine wie ein dreidimensionales Beugungsgitter an dem Interferenzen auftreten. Dabei sind Netzebenenabstand des Kristallgitters, Glanzwinkel und Wellenlänge der einfallenden Röntgenstrahlung über die Braggsche Gleichung (Gl. 1) miteinander verknüpft.

(Gl. 1):  $n\lambda = 2d \sin \theta$

n: Ordnung der Interferenz

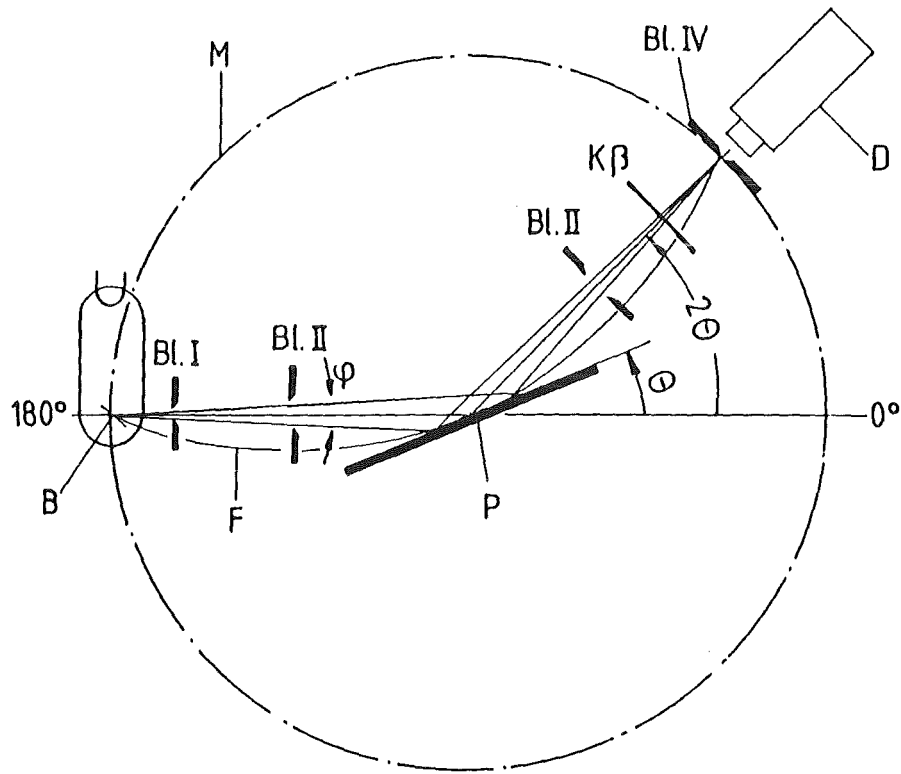
$\lambda$ : Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung

d: Netzebenenabstand des Kristallgitters

$\theta$ : Glanzwinkel

Jede kristalline Phase hat ein spezifisches Beugungsbild (d.h. Folge von d-Werten) und ist durch Vergleich mit Fingerprints von bekannten Substanzen bestimmbar. Für die Messung von Elektrofilterstäuben (benötigte Substanzmenge: 1-40 mg) ist ein Pulver-Zweikreis-Diffraktometer geeignet. In der nachfolgenden Abbildung 12 ist schematisch des Strahlengang des Goniometers skizziert.

Abbildung 12: Strahlengang des Diffraktometers bei  $2\theta/\theta$ -Betrieb  
(nach Bragg-Brentano) [63]



- |                |                             |
|----------------|-----------------------------|
| B              | Brennfleck der Röntgenröhre |
| Bl. I, II, III | Aperturblenden              |
| Bl. IV         | Detektorblende              |
| D              | Detektor                    |
| K $\beta$      | K $\beta$ -Filter           |
| P              | Probe                       |
| $\theta$       | Glanzwinkel                 |
| $2\theta$      | Beugungswinkel              |
| $\varphi$      | Aperturwinkel               |
| M              | Meßkreis                    |
| F              | Fokussierungskreis          |

Bei dieser Meßanordnung (Strahlengang nach Bragg-Brentano) wird divergent einfallende monochromatische Röntgenstrahlung an der ebenen Probe gebeugt und anschließend auf die Detektorblende (BL. IV) fokussiert. Während der Messung wird die Probe mit konstanter Winkelgeschwindigkeit  $\theta/t$  gedreht. Um dabei eine Fokussierung des gebeugten Röntgenstrahls auf die Detektorblende zu erhalten, wird der Detektor gleichzeitig um  $2\theta/t$  bewegt. Ein angeschlossener Schreiber gibt die Intensität des gebeugten Röntgenstrahls in Abhängigkeit von dem Beugungswinkel  $2\theta$  wieder.

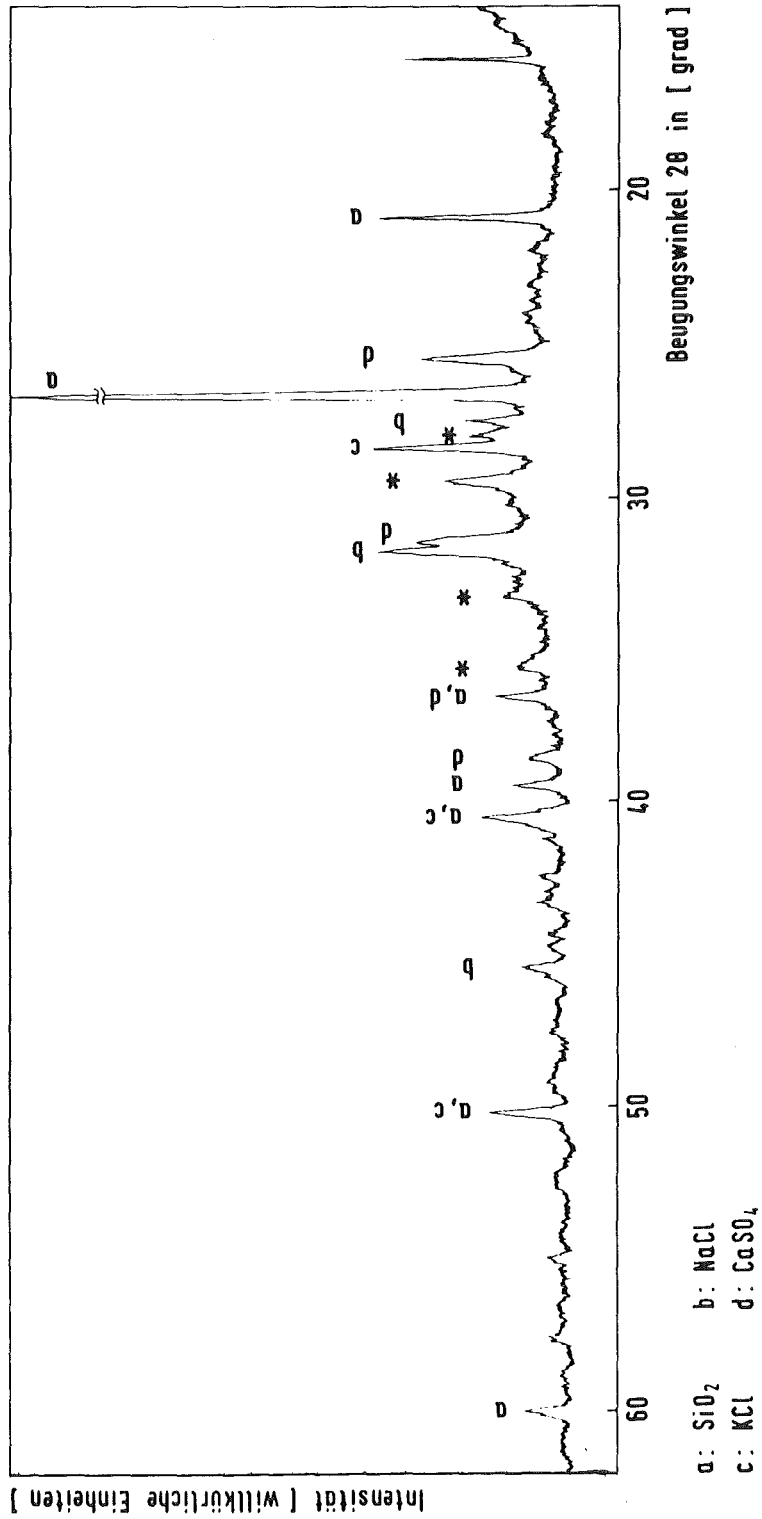
Die Röntgendiffraktogramme wurden freundlicherweise im Institut für nukleare Entsorgung (KfK) mit einem Diffraktometer D 500 (Hersteller: Siemens) aufgenommen.

Durchführung der Messung und Auswertung:

Das zerkleinerte Probenmaterial (Korngröße:  $< 10 \mu\text{m}$ ) wurde auf einen Kunststoffträger gebracht und in der Apparatur positioniert. Zur Messung wurde die Röntgenröhre ( $\text{Cu K}_\alpha$ ,  $\lambda: 1,541 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ ) mit einer Spannung von 40 kV und einem Strom von 40 mA betrieben. In der nachfolgenden Abbildung 13 ist ein Röntgendiffraktogramm des Elektrofilterstaubs (Original) der Müllverbrennungsanlage Göppingen aufgezeichnet. Das Auftreten der teilweise starken Röntgenreflexe zeigt, daß der Elektrofilterstaub kristalline Phasen enthält. Anhand der Winkellagen ( $2\theta$ ) der Beugungsmaxima wurden unter Anwendung der Braggschen Gleichung (Gl. 1) die d-Werte berechnet (Annahme: Interferenz  $n = 1$ . Ordnung). Über die Peakhöhe wurden die relativen Intensitäten bestimmt. Ausgehend von diesen Werten wurde mit Hilfe eines Search Manuals [64] und der ASTM-Datei [65] die kristallinen Phasen in den Proben ermittelt. In der Abb. 13 sind die gemessenen Röntgenreflexe den identifizierten Phasen zugeordnet.

Die Ergebnisse weiterer röntgenographischen Phasenanalysen sind in den Tabellen 13 bis 17 (s. Anhang 8) aufgeführt.

Abb. 13: Röntgendiffraktogramm des Elektrofilterstaubs der MVA Göppingen



#### 4.4.4.2. Elektronenspektrometrie zur chemischen Analyse (ESCA) [66, 67]

Mit dieser analytischen Methode kann neben der elementaren Zusammensetzung auch die chemische Umgebung und damit der Bindungszustand des analysierten Atoms charakterisiert werden. Während die röntgendiffraktometrische Analyse eine Phasenidentifizierung des Bulks d.h. der Gesamtprobe ermöglicht, erlaubt die ESCA bzw. XPS ( X-Ray induced Photoelectron Spectroscopy ) aufgrund der geringen Austrittstiefe der Photoelektronen die Charakterisierung der Oberflächenschicht im Tiefenbereich weniger nm. Falls auch Informationen über die Zusammensetzung der tieferliegenden Schichten benötigt werden, kann die Oberfläche durch Ionenbeschuß mit z.B.  $\text{Ar}^+$ -Ionen abgetragen werden, wobei berücksichtigt werden muß, daß dadurch erheblich in Struktur, Zusammensetzung und Chemie der zu analysierenden Bereiche eingegriffen wird.

##### Prinzip:

Durch Bestrahlen der Probe mit Röntgenquanten (z.B.  $\text{Al K}\alpha$ : 1486,6 eV) werden in einem primären Ionisationsschritt aus den inneren und äußeren Elektronenschalen der Atome Photoelektronen herausgeschlagen. Nachfolgende Relaxationsprozesse sind die Röntgenfluoreszenz und der Augereffekt. Durch die Bestimmung der charakteristischen Energie der Photo- und Augerelektronen lassen sich die emittierenden Atome ermitteln und daraus eine Elementanalyse ableiten. Hierbei ist allerdings zu berücksichtigen, daß sich durch unterschiedliche chemische Umgebungen unterschiedliche Elektronendichten am Atom ergeben, so daß eine Verschiebung der Energielagen der Photo- und Augerlinien im Spektrum auftreten kann. Diese chemische Verschiebung der gemessenen Photo- und Augerpeaks gegenüber denen des Reinelements liefert Anhaltspunkte über den Bindungszustand bzw. die Verbindungsform des analysierten Elementes. Falls die zu analysierende Substanz eine nichtleitende Probe ist, treten zusätzliche Aufladungsverschiebungen der Photo- und Augerlinien auf. Die Höhe der Aufladung kann über einen

gegebenenfalls im Spektrum vorhandenen Photopeak, dessen ungestörte Energielage genau bekannt ist, bestimmt werden. Aufladungsunabhängige Informationen über die Spezies des analysierten Elementes liefert der sogenannte modifizierte Augerparameter  $\alpha'$ , der durch folgende Gleichung (Gl. 2) definiert ist [68].

$$(Gl. 2) \quad \alpha' = KE_A + BE_P$$

$KE_A$ : Kinetische Energie des Augerelektrons

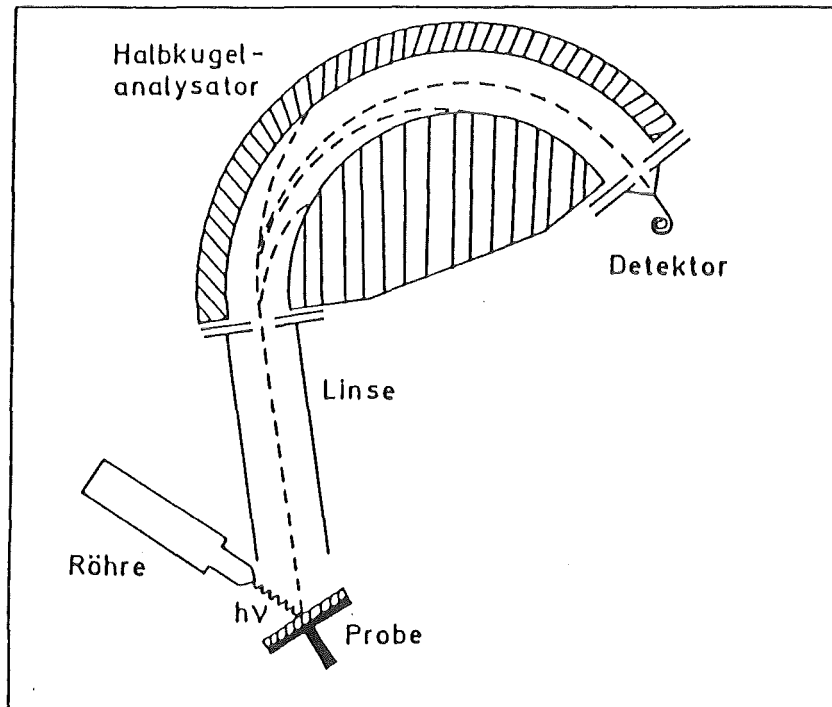
$BE_P$ : Bindungsenergie des Photoelektrons

Bei dieser Definition heben sich die (gleichgroßen) Aufladungsverschiebungen von Photo- und Augerlinie heraus, während die (ungleichen) chemischen Verschiebungen sich zu einem für die chemische Verbindung charakteristischen Wert ergänzen.

Der aufladungsunabhängige Augerparameter ist daher vor allem bei schlecht oder nichtleitenden Proben zur Bestimmung der jeweils vorliegenden Spezies des untersuchten Atoms geeignet.

In der Abbildung 14 ist der prinzipielle Aufbau eines ESCA-Spektrometers dargestellt.

Abb. 14: Prinzip eines elektrostatischen Elektronenspektrometers mit Halbkugelanalysator [69]



Das unter Ultrahochvakuumbedingungen betriebene ESCA-Spektrometer besteht aus einer Analysenkammer und wie aus der Abb. 14 zu sehen ist einem Energieanalysator und einem Detektorsystem. Die Analysenkammer ist ein kugelförmiger Rezipient, an dem die Röntgenröhre sowie weitere Komponenten angeflanscht sind. Der Analysator besteht aus zwei Hemisphären, an die eine Spannung angelegt wird. Dieses Potential erlaubt es nur Elektronen einer bestimmten Energie (Durchlaßenergie) den Analysator auf einer Kreisbahn zu passieren. Die von der Probe emittierten Photo- und Augerelektronen werden vor der Fokussierung auf den Eintrittsspalt des Energieanalysators durch ein Verzögerungspotential (dessen Größe ein direktes Maß für die kinetische Energie der Elektronen ist) auf diese Durchlaßenergie abgebremst. Durch kontinuierliche Variation des Verzögerungspotentials werden die

Elektronenspektren aufgenommen. Zur Registrierung der aus dem Analysator austretenden Elektronen ist am Austrittsspalt ein offener Elektronenvervielfacher (Channeltron) angebracht. Mit Hilfe eines Datenverarbeitungssystems können die Elektronenspektren registriert und anschließend ausgewertet werden.

Für die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurde ein Gerät der Firma Vacuum Generators Ltd., UK, vom Typ ESCALAB 5 eingesetzt.

Neben dem Elektrofilterstaub Göppingen (ungesiebt und Siebfraction  $< 10 \mu\text{m}$ ) wurden verschiedene Referenzsubstanzen z.B. Blei- und Schwefelverbindungen analysiert und die verbindungsspezifischen Photo- und Augerenergien bestimmt.

Durchführung der Messungen und Auswertung:

Von dem in Pulverform vorliegenden Probenmaterial wurden Tabletten (Durchmesser: 8 mm, Preßdruck:  $8 \cdot 10^2 \text{ N/mm}^2$ ) gepreßt und mit Leitsilber auf einen Probenträger geklebt.

Die ersten Messungen der nichtleitenden Proben zeigten, daß die Energielagen der Photo- und Augerpeaks um ca. 5 eV aufladungsverschoben sind. Zur Korrektur konnte jedoch nicht wie normalerweise üblich der C 1s Peak des Kontaminationskohlenstoffs benutzt werden, da in den Elektrofilterstäuben zusätzlicher Kohlenstoff (vergl. Tab. 3, Kap. 6.1.1.), dessen C 1s Linie eine andere Energielage besitzt, in einer hohen Konzentration enthalten ist. Deshalb wurde eine Goldfolie als inerter Standard auf einen Teil der Tablette aufgebracht. Da sie über das Probenmaterial keinen leitenden Kontakt zum Probenträger hat, kann man aus der Verschiebung der Au  $4f_{7/2}$  Linie direkt die Aufladung der Probe bestimmen.

Der Probenträger wurde über ein Schleusensystem in die Analysenkammer eingefahren und positioniert. Die Probe wurde mit Röntgenquanten (Al  $K\alpha$ : 1486,6 eV, Leistung der Röhre: 100 bzw. 200 W) bestrahlt.



Während der Messung, die mehrere Stunden dauerte, wurden sowohl Übersichtsspektren (0 - 1480 eV), als auch einzelne Elementfelder ( $\pm 25$  eV um den elementspezifischen Peak) aufgenommen. Bei der Aufnahme der Übersichtsspektren wurde in 0,25 eV Schritten gemessen. Um bei der Auswertung die genaue Energielage der interessierenden Photo- und Augerpeaks zu bestimmen, wurden die Elementfelder in kleineren Energieschritten (0,1 eV) aufgenommen. Zur Abtragung der Oberfläche wurde in der Präparationskammer die Probe mit  $\text{Ar}^+$ -Ionen (Zeit: 10 Minuten, Stromdichte: 65 nA/mm<sup>2</sup>) gesputtert.

Bei der Auswertung wurden zuerst die Photo- und Augerlinien in den Übersichtsspektren den Elementen zugeordnet. Ihre genaue Energielage wurde in den Elementfeldern ermittelt. Die Aufladungsverschiebung wurde über den Au  $4f_{7/2}$  Photopeak (84,0 eV) korrigiert. In den Fällen, in denen auch die Augerpeaks der Elemente gemessen werden konnten, wurde der Augerparameter  $\alpha'$  berechnet.

Um An- und Abreicherungen der analysierten Elemente an der Oberfläche gegenüber dem Innern der Probe abschätzen zu können, wurden die Signalintensitäten der Photolinien vor und nach dem Sputtern bestimmt und unter Berücksichtigung der jeweiligen Photoionisationswirkungsquerschnitte [70] die prozentuale Zusammensetzung berechnet.

Diese Berechnungen sind jedoch nur semiquantitativ, da weitere Faktoren, wie Energieabhängigkeit der Austrittstiefen, Oberflächenrauigkeit und Inhomogenität der Probe, die für eine quantitativen Analyse berücksichtigt werden müssen, nicht bekannt sind. Die Ergebnisse, die für die feinste Siebfraktion (< 10  $\mu\text{m}$ ) des Elektrofiterstaubs der MVA Göppingen erhalten wurden sind in der Tabelle 8, Kap. 6.1.4. aufgeführt.

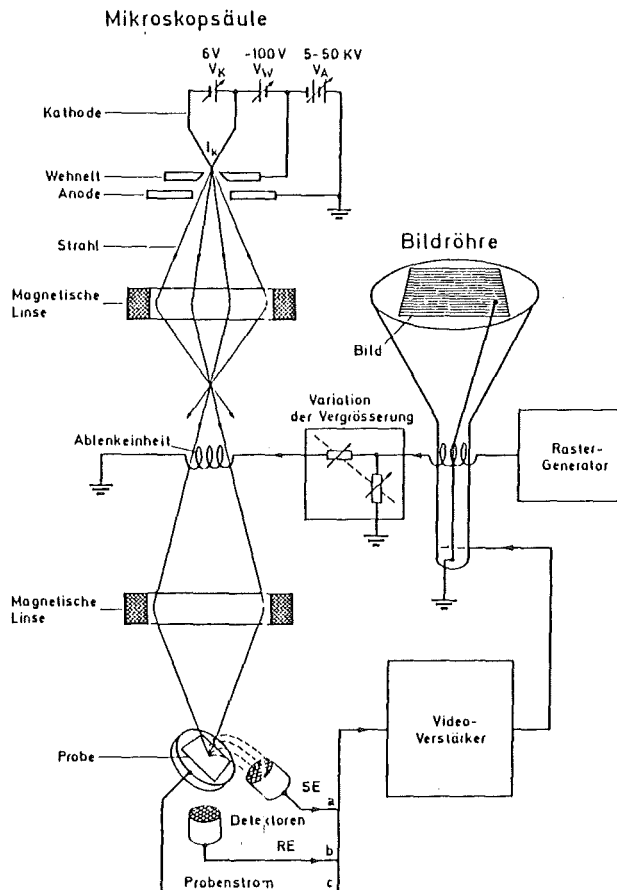
4.4.5. Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenspektralanalyse (REM-EDAX) [71]

Neben der Quantifizierung und der Speziesbestimmung der Elektrofilterstäube war auch die Morphologie und die Bulkzusammensetzung einzelner Partikelchen von Interesse. Hierfür wurde in dieser Arbeit ein Rasterelektronenmikroskop der Firma International Scientific Instruments, Typ SNSM1 mit angeschlossenen energiedispersiven Röntgenspektrometer (Kevex  $\mu$ x 7000 Si(Li)) eingesetzt.

Prinzip:

Anhand des in Abbildung 15 dargestellten prinzipiellen Aufbaus eines Rasterelektronenmikroskops mit EDAX kann dessen Funktionsweise kurz beschrieben werden.

Abb. 15: Prinzipieller Aufbau und Wirkungsweise eines Rasterelektronenmikroskops mit energiedispersiver Röntgenspektralanalyse



Die von der Elektronenkanone emittierten Elektronen werden durch ein Linsensystem auf die Probe fokussiert (laterales Auflösungsvermögen nominal: 10 nm). Die Ablenkspule ermöglicht das zeilenförmige Abrastern der Probenoberfläche. Durch die Detektion der von der Probe ausgesandten Sekundärelektronen und Projektion auf einen Bildschirm wird die Oberflächentopographie erhalten. Die von der Probe emittierte elementspezifische Röntgenstrahlung wird über einen Si(Li)-Halbleiterdetektor gemessen.

Durchführung der Messungen:

Das Probenmaterial wurde mit einem doppelseitigen Tesaband auf dem Probenträger befestigt. Mit Leitsilber wurde leitender Kontakt zwischen metallischem Träger und Tesaband hergestellt. Nach Einbringen des Probenträgers in die Apparatur wurde im Ultrahochvakuum die Probe mit 20 KeV Elektronen bestrahlt. Zur Dokumentation wurden die topographischen Bilder mit einer Polaroidkamara vom Bildschirm abphotographiert. Die Röntgenfluoreszenzspektren konnten über einen an den Vielkanalanalysator angeschlossenen x-y-Schreiber wiedergegeben werden.

#### 4.5. Modellreaktionen mit Blei und Bleiverbindungen

Die in Kap. 4.4.4.2. aufgeführten ESCA-Messungen des Elektrofilterstaubs Göppingen zeigten, daß das Blei an der Oberfläche nicht als Bleichlorid, sondern höchstwahrscheinlich als Bleisulfat vorliegt. Deshalb ist es von Interesse, ob diese Aussage auch für das Blei im Bulk gültig ist. Bei den in Kap. 4.4.4.1. u. 4.3. beschriebenen Untersuchungen zur direkten und indirekten Charakterisierung der Bleispezies muß der Einfluß der im Überschuß vorliegenden Matrix berücksichtigt werden, so daß mit diesen Experimenten eine eindeutige Identifizierung der Bleiverbindung nicht möglich ist.

Eine Abtrennung der Matrix konnte ohne chemische Veränderungen der Elektrofilterstäube nicht erreicht werden. Deshalb wurden in Modellversuchen der Einfluß von Komponenten im Elektrofilterstaub bezüglich des Löslichkeitsverhaltens und des thermischen Verhaltens der zur Diskussion stehenden Bleispezies  $\text{PbCl}_2$  und  $\text{PbSO}_4$  untersucht.

Anhand weiterer Modelluntersuchungen sollte geklärt werden, inwieweit bei der Verbrennung eine thermische Mobilisierung des Bleis bzw. Bleioxids als Bleichlorid in das Rauchgas und eine nachfolgende Sekundärreaktion des Bleichlorids mit Schwefeldioxid und Sauerstoff zum Bleisulfat realisierbar ist. Nachfolgend werden die experimentellen Durchführungen der Modellreaktionen beschrieben.

#### 4.5.1. Löslichkeitsuntersuchungen mit Bleisalzen

Betrachtet man die Löslichkeitsprodukte von Bleisalzen, so wird ersichtlich, daß in reinem Wasser das Bleichlorid eine höhere Löslichkeit gegenüber dem Bleisulfat (siehe auch Tab. 2, Kap 1) besitzt. Durch eine Quantifizierung des in Wasser gelösten Bleis kann dieser Löslichkeitsunterschied zum indirekten Nachweis der Bleispezies herangezogen werden. Da die Elektrofilterstäube jedoch alkalisch reagieren und die Bleisalze amphoter sind, muß der Einfluß des pH-Wertes auf die unterschiedliche Löslichkeit von Bleichlorid und Bleisulfat berücksichtigt werden. Die Löslichkeitsuntersuchungen des Bleichlorids und des Bleisulfats wurden in einem pH-Bereich von 1 bis 14 durchgeführt. Damit konnten die Löslichkeitsunterschiede sowohl im alkalischen, als auch im sauren Bereich bestimmt werden.

#### Durchführung:

Die Löslichkeitsuntersuchungen der Bleisalze in Wasser bei unterschiedlichen pH-Werten wurden in Batchversuchen durchgeführt (vergl. Kap. 4.3.1.). Im pH-Bereich von 2 bis 13 wurden jeweils 0,1 g in ein Becherglas eingewogen. Bei höheren bzw. niedrigeren pH-Werten betrug die Probeneinwaage 1,0 g. Mit 1 M u. 0,1 M Natronlauge bzw. Salpetersäure wurden wäßrige Lösungen mit unterschiedlichen Säure- und Basenkonzentrationen hergestellt. Es wurden dann 50 ml der jeweiligen Lösung zur Probe pipettiert. Die Wasser/Feststoffmischungen wurden 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Abfiltrieren der Lösung wurde der pH des Filtrats gemessen. Mit der Invers Voltammetrie (s. Kap. 4.4.2.3.) wurde der Bleigehalt im Filtrat bestimmt. Die Ergebnisse sind in der Abb. 24, Kap. 6.1.6. wiedergegeben.

#### 4.5.2. Umsetzung des Bleis und der Bleiverbindungen mit gasförmigen und festen Reaktionspartnern

Für die Modellreaktionen, die bei höheren Temperaturen durchgeführt wurden und bei denen gasförmige Reaktionsprodukte abzuscheiden waren, wurde eine Verdampfungsapparatur, deren Aufbau nachfolgend beschrieben ist, eingesetzt.

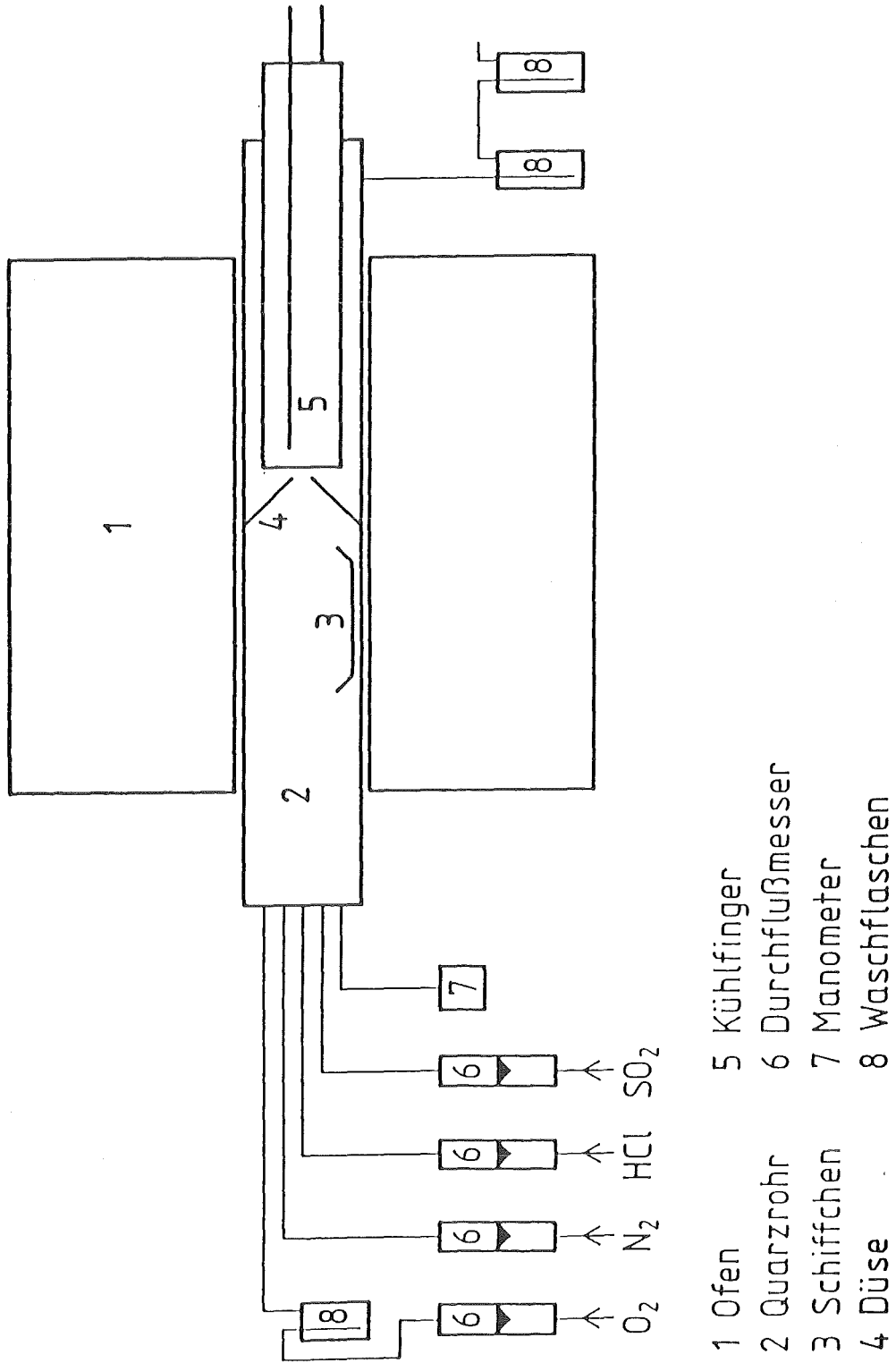
##### 4.5.2.1. Aufbau der Verdampfungsapparatur

Mit der in Abb. 16 schematisch gezeichneten Verdampfungsapparatur war es möglich, die gasförmigen Reaktionsprodukte durch Kondensation am Kühlfinger zu isolieren. Sie war ein Nachbau einer im Institut für chemische Technik (UNI Karlsruhe) vorhandenen Apparatur [72]. Allerdings wurde die Gaszuleitung so verändert, daß mehrere Reaktionsgase gleichzeitig zugeführt werden konnten. Anstatt eines durchbohrten Stopfens wurde ein Glaskolben (500 ml) mit vier Normschliffen zur Gaszuleitung und einem Gasauslaßsystem versehen. Das 520 mm lange

Verdampfungsrohr (Außendurchmesser: 25 mm) aus Quarz befand sich in einem Rohrofen (Hersteller: Ströhlein, Länge: 200 mm), dessen eingebauter Temperaturregler das Einstellen einer Reaktionstemperatur bis 1300 K ermöglichte. Die am Quarzrohr angeschmolzene Düse (Durchmesser: 2 mm) leitete den Gasstrom direkt auf den Kühlfinger, dessen Abstand zur Düse 5 mm betrug. Das Schiffchen wurde vor dem Düsenansatz, an dem sich auch das Thermoelement des Ofens befand, plaziert.

Anhand der den Druckminderern nachgeschalteten Durchflußmesser konnten die Gasdurchsätze ermittelt werden.

Abb. 16: Aufbau der Verdampfungsapparatur



Bestimmung des Wasserdampfdrucks im Reaktionsgas:

Zur Erzeugung einer wasserdampfhaltigen Reaktionsgasmischung wurde der Sauerstoffstrom durch eine mit Wasser gefüllte Waschflasche geleitet. Das für die Berechnung des Wasserdampfdrucks erforderliche Gasvolumen des Wassers wurde experimentell ermittelt.

Hierzu wurde die in einer bestimmten Zeit im Sauerstoffstrom mitgeführte Wassermenge ausgefroren und gewogen. Über das ideale Gasgesetz wurde das Gasvolumen des Wassers und daraus der Wasserdampfdruck im Sauerstoffstrom berechnet. Der experimentell ermittelte Wasserdampfdruck ( $2,5 \cdot 10^3 \text{ N/m}^2$ ) entspricht dem aus einem Tabellenwerk [73] entnommenen Sättigungsdampfdruck des Wassers ( $2,6 \cdot 10^3 \text{ N/m}^2$ ) in Luft.

Ausgehend von der im Sauerstoffstrom enthaltene Wassermenge kann der Partialdruck des Wassers im Reaktionsgas berechnet werden.

#### 4.5.2.2. Reaktionen von Bleisulfat mit Alkalichloriden

Durch diesen Versuch sollte die Frage geklärt werden, ob bei der Anwesenheit von Alkalichloriden (Komponenten im Staub), eine thermische Mobilisierung des als Bleisulfat vorliegendem Bleis stattfindet.

Versuchdurchführung:

Es wurde eine Mischung aus Bleisulfat, Natriumchlorid und Kaliumchlorid (Molverhältnis  $\text{PbSO}_4:\text{NaCl}:\text{KCl}=1:0,5:0,5$ ) hergestellt. 2 g des Substanzgemisches wurden in ein Alsintschiffchen eingewogen und in die Verdampfungsapparatur eingeführt. Die Probe wurde im Stickstoffstrom 1 h auf 1300 K aufgeheizt. Das am Kühlfinger abgeschiedene weiße Kondensat wurde röntgenographisch untersucht. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 16, Anhang 8 aufgeführt.



#### 4.5.2.3. Reaktionen von Blei und Bleiverbindungen mit gasförmigen Reaktionspartnern

Bei diesen Modellversuchen wurde die Mobilisierung des Bleis und mögliche Sekundärreaktionen mit gasförmigen Rauchgasen unter den Betriebsbedingungen einer Müllverbrennungsanlage untersucht.

##### Versuchsdurchführung:

Für alle Versuche wurden jeweils 0,25 g des festen Edukts ( $\text{PbO}$ ,  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{Pb}$ ) in ein Alsintschiffchen eingewogen und in das kalte Quarzrohr geschoben. Die Reaktionsgase wurden, außer bei den Umsetzungen mit Bleichlorid, nach dem Erreichen der Reaktionstemperatur zugeführt. Je nach Versuch wurden zwei oder mehrere Gase (max. vier:  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{SO}_2$ ) über die Probe geleitet. Veränderbare Versuchsparameter waren die Reaktionstemperatur (500 bis 1300 K), die Reaktionszeit (Minuten bis Stunden), die Gasdurchsätze und die Partialdrücke. Nach Beendigung der Reaktionen wurden die Rückstände und die Kondensate in Wasser bzw. 1 M Salpetersäure gelöst und analysiert. Zwei Kondensate, die aus der Reaktion des Bleis bzw. Bleioxids mit Chlorwasserstoff erhalten wurden, wurden außerdem röntgenographisch untersucht.

## 5. FEHLERBETRACHTUNG

Wie in Kap.4 bereits erwähnt wurde, sind die spektrometrischen Analysenmethoden relative Analysetechniken. Für die quantitative Analyse müssen Bezugsfunktionen erstellt werden. Da die Meßwerte der Standardlösungen auch einen statistischen Fehler besitzen, liegen die Meßpunkte (Gehalt im Standard/ Meßwert) meistens nicht exakt auf einer Geraden. Man muß also eine Geradenfunktion aufstellen, die den Meßpunkten am optimalsten angeglichen ist. Eine graphische Ermittlung der Kalibriergeraden ist subjektiv. Ein mathematisch einwandfreies Verfahren ist dagegen die sogenannte Methode der kleinsten Fehlerquadrate, die im einfachsten Fall durch eine lineare Regression gegeben ist. In dieser Arbeit wurde die Bezugsfunktion mit Hilfe der linearen Regression (Formel siehe [74] ), berechnet.

Ein Qualitätsmaß für die Güte der Kalibrierung ist der Korrelationskoeffizient  $r$  (Formel siehe [74] ) der ein Maß dafür ist, wie "eng" gestreut die Datenpunkte um die Regressionsgerade sind. Der maximalste und auch optimalste Wert liegt für eine positive Steigung der Geraden bei +1. Für die Anwendung der Geraden zur Kalibrierung sollte der Korrelationskoeffizient über 0.999 liegen.

Grundlage einer Fehlerberechnung ist die statistische Fehlertheorie, die von einer Gauß- bzw. Normalverteilung der Meßwerte ausgeht [75].

Die daraus abgeleitete Standardabweichung  $s$ , die Aussagen über die Breite der Normalverteilung liefert, kann nach folgender Gleichung (Gl. 1) berechnet werden.

$$(Gl. 1) \quad s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N-1}}$$

$x_i$  : Meßwert der i-ten Messung

$\bar{x}$  : Mittelwert aller  $x_i$

N : Anzahl der Messungen

Durch die Berechnung der Standardabweichung kann u.a. die Genauigkeit eines Meßverfahrens ermittelt werden. Diese Beziehung gilt für eine unendliche Zahl von Messungen. Da in dieser Arbeit jeweils drei voneinander unabhängige Meßwerte zur Verfügung standen, stellt das berechnete s nur ein Näherungswert dar. Die in Kap. 4.4. angegebenen relativen Standardabweichungen  $s_{rel}$  wurden nach folgender Gleichung (Gl. 2) berechnet.

$$(Gl. 2) \quad s_{rel} = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 \quad [ \% ]$$

$s_{rel}$  umfaßt die Fehler bei der Probenvorbereitung wie Probenentnahme, Probeneinwaage, Pipettierung, jedoch nicht den durch die Ungenauigkeit der Kalibriergeraden verursachten Fehler.

Da in dieser Arbeit Elemente zu bestimmen waren, die in den Analysenlösungen in sehr kleinen Konzentrationen (ng/ml) vorlagen, war es wichtig, die Nachweisgrenze der Meßtechnik für das zu bestimmende Element zu ermitteln. Diese Nachweisgrenze, die die noch eindeutig nachweisbare Menge eines Elements in der Analysenlösung festlegt, ist nach Kaiser und Specker [75] mathematisch folgendermaßen definiert (Gl. 3).

$$(Gl. 3): \quad \underline{x} - \bar{x}_B = k \sqrt{2} s_B$$

$\underline{x}$  : Meßwert an der Nachweisgrenze

$\bar{x}_B$  : Mittelwert des Blindwerts

k : Faktor

$s_B$  : Standardabweichung des Blindwerts

Der Wert des in Gleichung 3 angegebenen Faktors k ist abhängig von der Anzahl der Messungen und der geforderten statistischen Sicherheit. Nach Kaiser und Specker kann für hinreichend viele Blindwertmessungen und einer statistischen Sicherheit von 99,7 %, für k der Wert 3 eingesetzt werden. Da in dieser Arbeit für die spektrometrischen Analysentechniken eine große Anzahl von Blindwerten ( $N > 30$ ) für jedes Element gemessen wurden, wurde für die Berechnung der Nachweisgrenze für k auch der Wert 3 verwendet.

## 6. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

### 6.1. Charakterisierung der Elektrofilterstäube

Für die in dieser Arbeit durchzuführenden Untersuchungen wurden Elektrofilterstäube von drei verschiedenen Müllverbrennungsanlagen (MVA Düsseldorf mit vorgeschalteter Rauchgasreinigung, MVA Bamberg und MVA Göppingen ohne vorgeschalteter Rauchgasreinigung) ausgewählt, so daß der Einfluß des quasi-trockenen Rauchgasreinigungssystems auf die Zusammensetzung und das Verhalten der Elektrofilterstäube untersucht werden konnte.

#### 6.1.1. Bestimmung der Bulkzusammensetzung

Da bisher keine vollständigen Analysen von diesen Elektrofilterstäuben vorliegen, wurde als erster Schritt eine möglichst quantitative Analyse dieser Stäube, die alle Haupt- und Nebenbestandteile sowie einige ausgewählte Spurenelemente umfassen sollte, mit Hilfe der im experimentellen Teil angegebenen Analysentechniken (siehe Kap. 4.4.) durchgeführt.

Wie aus der Tabelle 3, in der die so erhaltenen Analysenergebnisse der Elektrofilterstäube der drei Müllverbrennungsanlagen aufgeführt sind, ersichtlich ist, konnten auf diese Weise zwischen 95 und 97 % der Bestandteile erfaßt werden. Damit ist eine nahezu vollständige Bilanzierung erreicht worden.

Zum Vergleich sind aus der Literatur erhältliche Analysendaten einer aus 288 Einzelproben hergestellten Durchschnittsprobe einer Müllverbrennungsanlage in Hamburg, die ohne vorgeschaltete Rauchgasreinigung betrieben wird, wiedergegeben [8].

Tabelle 3: Zusammensetzung der Elektrofilterstäube in [mg/g]

	MVA Düsseldorf <sup>1</sup>	MVA Bamberg <sup>2</sup>	MVA Göppingen <sup>3</sup>	MVA Hamburg <sup>4</sup> [8] (Literaturdaten)
Na	10	28	31	25
K	16	43	51	31
Ca	340	99	104	86
Mg	10	17	19	9
Zn	9	20	30	24
Fe	13	33	33	33
Al	35	71	74	87
Si	70	159	117	k.A.
Ti	4	8	9	k.A.
Cu	0,5	2	1,3	1,1
Ni	0,4	1	0,2	0,3
Cd	0,3	0,4	0,4	0,3
Pb	2,5	7,5	13	8
Mn	0,4	1,5	2,0	1,1
Cr	0,4	0,8	1,0	0,8
Sn	1,2	2,3	3,0	k.A.
S	10	27	26	k.A.
F	1,0	2,0	3,0	k.A.
Cl	52	25	50	k.A.
C	59	18	50	k.A.
H <sub>2</sub> O	44	12	18	k.A.
O	295	368	321	k.A.
Summe:	974	946	957	307

2, 3, 4 :ohne vorgeschaltete Rauchgasreinigung

1 : mit vorgeschalteter Rauchgasreinigung

k.A. : keine Angaben

Wie Tabelle 3 zeigt, stimmen die Analysendaten der Elektrofilterstäube aus den Müllverbrennungsanlagen Bamberg und Göppingen, die ohne Rauchgasreinigung vor den Elektrofiltern betrieben werden, größenordnungsmäßig mit den Hamburger Werten überein. Damit können diese drei als charakteristische Vertreter dieser so erzeugten Elektrofilterstäube angesehen werden. Der Elektrofilterstaub der Müllverbrennungsanlage Düsseldorf weist durch die vorangeschaltete quasi-trockene Rauchgasreinigung eine andere Zusammensetzung auf. So ist, wie aufgrund des zusätzlich eingebrachten  $\text{Ca(OH)}_2$  zu erwarten war, der Calciumgehalt im Elektrofilterstaub der MVA Düsseldorf gegenüber den anderen Elektrofilterstäuben von ca. 10 auf 34 % angestiegen. Sollte dies jedoch der einzige Effekt der Rauchgasreinigung mittels  $\text{Ca(OH)}_2$  sein, so würde man erwarten, daß sich die prozentualen Anteile der meisten anderen Elemente etwa um den Faktor 1,4 verringern würden. Dies ist aber keineswegs generell der Fall. So ist bei den meisten Metallen eine wesentlich stärkere prozentuale Abnahme zu beobachten. Das ist darauf zurückzuführen, daß außer dem Calcium noch weitere Staubbestandteile wie Wasser, Chloride und Kohlenstoff einen gleich hohen, oder sogar höheren Gehalt im Elektrofilterstaub Düsseldorf gegenüber den anderen Elektrofilterstäuben der Anlagen Bamberg und Göppingen aufweisen. Zum einen wird durch das hygroskopische  $\text{Ca(OH)}_2$  mehr Wasser in den Elektrofilterstaub eingebunden, zum anderen erhöht sich durch die zusätzliche Abscheidung des HCl aus dem Rauchgas der Chloridgehalt im Elektrofilterstaub. Ein Grund für den hohen Kohlenstoffgehalt in der Düsseldorfer Probe kann nicht angegeben werden.

Marnet et al. [38] beobachteten bei ihren Analysen von gasförmigen und partikelförmigen Schwermetallen im Rohgas und im Reingas, daß bei der Rauchgaswäsche durch die Temperaturabsenkung um 100 K zusätzlich gasförmige Schwermetalle, wie z.B. Cadmium, die ansonsten den Elektrofilter passieren, im Rauchgasstrom auskondensieren und im Elektrofilter abgeschieden werden. Dadurch kann der vergleichsweise hohe Cadmiumgehalt in dem Elektrofilterstaub der MVA Düsseldorf erklärt werden.

In dieser Arbeit sollte aber auch vor allem die Phasenzusammensetzung der Elektrofilterstäube ermittelt werden, wobei das besondere Interesse den Bleiverbindungen galt. Anhand der Analysendaten (Tabelle 3) kann bereits abgeschätzt werden, welche Elemente als kristalline Phasen mittels der Röntgendiffraktometrie nachgewiesen werden können. Die Röntgendiffraktometrie ist mit einer Nachweisgrenze von 1 bis 10 % (abhängig von der Matrix) [62] eine relativ unempfindliche phasenanalytische Methode, so daß hauptsächlich nur eine Phasenbestimmung der Verbindungen der Haupt- und Nebenelemente möglich ist. Bis auf das Schwermetall Blei, das mit 0,25 bis 1,3 Gew.-% in den drei untersuchten Elektrofilterstäuben vorliegt, sind die Gehalte an weiteren umweltrelevanten Schwermetallen zu gering, um mit diesem Verfahren noch erfaßt werden zu können. In Tabelle 4 sind die mittels der Röntgendiffraktometrie ermittelten Phasen (vergl. Tab. 13 bis 15, Anhang 8) aufgeführt.

Tabelle 4: Phasenbestand der originalen Elektrofilterstäube  
(Goniometeraufnahme)

Elektrofilterstaub der Müllverbrennungsanlage	anhand der ASTM-Datei identifizierte kristalline Verbindungen			
Bamberg	SiO <sub>2</sub>	NaCl	KCl	CaSO <sub>4</sub>
Göppingen	SiO <sub>2</sub>	NaCl	KCl	CaSO <sub>4</sub>
Düsseldorf	SiO <sub>2</sub>	NaCl	KCl	Ca(OH) <sub>2</sub> CaCl <sub>2</sub> •Ca(OH) <sub>2</sub> •2H <sub>2</sub> O CaSO <sub>4</sub> *

\*nicht eindeutig identifizierbar



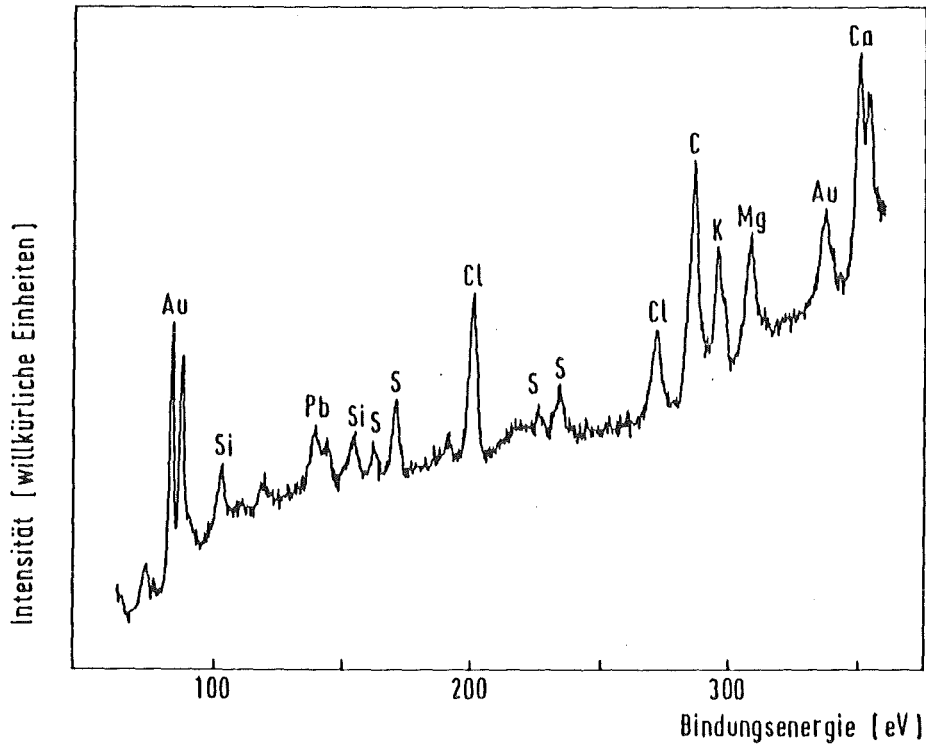
Auch bei der röntgenographischen Phasenanalyse zeigen sich Unterschiede zwischen Müllverbrennungsanlagen mit und ohne Rauchgasreinigung. Bei der Eindüsung einer  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Suspension in das Rauchgas wird, durch Reaktion mit dem Schadgas  $\text{HCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$  gebildet [76]. Deshalb findet man im Elektrofilterstaub Düsseldorf neben nicht umgesetztem  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , das durch die Rauchgasreinigung gebildete  $\text{CaCl}_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Die Linien, die nicht zu den Hauptphasen gehören, können keinen weiteren Verbindungen eindeutig zugeordnet werden, da viele Überlappungen der Peaks, die im Gegensatz zu den Röntgenreflexen von reinen kristallinen Verbindungen verbreitert und niedriger sind, zu Fehlinterpretationen führen können. Der Vergleich der berechneten d-Werte mit den Gitterkonstanten möglicher Bleiverbindungen (ASTM Kartei) zeigte, daß trotz des Bleigehaltes von 1,3 Gew.-% im Staub der MVA Göppingen röntgenographisch keine Bleiverbindung in den originalen Elektrofilterstäuben nachgewiesen werden kann.

#### 6.1.2. Speziesbestimmung an der Oberfläche

Da mit der röntgenographischen Phasenanalyse die Bleispezies nicht identifiziert werden konnte, wurde als weitere Technik die ESCA (s. Kap. 4.4.4.2.) eingesetzt, die zum einen dazu geeignet ist, bei ausreichender Konzentration den Oxidationszustand oder die Verbindungsform der an der Oberfläche befindlichen Komponenten zu bestimmen [77], zum anderen wegen des großen Photoionisationswirkungsquerschnitts ( $\sigma=22,7$ ) [70] für Blei eine ausreichend kleine Nachweisgrenze für dieses Element besitzt.

In Abbildung 17 ist ein Ausschnitt des XPS-Übersichtsspektrums des Elektrofilterstaubes der MVA Göppingen, der mit 1,3 Gew.-% gegenüber den beiden anderen Stäuben eine hohe Bleikonzentration aufweist, wiedergegeben. Die Elektrofilterstäube der MVA Bamberg und Düsseldorf wurden bei diesen Untersuchungen aus Zeitgründen und aufgrund ihrer geringen Bleikonzentrationen (vergl. Tab. 3, Kap. 6.1.1.) nicht untersucht.

Abb. 17: Ausschnitt des XPS-Spektrums des Elektrofilterstaubs aus der MVA Göppingen



Obwohl das Blei gegenüber den anderen analysierten Elementen (siehe Tab. 3, Kap. 6.1.1.) in einer geringen Konzentration vorliegt, ist das Dublett des 4f-Photopeaks des Bleis, wie auch aufgrund des hohen Photoionisationswirkungsquerschnitts zu erwarten war, deutlich zu sehen. Weitere Gehalte von umweltrelevanten Schwermetallen, wie z.B. der des Cadmiums, liegen unterhalb der Nachweisgrenze und können mit dieser Technik nicht mehr erfaßt werden.

Die geringe Konzentration des Bleis in dem Elektrofilterstaub ist jedoch auch der Grund, daß die Augerlinie des Bleis, die wesentlich schwächer ist als die Photolinien, nicht ausgewertet werden kann. So ist es für diese Probe nicht möglich, den Augerparameter  $\alpha'$ , der ein Kriterium für die Identifizierung der Bleispezies darstellt, zu berechnen. Deshalb ist die Charakterisierung der chemischen Umgebung

des Bleis nur über die Energielage des Dubletts des 4 f-Photopeaks möglich.

In der nachfolgenden Tabelle 5, Spalte 2 sind die in dieser Arbeit gemessenen aufladungskorrigierten Bindungsenergien des  $4 f_{7/2}$ -Photopeaks des Bleis im Elektrofilterstaub und in den Bleiverbindungen (Referenzsubstanzen) aufgeführt. In der vierten Spalte sind zum Vergleich Werte, die von anderen Arbeitsgruppen gemessen wurden, wiedergegeben. Außerdem sind in den Spalten 3 und 5 die jeweils zur Korrektur der Aufladung benutzten Standards angegeben.

Tabelle 5: Bindungsenergien des Blei  $4 f_{7/2}$  Photopeaks für Bleiverbindungen und Elektrofilterstaubproben

Proben	Bindungsenergie Pb $4 f_{7/2}$ in [eV]			
	diese Arbeit	Standard	Literaturwert	Standard
Pb (Metall)	136,6		136,6 [78]	b
PbO	-		137,7 [78]	b
PbO <sub>2</sub>	-		137,4 [78]	b
PbCl <sub>2</sub>	138,4	a	138,7 [79]	b
PbS	-		137,3 [78]	b
PbS <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-		138,2 [78]	b
PbSO <sub>3</sub>	-		138,4 [78]	b
PbSO <sub>4</sub>	139,5	a	139,3 [78]	b
Elektrofilterstaub				
MVA Göppingen:				
ungesiebt	139,5	a		

a: Au  $4f_{7/2}$  = 84,0 eV

b: C 1s = 284,6 eV ( C 1s Wert in dieser Arbeit: 284,8 eV)

Durch einen Vergleich der Energielage des Pb  $4f_{7/2}$  Photopeaks in der Staubprobe mit Literaturwerten und den Daten, die durch die Messung der Bleiverbindungen erhalten wurden, wird ersichtlich, daß das Blei im Elektrofilterstaub an der Oberfläche als Bleisulfat vorliegt. Während jedoch der Literaturwert der Bindungsenergie des Pb  $4f_{7/2}$  Photopeaks im Bleisulfat mit dem Wert in dem gemessenen Bleisulfat -falls man beide Proben auf die C 1s-Linie (284,8 eV) bezieht- übereinstimmt, ist im Falle von Bleichlorid eine Differenz von 0,5 eV zu beobachten. Dieser Unterschied ist wahrscheinlich auf verschiedene Spektrometersysteme der Autoren zurückzuführen. Zusätzlich ist zu berücksichtigen, daß die Energielage des  $4f_{7/2}$  Photopeak des Bleis im Bleisulfat von allen in Frage kommenden Bleiverbindungen am höchsten ist. Somit kann die Vermutung, daß das Blei bei der Verbrennung als Bleichlorid mobilisiert wird und es deshalb im Elektrofilterstaub in dieser Form vorliegt, nicht bestätigt werden. Das Ergebnis deutet eher darauf hin, daß Sekundärreaktionen des Bleichlorids mit schwefelhaltigen Reaktionspartnern zur Bildung von Bleisulfat, das dann im Elektrofilterstaub analysiert werden kann, führen.

Die Energielage der Photo- und Augerlinien des Chlors und des Schwefels können zur zusätzlichen Bestimmung der Bleispezies nicht herangezogen werden, da diese Anionen zum größten Teil den Alkali- und Erdalkalielementen zuzuordnen sind (vergl. Tab. 4). Die Bindungsenergien weiterer Metalle wie Calcium und Zink zeigen, daß sie an der Oberfläche in oxidiert Form vorliegen.

Mit der röntgenographischen Phasenanalyse konnte eine sulfatische Komponente ( $\text{CaSO}_4$ ) identifiziert werden. Wie aus dem XPS-Spektrum (s. Abb. 17) des Elektrofilterstaubs aus der MVA Göppingen ersichtlich wird, tritt bei diesen Messungen neben dem sulfatischen Schwefel bei 169,8 eV, eine zweite Schwefellinie bei 162,05 eV auf, die wie die Tabelle 6 zeigt, einem sulfidischen Schwefel entspricht.

Tabelle 6: Vergleich der Bindungsenergien der S 2p-Photoelektronen aus Schwefelverbindungen und aus dem Elektrofilterstaub der MVA Göppingen

Bindungsenergie Elektrofilter- staub [ eV ]	Standard	Bindungsenergie Referenzsub- stanzen [ eV ]	Standard	Schwefelspezies
-		164,2 [80]	b	S
162,05	a	162,2 [81]	b	ZnS
-		167,0 [81]	b	NaSO <sub>3</sub>
169,8	a	169,8	a	CaSO <sub>4</sub> *

a : Au 4f<sub>7/2</sub> = 84,0 eV

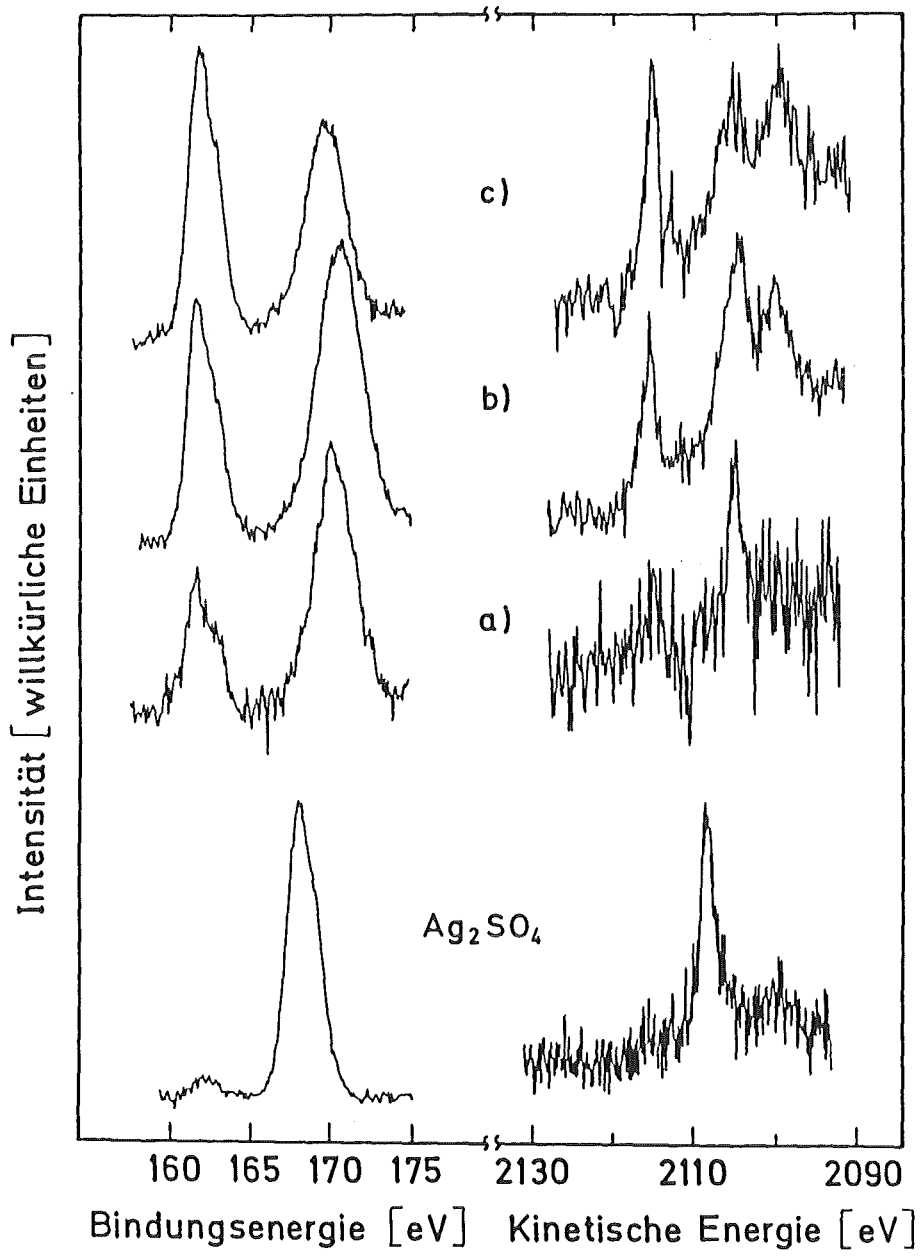
b : nicht bekannt

\* : eigene Messung

Während der niederenergetische und der sulfatische S 2p Photopeak des Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (siehe Abb. 18) die typische Form einer durch Spin-Bahn-Kopplung aufgespaltenen Linie aufweist, ist der höherenergetische Schwefelpeak weitgehend symmetrisch und deutlich verbreitert. Das deutet darauf hin, daß er aus mindestens zwei Schwefelspezies besteht.

Um nun zu untersuchen, ob diese verschiedenen Schwefelspezies auch im originalen Elektrofilterstaub vorlagen, oder sich erst durch das Bestrahlen mit Röntgenquanten gebildet haben, wurde die Messung an derselben Probe noch zweimal wiederholt. In der nächsten Abb. 18 sind die S 2p- und die S Auger-Elementfelder der drei Messungen übereinander aufgetragen.

Abb. 18: S 2p-Elementfeld und S-Auger-Elementfeld des Elektrofilterstaubs aus der MVA Göppingen



a) 1. Messung

b) 2. Messung

c) 3. Messung

Man sieht deutlich im S 2p-Feld, daß sich das Verhältnis der Peakintensitäten zueinander mit zunehmender Bestrahlungsdauer verändert, und daß im Augerfeld (s. Abb. 18, Spektrum b und c) drei Schwefellinien zu erkennen sind.

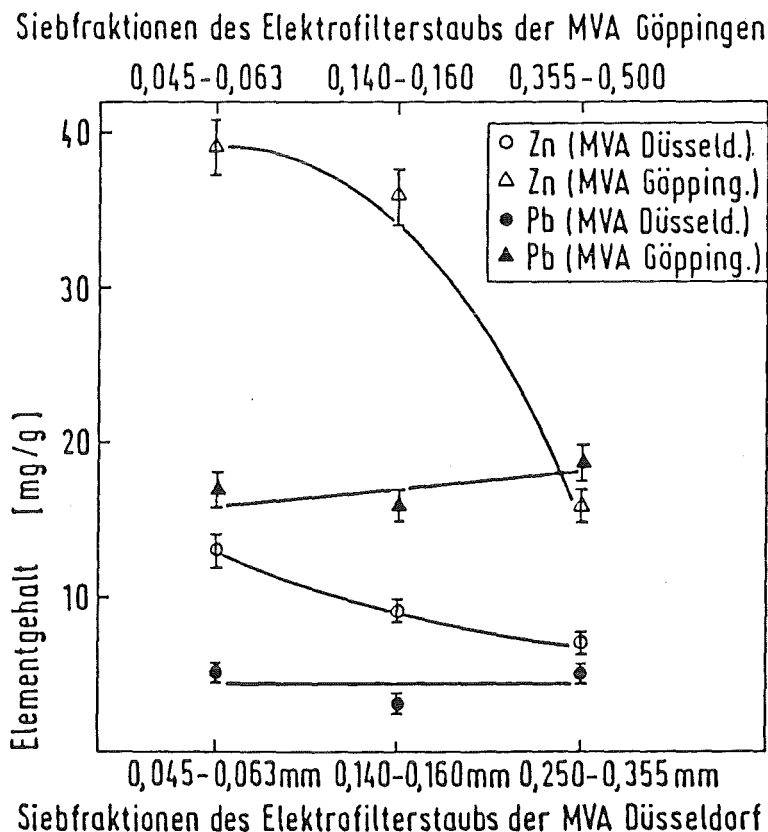
Das bedeutet, daß während der Bestrahlung mit Röntgenquanten Reaktionen der Schwefelspezies stattfinden. Ein Vergleich zwischen den Messungen an dem Elektrofilterstaub und an Standardsubstanzen mit vier- und sechswertigen Schwefelverbindungen zeigt, daß nur der vierwertige Schwefel durch Röntgenbestrahlung bis zum zweifach negativen Schwefel reduziert wird. Das Aufwachsen einer sulfidischen Komponente wie es die Abbildung 18 zeigt, kann als Hinweis auf das Vorhandensein einer vierwertigen Spezies an der Oberfläche gewertet werden. Weitergehende Untersuchungen konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden, so daß die Frage, ob mehrere Schwefelspezies im unbestrahlten originalen Elektrofilterstaub vorliegen, nicht beantwortet werden kann.

Ein Hinweis darauf, daß im Bulk des originalen Staubs nur eine Schwefelspezies auftritt, geben die in Tabelle 19 (Anhang 8) aufgeführten Ergebnisse der Schwefel- und Sulfatanalysen (s. Kap. 4.4.3.2. und 4.4.3.3.) der Elektrofilterstäube, die zeigen, daß die Konzentration des Gesamtschwefels (analysiert als  $\text{SO}_2$ ) nicht über der des als Sulfat analysierten Schwefels liegt.

#### 6.1.3. Einfluß der Korngröße auf die Zusammensetzung

Anhand der Analysenergebnisse der Kornfraktionen (siehe Tabelle 25 und 26, s. Anhang 8), die zur magnetischen Abtrennung herangezogen wurden, konnte man erkennen, daß die Zinkgehalte mit kleiner werdender Korngröße zunahm. Weitere Elemente wie Eisen, Kupfer, Cadmium und Blei zeigten diese Konzentrationszunahme mit abnehmender Korngröße (Korngröße  $>45 \mu\text{m}$ ) nicht. Zur Veranschaulichung sind die Analysenwerte des Bleis und des Zinks in Abhängigkeit von der Korngröße graphisch (siehe Abb. 19) dargestellt.

Abb. 19: Abhängigkeit der Blei- und Zinkgehalte in den Elektrofilterstäuben der Anlagen Göppingen und Düsseldorf von der Korngröße



Aus der Literatur entnommene Analysendaten von Stäuben aus Kohlekraftwerken, die mit Hilfe eines Kaskadenimpaktors direkt aus dem Rauchgas gesammelt wurden, ergaben jedoch, daß der Bleigehalt in der kleinsten Kornfraktion (Korngröße: < 0,001 mm) am höchsten war [82, 83, 84]. Deshalb lag die Vermutung nahe, daß diese Bleianreicherung in den in dieser Arbeit untersuchten Elektrofilterstäuben erst bei kleineren Korngrößen (< 0,045 mm) zu beobachten ist. Um möglichst kleine Kornfraktionen und damit eine mögliche Anreicherung des Bleis zu erreichen, wurde die in Kap. 4.3.3. beschriebene Naßsiegung



durchgeführt. Zur Naßsiegung wurde von vornherein der Elektrofilterstaub der MVA Göppingen, der den höchsten Bleigehalt hat, verwendet.

Die in der Tabelle 7 wiedergegebenen Analysendaten der Kornklassen lassen erkennen, daß für Korngrößen  $< 0,050$  mm der bereits für größere Kornklassen  $> 0,045$  mm beobachtete Anreicherungseffekt des Zinks auch für weitere Schwermetalle wie Blei und Cadmium gilt. Während die Chlor- und die Schwefelkonzentrationen in den Stäuben mit kleiner werdender Korngröße erhöht werden, sinken die Gehalte der Hauptbestandteile wie Silizium, Aluminium, Titan und Sauerstoff oder bleiben konstant wie beim Eisen.

Obwohl der Bleigehalt in der kleinsten Siebfraction ( $< 0,010$  mm) bei 31 mg/g lag, konnte röntgendiffraktometrisch keine Bleispezies nachgewiesen werden. Das bedeutet, daß selbst eine Anreicherung des Bleis von 13 mg/g auf 31 mg/g nicht ausreicht, neben der im Überschuß vorhandenen Matrix eine Bleiverbindung zu charakterisieren.

Tabelle 7: Elementgehalte in den Siebfractionen des Elektrofilterstaubs Göppingen in [mg/g]

Element	Korngröße [mm]		
	$< 0,010$	$0,010-0,050$	$> 0,050$
Zn	40	39	26
Fe	30	32	31
Al	59	71	74
Si	47	111	124
Ti	3	7	10
Cu	2	1,6	0,9
Cd	0,7	0,4	0,3
Pb	31	12	8
F	9	8	5
Cl	130	73	45
S	48	37	30
O	242	325	360

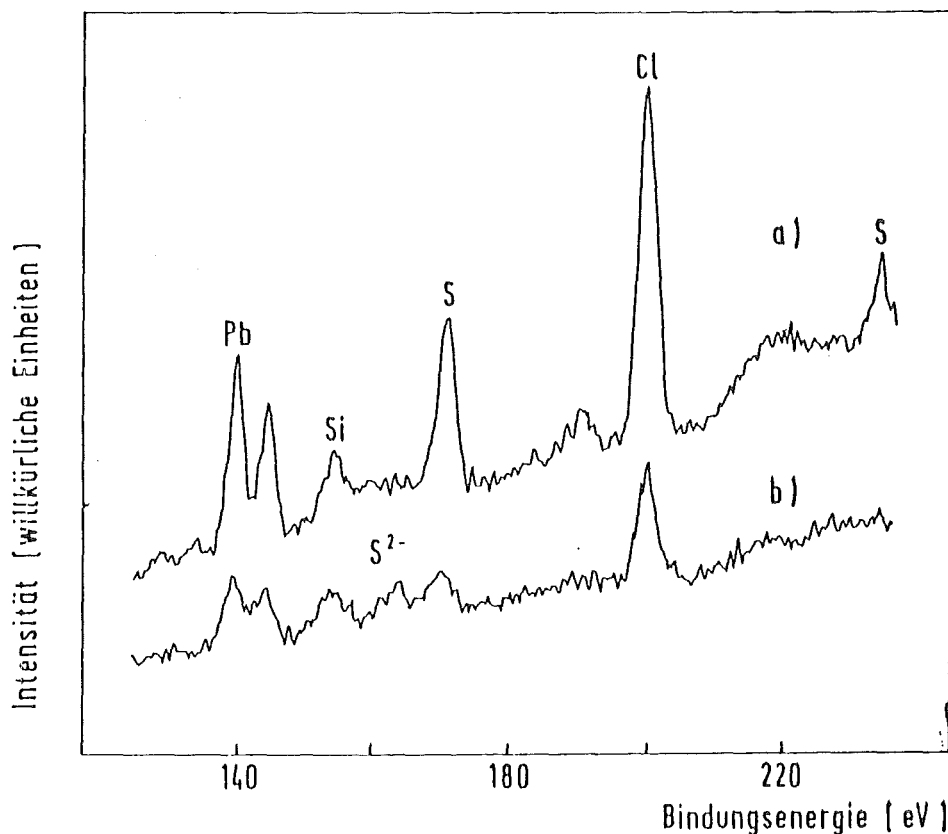
#### 6.1.4. Bestimmung der an der Oberfläche der Staubteilchen befindlichen Elemente bzw. Verbindungen

Oberflächenanalytische Untersuchungen an Stäuben aus Kohlekraftwerken haben gezeigt, daß u.a. eine Anreicherung des Bleis an der Oberfläche zu beobachten ist [85].

Anhand der ESCA-Untersuchungen sollte auch die Frage geklärt werden, welche Elemente an der Oberfläche angereichert sind und inwieweit Analogien zu den Flugstäuben aus Kohlekraftwerken beobachtet werden können.

Hierzu wurde die feinste Siebfraction des Elektrofilterstaubs der MVA Göppingen (Korngröße  $< 10 \mu\text{m}$ ), die einen Bleigehalt von 3,1 Gew.-% aufweist, eingesetzt. Nach der ersten Messung wurde die Probe 10 Minuten (siehe Kap. 4.4.4.2.) mit Argonionen gesputtert und wiederholt gemessen. In der Abb. 20 sind die Photopeaks des Bleis und des Schwefels vor und nach dem Sputtern eingezeichnet.

Abb. 20: Ausschnitt des XPS-Spektrums der kleinsten Siebfraction des Elektrofilterstaubs aus der MVA Göppingen ( $< 10 \mu\text{m}$ ) vor a) und nach dem Sputtern b)



In beiden Spektren (Abb. 20) entspricht die Bindungsenergie des Pb  $4f_{7/2}$ -Peaks von 139,5 eV der Bindungsenergie im originalen Staub, d.h. auch in der kleinsten Siebfraktion des Elektrofilterstaubs der MVA Göppingen liegt das Blei vor und nach dem Sputtern als Bleisulfat vor.

Wie aus der Abb. 20 zu sehen ist, ist in der gesputterten Probe ein sulfidischer Schwefel (162,1 eV) vorhanden (vergl. Tabelle 6, Kap. 6.1.2.) der in der ungesputterten Probe nicht zu sehen war. Das weist wiederum auf eine Bildung einer zweiten Schwefelspezies durch die Bestrahlung oder das Sputtern hin (vergl. Kap. 6.1.2.).

Es wird auch ersichtlich, daß die Peakintensitäten des Bleis und des Schwefels durch das Abtragen der Oberfläche verringert werden. Um die Größe der Abnahme abschätzen zu können, wurde die semiquantitative Zusammensetzung der ungesputterten und der gesputterten Probe berechnet (siehe Kap. 4.4.4.2.) und tabellarisch in der Tabelle 8 wiedergegeben. Für die Berechnung des Schwefelgehaltes in der gesputterten Probe wurde die Summe der Peakflächen beider Photolinien herangezogen.

Wie aus dieser Tabelle zu sehen ist, ändert sich die Zusammensetzung der Probe nach dem Abtragen der Oberfläche. Während die Gehalte von Pb, Na, K, Zn, S, O und Cl nach dem Sputtern kleiner sind, nehmen die Gehalte von Si, Al, Mg, Ca und C zu. Das zeigt, wie auch bei den Stäuben an Kohlekraftwerken gefunden wurde, daß die Matrix der Staubteilchen aus Kohlenstoff und Calcium-Magnesium-Aluminium-Silikaten besteht, auf der im Zuge der Rauchgaskühlung die leichtflüchtigen Metallchloride und das  $SO_2$  bzw.  $SO_3$  auskondensieren.

Tabelle 8: Zusammensetzung des Elektrofilterstaubs der MVA Göppingen  
(Korngröße < 10 µm) vor und nach dem Sputtern in [Gew.-%]

Element/Photopeak	Vor dem Sputtern	Nach dem Sputtern
Pb/4f <sub>7/2</sub>	4,4	3,8
S /2p	2,4	1,9
Ca/2p	7,0	8,3
O /1s	17,7	12,4
Zn/2p <sub>3/2</sub>	4,1	2,2
Cl/2p <sub>3/2</sub>	16,3	7,8
C /1s	26,9	45,8
Al/2s	1,5	4,5
Si/2s	2,8	4,8
Na/1s	1,4	0,5
Mg/2s	3,8	4,1
K /2p <sub>1/2</sub>	11,8	3,8

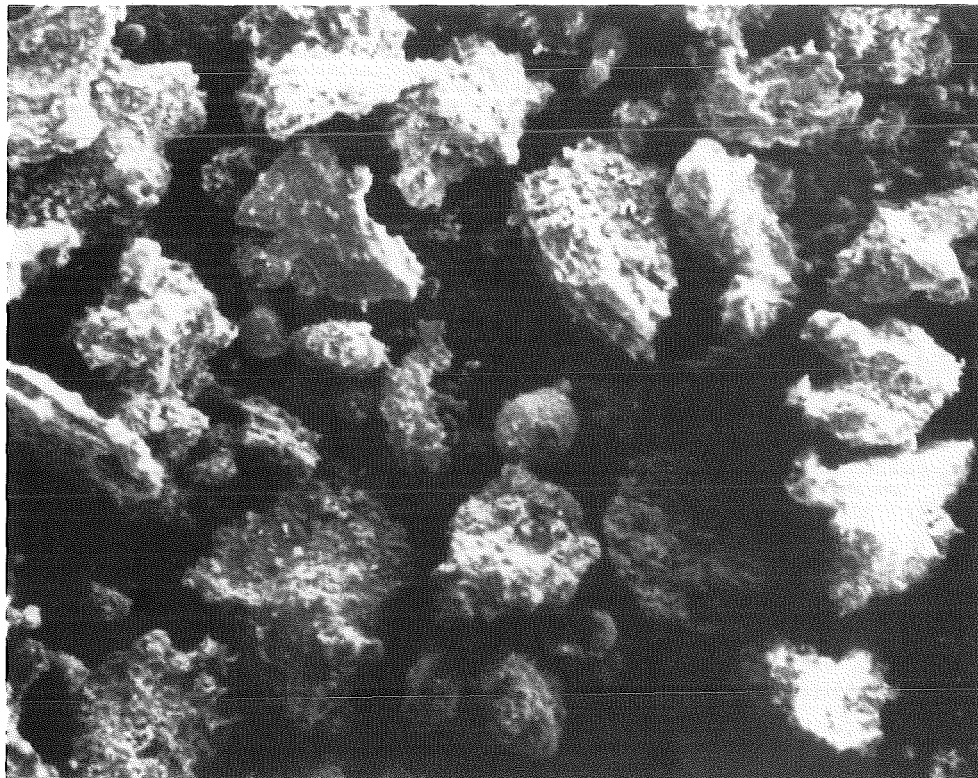
#### 6.1.5. Einbindung von Metallen in der magnetischen Phase

Wie bereits in Kap. 4.3.4. beschrieben wurde, diente die Separation der magnetischen eisenhaltigen Teilchen dazu, die Einbindung des Bleis und weiterer Metalle in den magnetischen Phasen zu ermitteln.

Da es mit dem REM-EDAX (vergl. Kap. 4.4.5.) möglich ist, einzelne Partikel bezüglich ihrer Morphologie und Elementzusammensetzung zu untersuchen, wurden die mit dem Handmagneten abgetrennten stark magnetischen Teilchen mit dieser Technik untersucht. Nachfolgend ist die topographische Aufnahme der stark magnetischen Fraktion des Elektrofilterstaubs aus der MVA Göppingen mit einer Korngröße von 0,140 bis 0,160 mm wiedergegeben. In dieser Fraktion konnte

röntgendiffraktometrisch Magnetit und Hämatit (siehe Tabelle 17, Anhang 8) nachgewiesen werden.

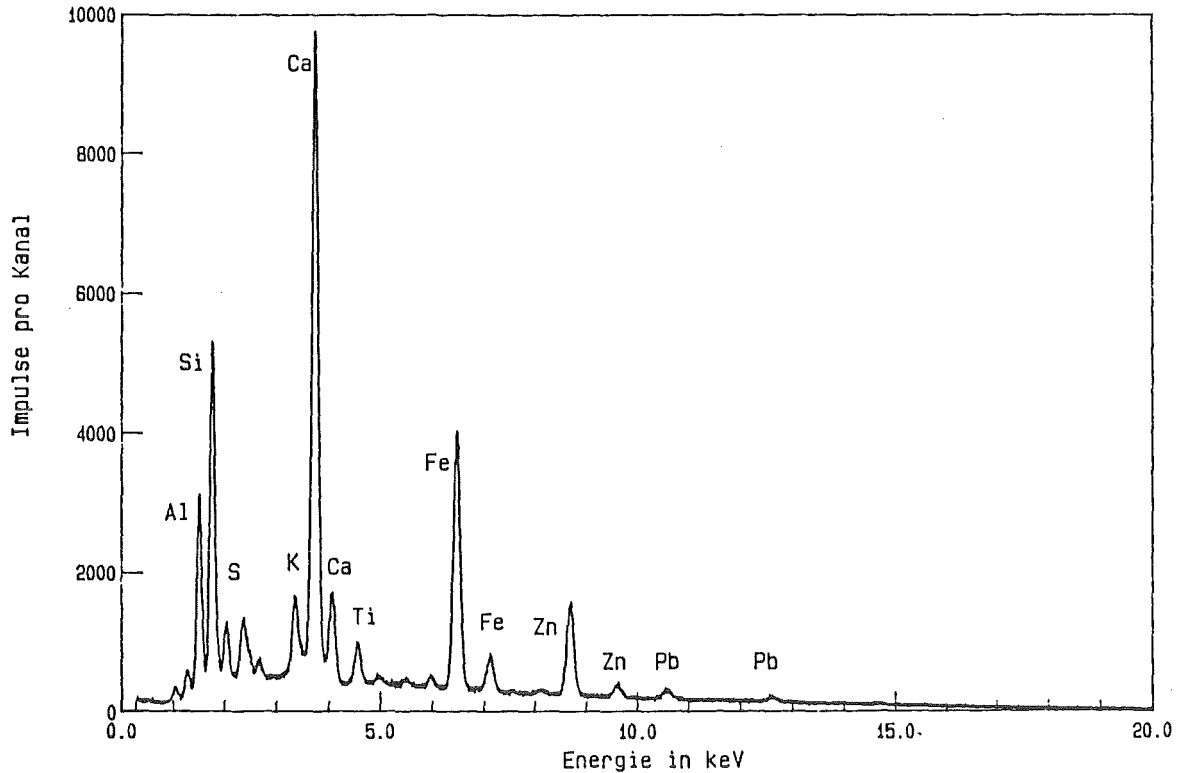
Abb. 21: Rasterelektromikroskopische Aufnahme der stark magnetischen Fraktion des Elektrofilterstaubs aus der MVA Göppingen (Siebfraktion: 0,140 - 0,160 mm)



Vergrößerung: 85 ×

Die magnetischen Teilchen, die in der Abb. 21 dargestellt sind, weisen keine charakteristische Gestalt auf. Das in der Abb. 22 aufgezeigte Röntgenfluoreszenzspektrum dieser Teilchen läßt erkennen, daß neben dem Eisen, Calcium-Aluminium-Silikate auftreten. Die Röntgenfluoreszenzspektren (als Vertreter siehe Spektrum in Abb. 22) der einzelnen Partikel zeigen, daß diese Verwachsungen auch an den Einzelpartikeln zu finden sind.

Abb. 22: Röntgenfluoreszenzspektrum der stark magnetischen Fraktion  
des Elektrofilterstaubs Göppingen (Übersichtsaufnahme)  
Siebfraktion: 0,140 - 0,160 mm



Da die an das Rasterelektronenmikroskop angeschlossene Röntgenspektralanalyse hier keine quantitative Aussage ermöglicht, und es von Interesse war, wie die Elemente auf die magnetischen und nicht magnetischen Fraktionen verteilt sind, wurden die Fraktionen mit den in Kap. 4.4. aufgeführten Verfahren analysiert. Die daraus berechneten prozentualen Elementaufteilungen zwischen den magnetischen und den nicht magnetischen Fraktionen sind in den Tabellen 28 und 29, siehe Anhang 8 wiedergegeben. Als Beispiel sind die Ergebnisse, die für die mittlere Kornfraktion des Elektrofilterstaubs der MVA Düsseldorf und des Elektrofilterstaubs der MVA Göppingen erhalten wurden, zusätzlich in der Tabelle 9 aufgeführt.

Bei den Analysen wurden die Alkali- und Erdalkalimetalle nicht bestimmt, da diese bei der Vorbehandlung (Entfernung der Salze durch wäßrige Auslaugung, Kap. 4.3.1.) teilweise gelöst wurden.

Obwohl im Elektrofilterstaub der MVA Düsseldorf durch die wäßrige Auslaugung vor der magnetischen Auftrennung das Blei zum größten Teil gelöst wurde, wurde die Einbindung des nicht gelösten Blei in der magnetischen und nicht magnetischen Phase ermittelt.

Der Elektrofilterstaub der MVA Bamberg wurde wie bereits in Kap. 4.3.4. erwähnt nicht auf seine magnetischen Phasen untersucht.

Tabelle 9: Prozentuale Aufteilung der Elemente auf die magnetischen und nicht magnetischen Fraktionen der Elektrofilterstäube aus den Anlagen Düsseldorf und Göppingen in [ % ]  
(Siebfraktion: 0,140 - 0,160 mm)

Element	MVA Düsseldorf		MVA Göppingen	
	magnetische Fraktion*	nicht magnetische Fraktion**	magnetische Fraktion*	nicht magnetische Fraktion**
Fe	59	41	71	29
Zn	7	93	29	71
Pb	9	91	25	75
Cd	11	89	29	71
Cu	15	85	30	70
Mn	20	80	43	57
Ni	60	40	41	59
Cr	45	55	40	60
Al	13	87	31	69
Ti	15	85	7	93

\* magnetische Fraktion: Summe aus stark und weich magnetische Fraktion

\*\* nicht magnetische Fraktion: Restprobe

Die anderen magnetisch aufgetrennten durch Trockensiebung erhaltenen Siebfraktionen, deren Analysenergebnisse in den Tabellen 28 und 29 siehe Anhang 8, aufgeführt sind, zeigen die gleichen Verteilungen der Elemente auf die magnetischen und nicht magnetischen Fraktionen und werden nicht separat diskutiert. Ein Vergleich der Eisengehalte in den magnetischen und nicht magnetischen Phasen ergab, daß das Eisen nicht vollständig mit dem Handmagneten abgeschieden wurde. Das kann mehrere Gründe haben. Zum einen könnte nicht alles Eisen als Magnetit oder Hämatit vorliegen, zum anderen ist in den Teilchen, die noch diamagnetische Elemente enthalten, der Eisengehalt so gering, daß die magnetische Kraft des Handmagneten nicht ausreicht, diese Partikelchen abzutrennen. Eine Anreicherung kann auch für das paramagnetische Nickel festgestellt werden. Weitere paramagnetische Elemente wie z.B. Mangan und Chrom sind nur minimal in den magnetischen Phasen angereichert. Die anderen in der Tabelle 9 aufgeführten Elemente sind in den nicht magnetischen Fraktionen minimal angereichert. Das Blei weist die Tendenz auf, in der nicht magnetischen Fraktion angereichert zu sein.

Die in der Tabelle 9 dargestellten Ergebnisse zeigen, daß die vorgeschaltete Rauchgasreinigung keinen Einfluß auf die Verteilung der Elemente auf die magnetischen und nicht magnetischen Fraktionen hat.

#### 6.1.6. Löslichkeitsverhalten

Wie eingangs erwähnt, kann die Auslaugung von auf Deponien gelagerten Filterstäuben durch Witterungseinflüsse zu bedenklichen Schwermetallkonzentrationen im Deponiesickerwasser führen, wobei die auslaugbaren Mengen wesentlich von der Spezies, in der die umweltrelevanten Elemente vorliegen, abhängen.

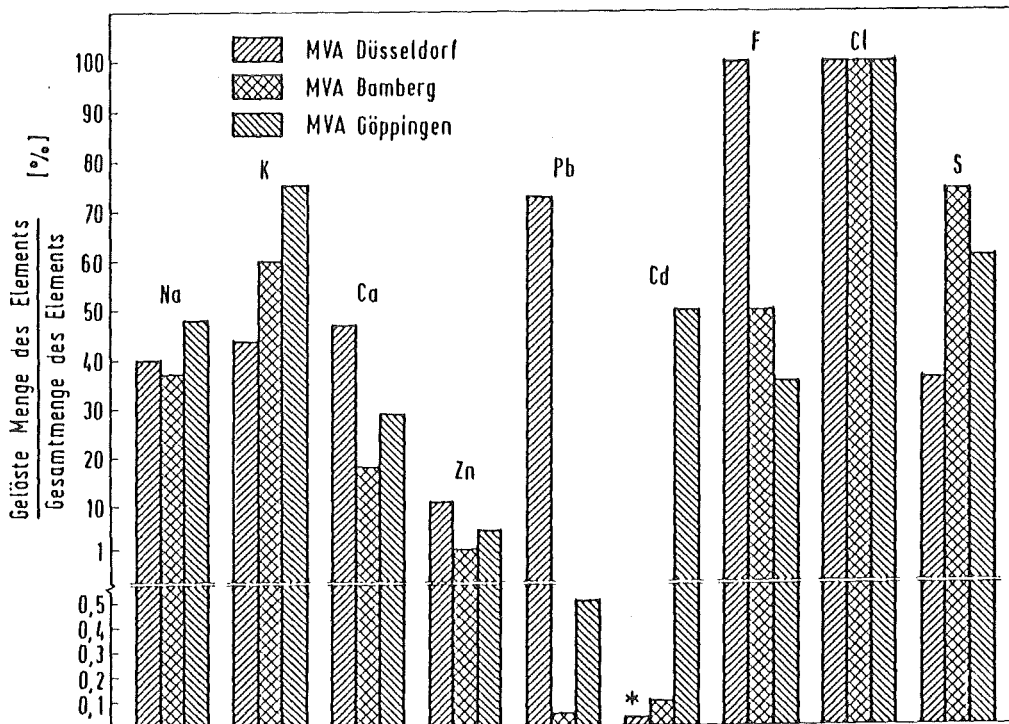
So sollte das Blei, das an der Oberfläche des Elektrofilterstaubs der MVA Göppingen als Bleisulfat vorliegt eine geringe Mobilisierbarkeit bei den wäßrigen Auslaugungen (siehe Kap. 4.3.1.) aufweisen. Das ist wie in der Tabelle 20, siehe Anhang 8, zu sehen ist, für die Elektrofilterstäube aus den Anlagen in Göppingen und Bamberg der Fall.



Dies gilt jedoch nicht für den Elektrofilterstaub aus der Müllverbrennungsanlage Düsseldorf, die mit einer vorgeschalteten quasitrockenen Rauchgasreinigung ausgestattet ist.

Anhand der nächsten Abb. 23, die die in Lösung gegangenen Ionen wiedergibt, kann angegeben werden, wie hoch der prozentuale Anteil der bei der wäßrigen Auslaugung gelösten Elemente ist.

Abb. 23: Prozentualer Anteil der bei der wäßrigen Auslaugung in Lösung gegangener Elemente am Gesamtelementgehalt in [Gew.-%]



\*: Nachweisgrenze

Probemenge: 1,00 g

Wassermenge: 100 ml

Auslaugzeit: 1 h

Aus der Abb. 23 geht hervor, daß bei einem Wasser zu Feststoffverhältnis von 1:100 die Chloride vollständig in Lösung gegangen sind. Das könnte eventuell zu einer erhöhten Chloridfracht im Grundwasser und damit zu einer Umweltbelastung führen, wobei weitergehende Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt wurden.

Von Bedeutung ist vor allem die Tatsache, daß gerade die umweltrelevanten Schwermetalle Pb und Cd im Gegensatz zu den anderen analysierten Elementen, wie Cr, Mn, Ni u.s.w., deren Gehalte in den Auslauglösungen unter der Nachweisgrenze liegen, eine teilweise hohe Mobilität bei der wäßrigen Auslaugung zeigen.

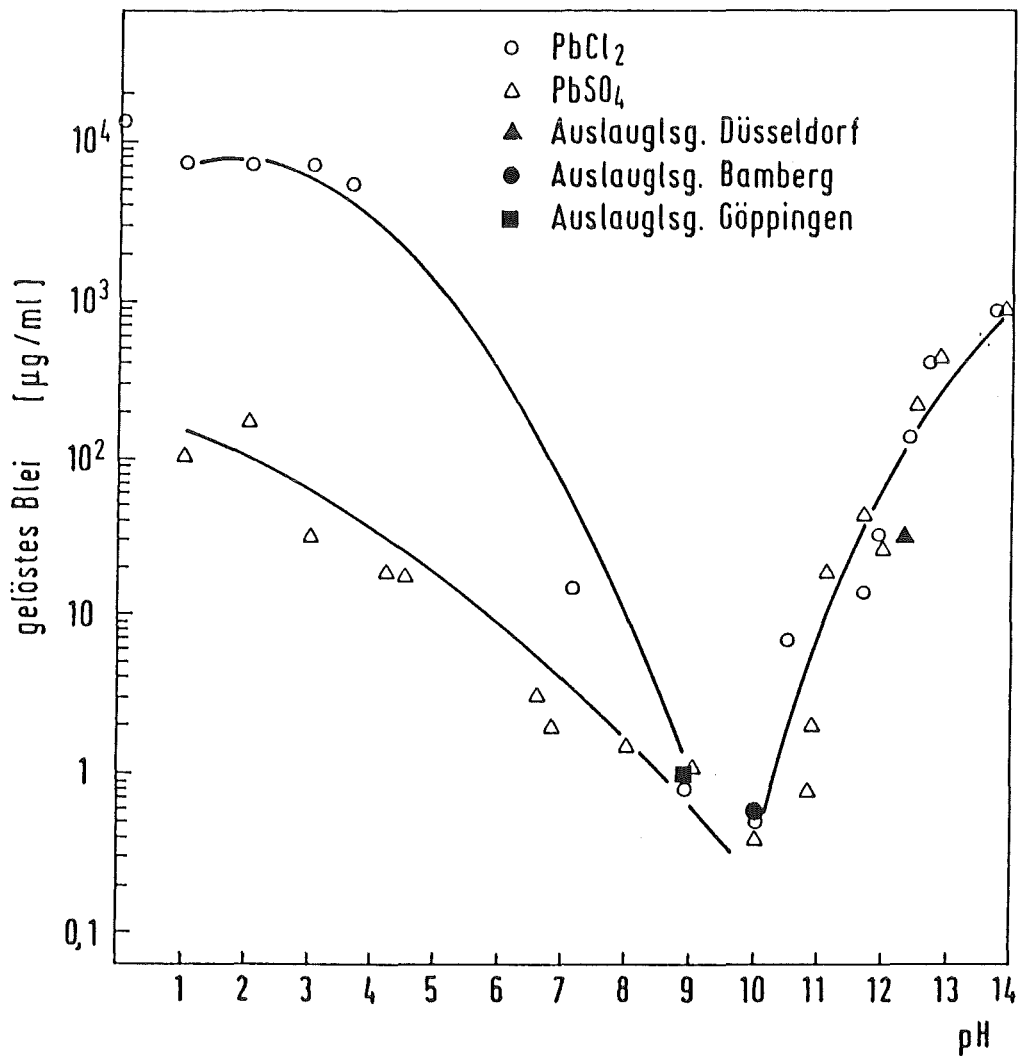
Je nach Herkunft unterscheiden sich die prozentualen Anteile der auslaugbaren Schwermetalle Pb und Cd im Elektrofilterstaub, wobei keine Korrelation zwischen Blei und Cadmium festgestellt werden kann. So weist der Elektrofilterstaub der MVA Düsseldorf, die mit einer vorgeschalteten quasi-trockenen Rauchgasreinigung ausgestattet ist, die höchste Blei- und die geringste Cadmiumlöslichkeit auf. Setzt man die in Tab. 18 (s. Anhang 8) wiedergegebenen pH-Werte aller drei Auslauglösungen mit den in Abb. 23 aufgeführten Daten in Beziehung, so wird ersichtlich, daß die Cadmiumlöslichkeit mit sinkendem pH-Wert der Auslauglösung zunimmt. Das bedeutet, daß durch das zusätzliche Einbringen von alkalischen Reagenzien aus der Rauchgasreinigung die Mobilität des Cadmiums verringert wird.

Die Löslichkeit des Bleis sinkt wie im Falle des Cadmiums bei den Elektrofilterstäuben mit zunehmendem pH-Wert der Auslauglösung, nimmt aber bei der Auslauglösung des Elektrofilterstaubs der MVA Düsseldorf, die den höchsten pH-Wert aufweist, allerdings wieder zu.

Ob diese Löslichkeitsunterschiede vom pH-Wert der Auslauglösung oder von der Natur der Bleiverbindung abhängen, sollte anhand von Löslichkeitsuntersuchungen mit verschiedenen Bleisalzen ( $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{PbSO}_4$ ), deren Ergebnisse in Abb. 24, in der die gelöste Menge Blei in Abhängigkeit von dem pH-Wert der wässrigen Lösung aufgetragen ist, dargestellt sind, geklärt werden.

Die Bedingungen der Löslichkeitsuntersuchungen wurden, wie bereits im experimentellen Teil (s. Kap. 4.5.1.) beschrieben, den Auslaugbedingungen bei den originalen Elektrofilterstäuben angepaßt.

Abb. 24: Löslichkeit von Bleisalzen in wäßrigen Lösungen bei unterschiedlichen pH-Werten in [ $\mu\text{g}/\text{ml}$ ]



Die in Abb. 24 aufgeführten Daten zeigen, daß die Löslichkeit von  $\text{PbCl}_2$  und  $\text{PbSO}_4$  im alkalischen ( $\text{pH} > 9$ ) praktisch identisch ist. Da die pH-Werte der Auslauglösungen in diesem Bereich liegen, können über die Bestimmung der ausgelaugten Menge an Blei keine Rückschlüsse auf die ursprünglich vorhandenen Bleiverbindungen gezogen werden. Damit bestimmt nur der pH-Wert der wäßrigen Auslauglösung die auslaugbare Menge an Blei.

Das Einbringen von alkalischen Reagenzien durch die trockene und quasi-trockene Rauchgasreinigung führt zu einer erhöhten Mobilisierung des Bleis beim Kontakt der Elektrofilterstäube mit Niederschlägen. Aus der Abb. 24 geht ebenfalls hervor, daß das  $\text{PbCl}_2$  im stark sauren Bereich eine höhere Löslichkeit gegenüber dem  $\text{PbSO}_4$  aufweist. Diese Unterschiede könnten auch für die alkalischen Elektrofilterstäube wichtig sein, da eventuell saurer Regen oder Huminsäuren über einen längeren Zeitraum auf die abgelagerten Elektrofilterstäube einwirken können.

Zur Bestimmung der Bleispezies im Elektrofilterstaub können diese Ergebnisse jedoch nicht verwendet werden, da auch Sulfate, die vom  $\text{CaSO}_4$  stammen, in der Lösung vorhanden sind. Falls das Blei als  $\text{PbCl}_2$  im Elektrofilterstaub vorliegt, würde es nach seiner Auflösung sofort aufgrund der Sekundärreaktion mit dem gelösten Sulfat als schwer lösliches Bleisulfat ausgefällt werden.

Durch die Behandlung der Elektrofilterstäube mit Mineralsäuren wurde untersucht, welche Elemente in der säureunlöslichen Glasmatrix eingebunden sind und somit durch den sauren Regen bzw. Huminsäuren nicht mobilisiert werden können. Die Analysenergebnisse der Säurelösungen, die im Anhang 8 in den Tabellen 21 bis 23 aufgeführt sind, zeigen, daß die umweltrelevanten Schwermetalle wie Cu, Ni, Cd und Pb nahezu quantitativ gelöst wurden. Der in Säure unlösliche Rückstand besteht zu 80-90 % aus  $\text{SiO}_2$  und zu 10-20 % aus Metalloxiden (hauptsächlich  $\text{TiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

### 6.1.7. Hochtemperaturverhalten

Wie in Kapitel 6.1.1. bis 6.1.6. gezeigt wurde, konnten außer mit der Photoelektronenspektrometrie (vergl. Kap. 6.1.2.), mit Löslichkeitsuntersuchungen und röntgenographische Analysen der Elektrofilterstäube weder Bleispezies noch andere Schwermetallspezies eindeutig charakterisiert werden. Da aber die Elemente je nach ihrer Verbindungsform leicht oder schwer flüchtig sind, wurden thermische Untersuchungen mit den Elektrofilterstäuben durchgeführt mit dem Ziel Hinweise auf die Verbindungsform zu erhalten. Die in Tabelle 10 wiedergegebenen Ergebnisse der thermogravimetrischen Analyse der Elektrofilterstäube zeigen, daß bis zu 27 Gew.-% der Substanz bei einer Temperatur von 1300 K verdampfbar sind.

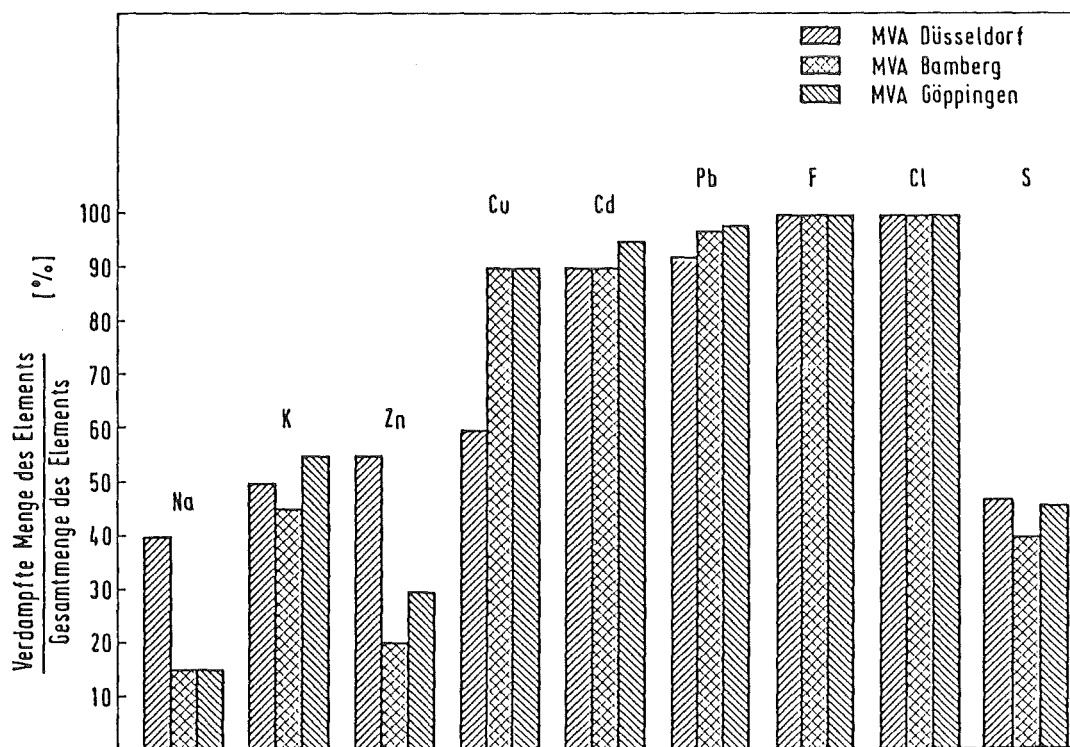
Tabelle 10: Gewichtsverluste in [Gew.-%] der Elektrofilterstäube  
Abhängigkeit von der Temperatur (Thermogravimetrie)

Temperatur [K]	Elektrofilterstaub der Müllverbrennungsanlage		
	Düsseldorf	Bamberg	Göppingen
290 - 430	4,4	1,2	1,8
450 - 1300	22,7	8,4	16,8

Wie bereits im Kap. 4.3.2. erwähnt wurde, entspricht der Gewichtsverlust bei 430 K dem Feuchtigkeitsgehalt der Probe. Der vergleichsweise hohe Wassergehalt im Elektrofilterstaub der MVA Düsseldorf ist auf das Einblasen einer wässrigen Calciumhydroxidsuspension vor dem Elektrofilter zurückzuführen. Die stark hygroskopischen Calciumsalze halten bei der Trocknung dieser Stäube mehr Wasser zurück als die Stäube, die ohne Rauchgasreinigung erhalten werden. Betrachtet man die Zusammensetzung der Elektrofilterstäube und

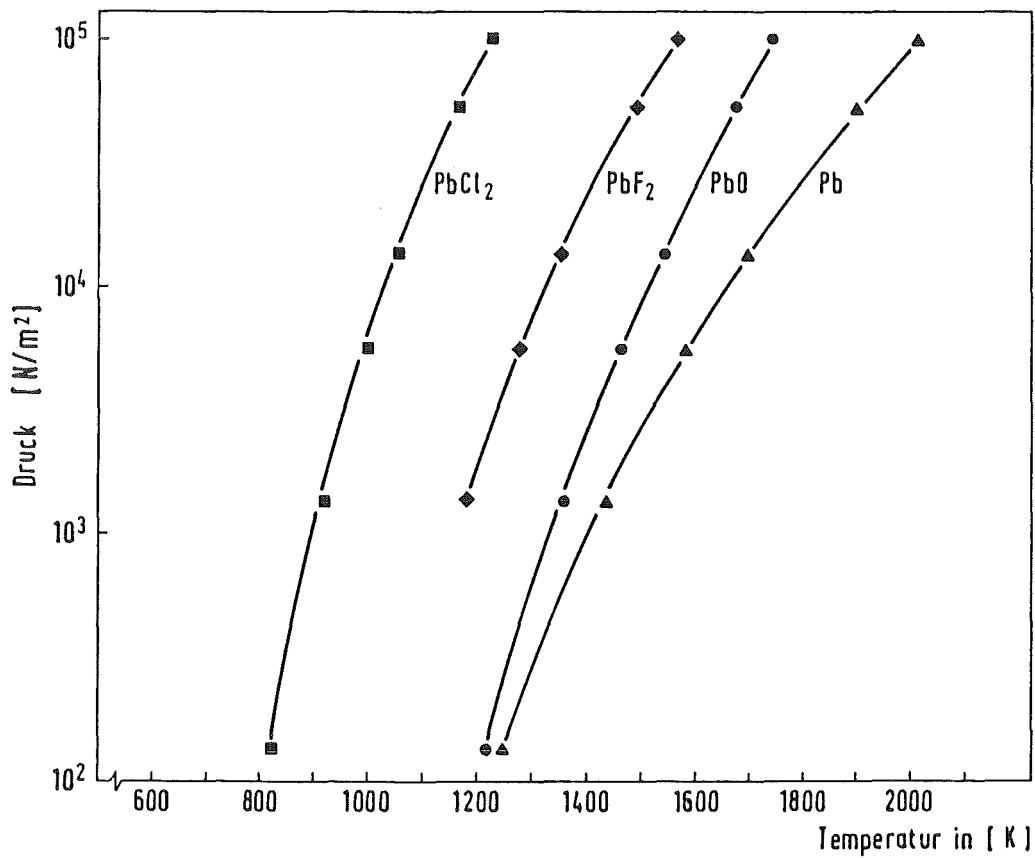
die Flüchtigkeit von Salzen [86], so ist zu vermuten, daß bei einer Temperatur von 1300 K hauptsächlich die Alkali- und Schwermetallchloride verdampften und der Kohlenstoff zu Kohlenmonoxid und Kohlendioxid verbrannt wurde. Um nun die thermisch mobilisierbaren Elemente zu quantifizieren, wurden die Analysendaten der Glührückstände (Tabelle 24, Anhang 8) unter Einbeziehung des Glühverlusts (Tabelle 10) mit den Gehalten in den Originalfilterstäuben verglichen. Die daraus berechneten prozentuale Anteile der verdampften Elemente am Gesamtelementgehalt sind in der Abb. 25 aufgetragen.

Abb. 25: Prozentualer Anteil der bei 1300 K verdampften Elemente am Gesamtelementgehalt in [Gew.-%]

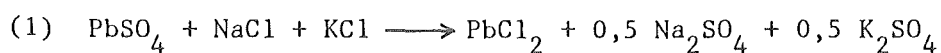


Aus der Abb. 25 geht hervor, daß neben Chlor und Fluor auch die Schwermetalle Blei und Cadmium nahezu quantitativ verdampft wurden. In Abb. 26 sind die Dampfdruckkurven einiger Bleiverbindungen wiedergegeben. Das Bleisulfat ist hier nicht aufgeführt, da es sich vor der Verdampfung ab einer Temperatur von 1120 K unter stufenweiser Abgabe von Schwefeldioxid und Schwefeltrioxid zum Bleioxid zersetzt [87].

Abb. 26: Dampfdruckkurven von Blei und Bleiverbindungen [87, 88]



Aus der relativen Lage dieser Dampfdruckkurven und der praktisch quantitativen Verdampfung des Bleis bei Temperaturen bis 1300 K kann man vermuten, daß das Blei als Bleichlorid mobilisiert wurde, was ein Widerspruch zu den Ergebnissen der Photoelektronenspektrometrie wäre. Die Frage, ob das Blei auch ursprünglich als Bleichlorid im Elektrofilterstaub vorgelegen haben muß, wurde mit dem in Kap. 4.5.2.2. beschriebenen Modellversuch verneint. Mit diesem Experiment wurde die thermische Mobilisierbarkeit von Bleisulfat in Anwesenheit von Alkali-chloriden untersucht. Beim Erhitzen im Inertgasstrom könnte folgende Reaktion ablaufen:

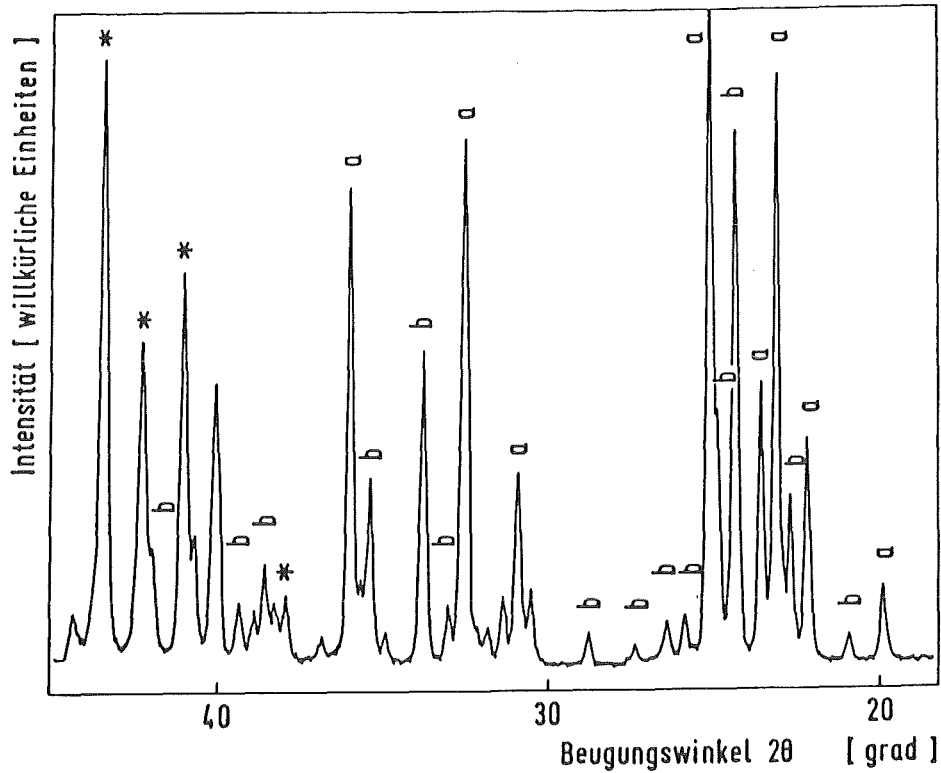


Die thermodynamische Berechnung der freien Reaktionsenthalpie  $\Delta G$  von -15 kJ/mol [89] bei 1300 K dieser Reaktionsgleichung (1) zeigt, daß die Bildung des Bleichlorids thermodynamisch begünstigt ist.

Anhand des in Abb. 27 aufgezeichneten Röntgendiffraktogramms des Kondensats (vergl. Tab. 16, siehe Anhang) wird das Bleichlorid als Reaktionsprodukt nachgewiesen. Neben dem Bleichlorid wurde ein weiteres Chlorid  $\text{KPb}_2\text{Cl}_5$  gebildet.



Abb. 27: Röntgendiffraktogramm des Kondensats, das bei der Reaktion von  $\text{PbSO}_4$  mit Alkalichloriden gebildet wurde



a:  $\text{PbCl}_2$

b:  $\text{KPb}_2\text{Cl}_5$

\*: nicht zuzuordnen

Aus diesem Versuch wird ersichtlich, daß bei höheren Temperaturen eine Sekundärreaktion des im Elektrofilterstaub vorliegenden Bleisulfats mit den im Überschuß vorhandenen Alkalichloriden zur Freisetzung des Bleis als leichtflüchtiges Bleichlorid führt. Analog den vorausgegangenen Löslichkeitsuntersuchungen ist mit den thermischen Untersuchungen eine Identifizierung der Bleispezies nicht möglich, da ein Einfluß der Matrixbestandteile bei den Experimenten nicht vermieden werden kann.

## 6.2. Untersuchungen an Blei und Bleiverbindungen

Die Ergebnisse der Untersuchungen zur Charakterisierung der Elektrofilterstäube haben gezeigt, daß nur mit der Oberflächenanalyse die Bleispezies bestimmt werden konnte.

Die Matrix der Stäube verhinderte jedoch, mit Hilfe weiterer Untersuchungen, das Vorliegen des Bleisulfat im Bulk zu bestätigen.

Anhand von Modellversuchen an einfachen Systemen wurde nun die Mobilisierung von Blei und Bleioxid bei der Müllverbrennung in das Rauchgas und mögliche Reaktionen mit den Rauchgasbestandteilen untersucht.

Dabei wurde angestrebt, die Versuchsparameter so zu wählen, daß sie weitgehend typischen Betriebsbedingungen einer Müllverbrennungsanlage entsprechen. In der Tabelle 11 sind die Gehalte bzw. Partialdrücke der Schadgase, die in dieser Arbeit eingesetzt wurden aufgeführt. Die Werte stellen aktuelle Durchschnittsdaten aus Rauchgasmessungen (Meßstellen vor dem Rauchgasreinigungssystem) dar. Als Trägergas wurde in diesen Experimenten Stickstoff und Sauerstoff eingesetzt.

Tabelle 11: Schadgasgehalte (Durchschnittswerte) im Rauchgas [36,90]  
vor der Rauchgasreinigung

Schadgas	Gehalt	Partialdruck
HCl	1000 mg/m <sup>3</sup>	61 N/m <sup>2</sup>
SO <sub>2</sub>	400 mg/m <sup>3</sup>	14 N/m <sup>2</sup>

Da die nachfolgend aufgeführten Modellversuche Einzelversuche sind, konnte für die dabei erhaltenen Ergebnisse keine Fehlerbetrachtung durchgeführt werden.

### 6.2.1. Abhängigkeit der Reaktion von Blei und Bleioxid mit Chlorwasserstoff von der Zeit und der Temperatur

Wie in der Einleitung bereits erwähnt wurde, geht man davon aus, daß ein Teil der Schwermetalle bei der Verbrennung als Chloride mobilisiert werden. Eingehende systematische Untersuchungen hierzu werden allerdings in der Literatur nicht beschrieben. Während das Chlor an Kunststoffe gebunden, sowie als wasserlösliches Chlorid im Müll enthalten ist, liegt das Blei u.a. als Oxid oder Metall im Brennstoff vor [34]. Das Chlor, das während der Verbrennung als Chlorwasserstoff freigesetzt wird, könnte durch Sekundärreaktionen mit dem Blei bzw. Bleioxid zur Bildung von Bleichlorid führen.

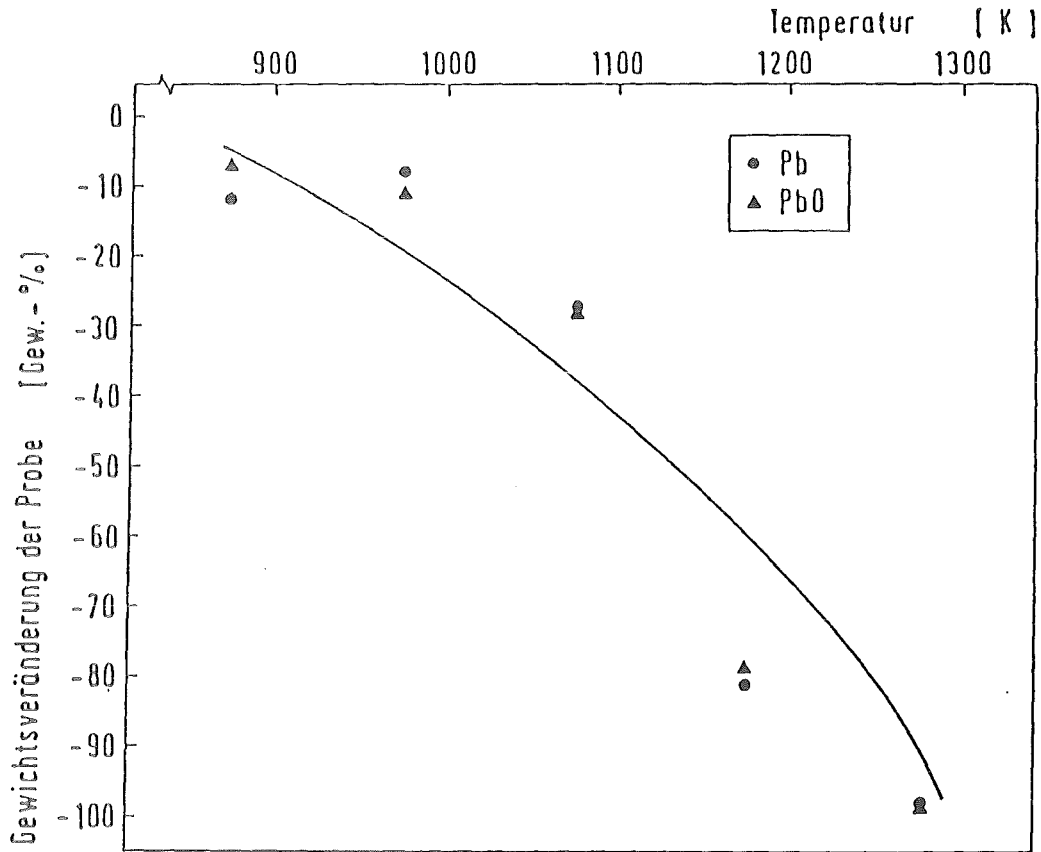
Bleianalysen in Schlacke und Elektrofilterstäuben zeigen allerdings, daß der größte Teil des Bleiinputs (bis zu 80 %) in die Schlacke eingebunden wird [91]. Da jedoch pro Tonne Müll ca. 300 kg Schlacke und ca. 25 kg Elektrofilterstaub entstehen, liegt die Bleikonzentration im Staub, wie in der Tabelle 1, S. 2, zu sehen ist, um einen Faktor von 4 höher.

Die Frage, welche Reaktionspartner die Bildung und Verdampfung des Bleichlorids beeinflussen, wurde anhand der Modellreaktionen von Blei und Bleioxid mit Chlorwasserstoff untersucht (siehe Kap. 4.5.2.3.).

Bei der Durchführung der Versuche wurde die Gaszusammensetzung konstant gehalten. Hierbei wurde das Mischungsverhältnis der Gase so gewählt, daß der Partialdruck von Chlorwasserstoff im Reaktionsgas dem Durchschnittswert im Rauchgas entsprach (s. Tabelle 11, S. 95).

Wie anhand des Gewichtsverlaufs von Blei und Bleioxid bei der Reaktion mit Chlorwasserstoff für verschiedene Temperaturen (siehe Abb. 28) zu sehen ist, nimmt das Gewicht des Bleis und des Bleioxids durch die Reaktion mit der  $\text{HCl}/\text{O}_2$ -Gasmischung und der Verflüchtigung der Reaktionsprodukte mit steigender Reaktionstemperatur ab.

Abb. 28: Temperaturabhängigkeit der Reaktion des PbO bzw. Pb mit Chlorwasserstoff

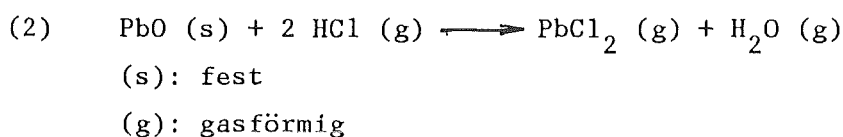


Probeneinwaage: 0,250 g ( $1,1 \cdot 10^{-3}$  mol) PbO  
oder 0,250 g ( $1,2 \cdot 10^{-3}$  mol) Pb  
 $p_{\text{HCl}}$ : 63 N/m<sup>2</sup>       $p_{\text{O}_2}$ :  $1,2 \cdot 10^4$  N/m<sup>2</sup>       $p_{\text{N}_2}$ :  $8,8 \cdot 10^4$  N/m<sup>2</sup>

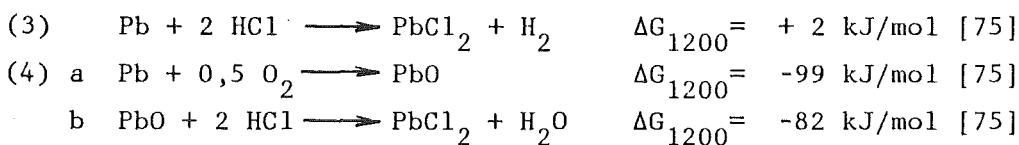
Es ist auffallend, daß praktisch kein Unterschied zwischen den Umsetzungen von Blei und Bleioxid mit dem Chlorwasserstoff zu beobachten ist.

In allen Versuchen kondensierte weißes feines Pulver am Kühlfinger aus. Die röntgendiffraktometrischen Analysen der Kondensate, die bei 1173 K erhalten wurden, zeigten, daß Bleichlorid gebildet wurde. In den Rückständen, die sich nach der Reaktion noch im Schiffchen befanden,

wurde kein Chlorid nachgewiesen (Chloridbestimmung siehe Kap. 4.4.3.2.). Das deutet darauf hin, daß das durch die Reaktionen gebildete Bleichlorid sofort in die Gasphase übergeht. Damit stellt die Bildung des Bleichlorids wahrscheinlich den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar. Die Bruttoreaktionsgleichung für die Bildung des Bleichlorids aus Bleioxid sieht folgendermaßen aus:



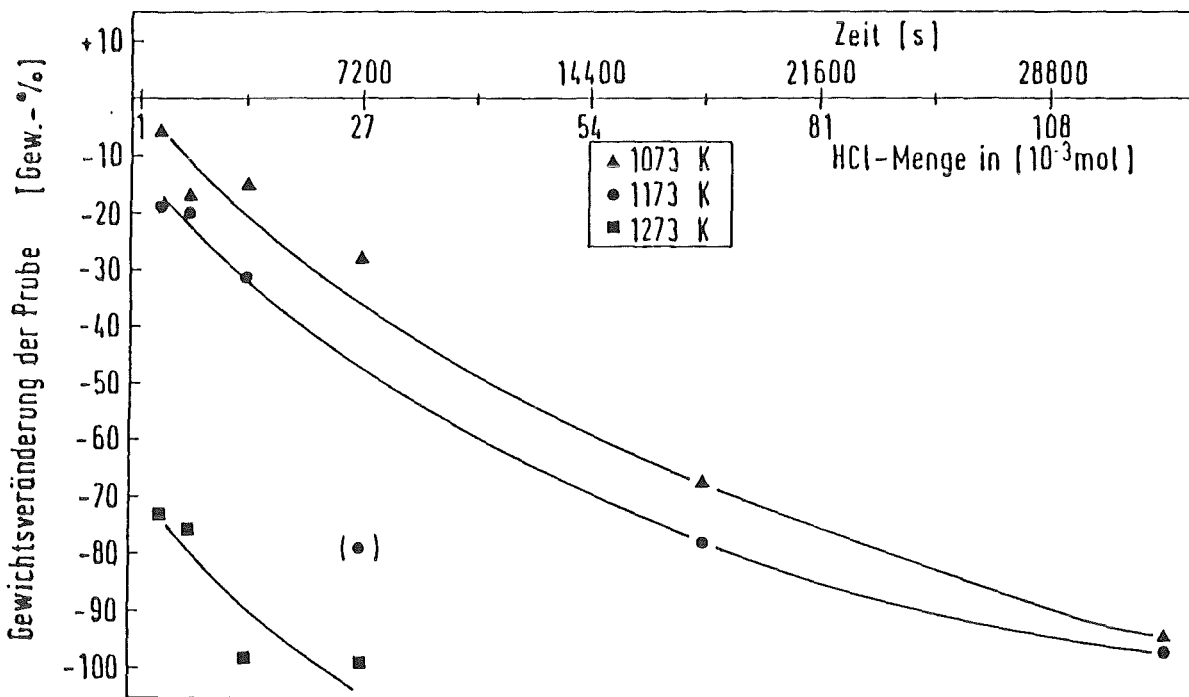
Bei den gewählten Reaktionstemperaturen sind die freien Bildungsenthalpien  $\Delta G$  [89] negativ, d.h. die Reaktion in Richtung Bleichlorid ist thermodynamisch begünstigt. Die Bildung höherer Bleioxide ist unwahrscheinlich, da diese bei hohen Temperaturen nicht stabil sind. Im Gegensatz zur Umsetzung mit Bleioxid muß bei metallischem Blei als Ausgangsprodukt zusätzlich eine Oxidation zum zweiwertigen Blei erfolgen. Es können folgende Konkurrenzreaktionen formuliert werden:



Aufgrund der freien Reaktionsenthalpien ( $\Delta G$ ), die für eine Temperatur von 1200 K berechnet wurden, kann man davon ausgehen, daß die Reaktion (3) nicht wesentlich am Reaktionsverlauf beteiligt ist. Aufgrund der in Gleichung (3) und (4) aufgeführten thermodynamischen Daten wird deutlich, daß die Bildung von Bleichlorid aus metallischem Blei wahrscheinlich über Bleioxid als Zwischenstufe verläuft. In den folgenden Experimenten wurde die Reaktionszeit und die Temperatur variiert. Hierbei wurden nur Temperaturen gewählt, die im Verbrennungsteil des Ofens einer Müllverbrennungsanlage auftreten

können. Die Gewichtsabnahmen von Blei und Bleioxid bei der Reaktion mit Chlorwasserstoff für verschiedene Reaktionszeiten und unterschiedliche Temperaturen sind in den Abbildungen 29 und 30 wiedergegeben.

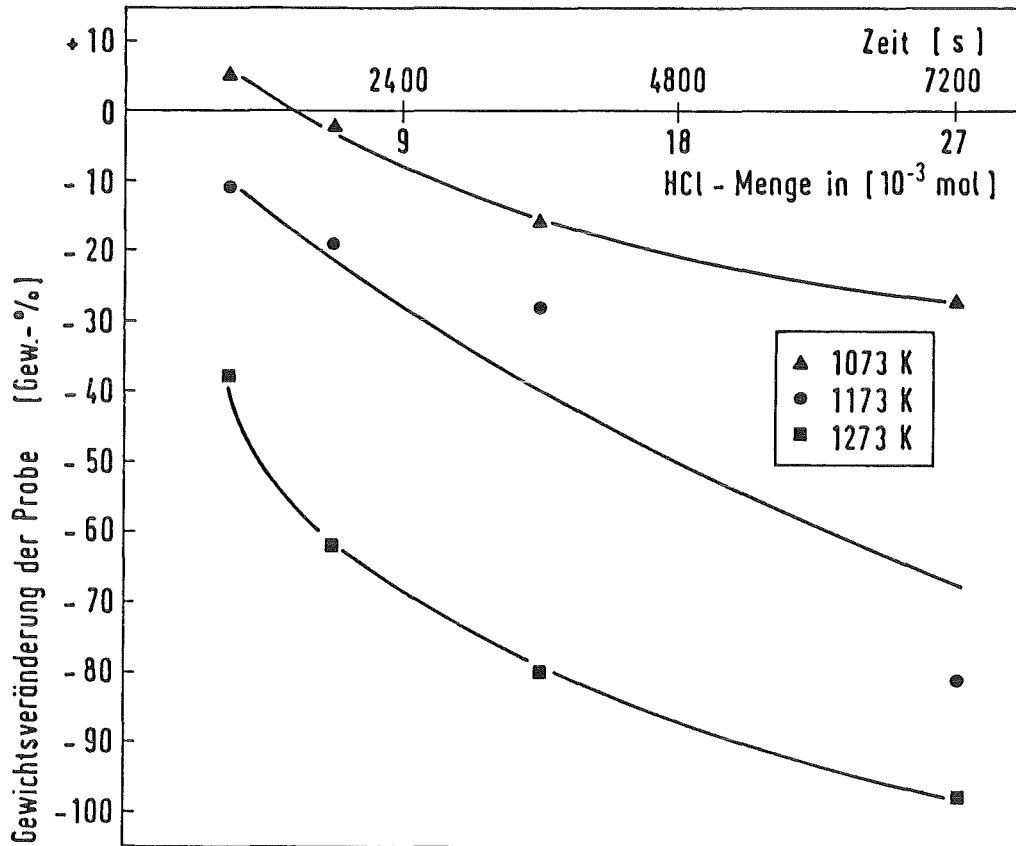
Abb. 29: Zeit- und Temperaturabhängigkeit der Reaktion von PbO mit HCl



Probeneinwaage: 0,250 g ( $1,1 \cdot 10^{-3}$  mol) PbO

$p_{\text{HCl}}$ : 63 N/m<sup>2</sup>       $p_{\text{O}_2}$ :  $1,2 \cdot 10^4$  N/m<sup>2</sup>       $p_{\text{N}_2}$ :  $8,8 \cdot 10^4$  N/m<sup>2</sup>

Abb. 30: Zeit- und Temperaturabhängigkeit der Reaktion von Pb mit HCl



Probeneinwaage:  $0,250 \text{ g}$  ( $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ ) Pb

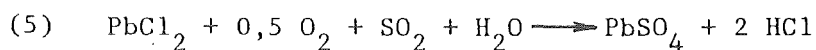
$p_{\text{HCl}}$ :  $63 \text{ N/m}^2$        $p_{\text{O}_2}$ :  $1,2 \cdot 10^4 \text{ N/m}^2$        $p_{\text{N}_2}$ :  $8,8 \cdot 10^4 \text{ N/m}^2$

Während bei den niedrigen Temperaturen das Bleioxid erst nach mehreren Stunden quantitativ umgesetzt wurde, war die Reaktion bei 1273 K bereits nach einer Stunde vollständig abgelaufen. Diese Tendenz wird auch für das metallische Blei festgestellt. Auffallend hierbei ist, daß bei der niedrigsten Temperatur und einer Reaktionszeit von 15 Min das Gewicht der Probe zunimmt. Das weist zusätzlich darauf hin, daß vor der Verflüchtigung von Blei als Bleichlorid eine Reaktion mit Sauerstoff und/oder Chlorwasserstoff stattgefunden hat. Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Umsetzung von Blei bzw. Bleioxid zu Bleichlorid

mit der Temperatur und der Zeit zunimmt. Dieses Ergebnis bedeutet unter dem Aspekt der Betriebsweise einer Müllverbrennungsanlage, daß eine hohe Temperatur und eine lange Verweilzeit des Mülls im Verbrennungsteil des Ofens, die für einen quantitativen Ausbrand erforderlich sind, zu einer erhöhten Mobilisierung von Blei in den Rauchgasstrom führt.

#### 6.2.2. Abhängigkeit der Reaktion von Bleichlorid mit Schwefeldioxid und Sauerstoff von der Temperatur und dem Partialdruck des Schwefeldioxids

Nachdem gezeigt wurde, daß unter den Bedingungen der Müllverbrennung das Blei in Anwesenheit von Chlorwasserstoff als Chlorid in die Gasphase übergeht, tritt jetzt die Frage auf, ob Sekundärreaktionen mit dem im Rauchgas enthaltenen Schwefeldioxid stattfinden können. Unter Berücksichtigung der in den Rauchgasen enthaltenen gasförmigen Reaktionspartner kann folgende Bruttoreaktionsgleichung aufgestellt werden.



Die dazugehörigen, aus Tabellenwerten [89] berechneten freien Reaktionsenthalpien für verschiedene Temperaturen sind in der Tabelle 12 aufgeführt.



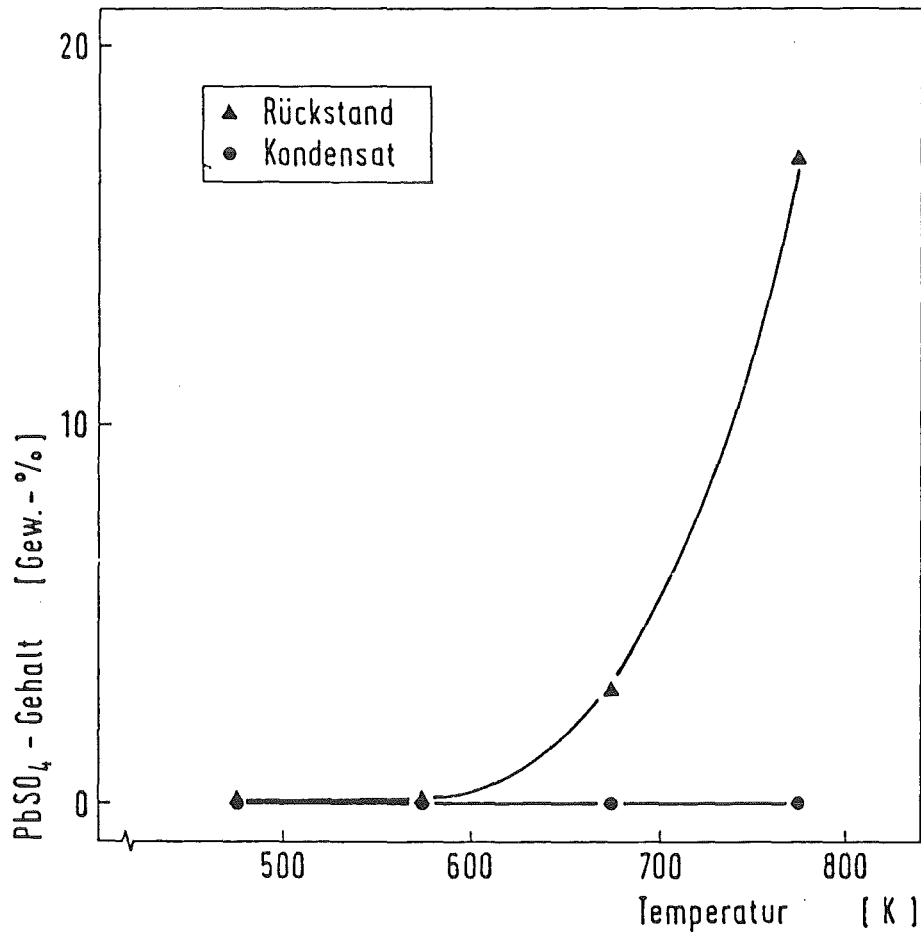
Tabelle 12: Freie Reaktionsenthalpie ( $\Delta G$ ) der Reaktion von Bleichlorid mit feuchten  $\text{SO}_2/\text{O}_2$ -Gasmischungen

Temperatur in [K]	$\Delta G$ in [kJ/mol]
500	- 130
600	- 113
700	- 96
800	- 80
900	- 63
1000	- 46
1100	- 25
1200	- 8
1300	+ 13

Daraus wird ersichtlich, daß die Bildung des Bleisulfats für Temperaturen unterhalb 1300 K thermodynamisch möglich ist.

Auf dem Weg vom Verbrennungsteil des Ofens bis zum Elektrofilter tritt ein Temperaturgefälle von 1300 K bis 600 K auf. Über den zeitlichen Temperaturverlauf des durchströmenden Rauchgases waren allerdings keine Daten verfügbar. Die Gasdurchsätze wurden entsprechend Versuchsparametern, die für ähnliche Modellversuche mit anderen Elementen [92] gewählt wurden, festgelegt. Unter Berücksichtigung des Gasdurchsatzes, des Rohrquerschnittes und der Längsausdehnung der Probe wurden die Kontaktzeiten berechnet. Die in der Abb. 31 dargestellten Ergebnisse zeigen die Abhängigkeit der Sulfatisierung des festen und gasförmigen Bleichlorids von der Temperatur. Der Partialdruck des Schwefeldioxids (s. Abb. 31) im Modellgas entsprach dem Partialdruck in den realen Rauchgasen (s. Tabelle 11).

Abb. 31: Temperaturabhängigkeit der Reaktion des  $\text{PbCl}_2$  mit  $\text{SO}_2/\text{O}_2$   
 (Kontaktzeit: 0,05 s,  $p_{\text{SO}_2}$ : 13 N/m<sup>2</sup>)



Probeneinwaage: 0,250 g ( $0,9 \cdot 10^{-3}$  mol)  $\text{PbCl}_2$

$p_{\text{O}_2}$ :  $1,3 \cdot 10^4$  N/m<sup>2</sup>     $p_{\text{H}_2\text{O}}$ :  $3 \cdot 10^2$  N/m<sup>2</sup>     $p_{\text{N}_2}$ :  $8,7 \cdot 10^4$  N/m<sup>2</sup>

Reaktionszeit: 7200 s

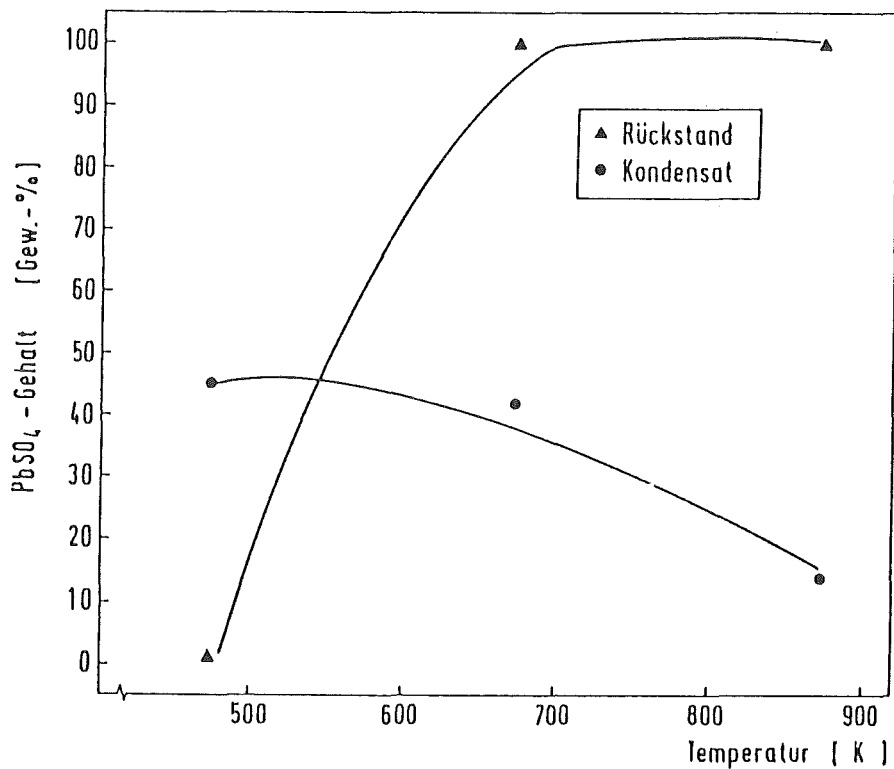
Während im untersuchten Temperaturbereich von 500 bis 800 K keine Sulfatisierung des Kondensats zu beobachten ist, nimmt die Sulfatisierung des Rückstands mit steigender Temperatur ( $\geq 673$  K) zu. Dies deutet einerseits darauf hin, daß unter diesen Bedingungen eine gas/fest-Reaktion begünstigt ist, andererseits die Kontaktzeit von gasförmigem Bleichlorid mit dem Reaktionsgas für das Stattfinden einer

möglichen Reaktion in der Gasphase zu kurz ist. In einer weiteren Versuchsreihe wurde ermittelt, ob ein höherer  $\text{SO}_2$ -Partialdruck und eine längere Kontaktzeit die Sulfatisierung von gasförmigem und festem Bleichlorid erhöhen.

Die in Abb. 32 dargestellte Abhängigkeit der Sulfatgehalte in den festen Reaktionsprodukten, bestehend aus Rückstand und Kondensat, von der Temperatur zeigen, daß neben einer Sulfatisierung des Rückstands nun auch eine Sulfatisierung des Kondensats erfolgt.

Abb. 32: Temperaturabhängigkeit der Reaktion des  $\text{PbCl}_2$  mit  $\text{SO}_2/\text{O}_2$

(Kontaktzeit: 0,4 s,  $p_{\text{SO}_2} : 9 \cdot 10^3 \text{ N/m}^2$ )



Probeneinwaage: 0,250 g ( $0,9 \cdot 10^{-3}$  mol)  $\text{PbCl}_2$

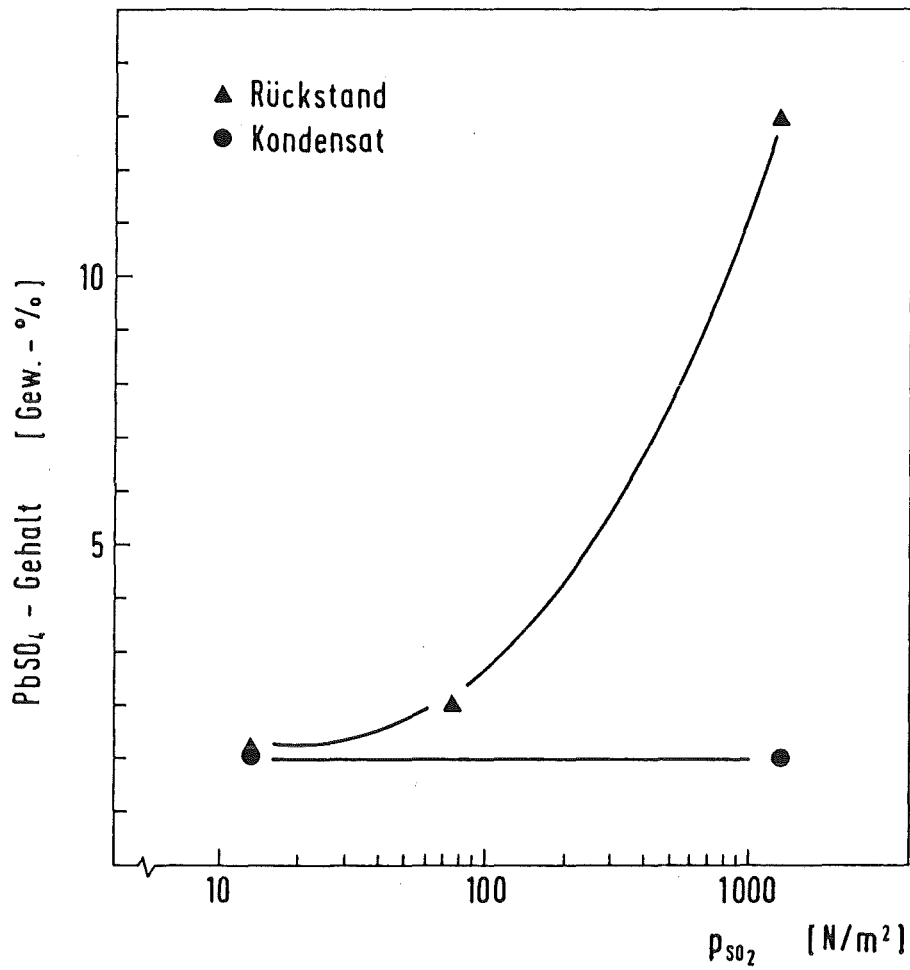
$p_{\text{O}_2} : 9 \cdot 10^4 \text{ N/m}^2$        $p_{\text{H}_2\text{O}} : 2,5 \cdot 10^3 \text{ N/m}^2$

Reaktionszeit: 7200 s

Wie jedoch zu sehen ist, nimmt der Sulfatgehalt im Kondensat im Gegensatz zum Sulfatgehalt im Rückstand mit steigender Temperatur ab. Es liegt die Vermutung nahe, daß bei höheren Temperaturen die Bleichloridkonzentration in der Gasphase steigt und die Kontaktzeit in der Gasphase zu kurz ist, um die maximale Sulfatisierung zu erreichen.

Da in den Rauchgasen der Schwefeldioxidgehalt erheblich schwanken kann (zwischen 300 und 1900 mg/m<sup>3</sup>) [36], wurden in weiteren Versuchen die SO<sub>2</sub>-Partialdrücke variiert. In den Abb. 33 und 34 sind die Bleisulfatgehalte der festen Reaktionsprodukte, die in Abhängigkeit vom SO<sub>2</sub>-Partialdruck für eine kurze und eine lange Kontaktzeit erhalten wurden, wiedergegeben.

Abb. 33: Reaktionen des  $\text{PbCl}_2$  mit  $\text{SO}_2/\text{O}_2$  (Kontaktzeit: 0,05 s)



Probeneinwaage: 0,0250 g ( $0,9 \cdot 10^{-3}$  mol)  $\text{PbCl}_2$

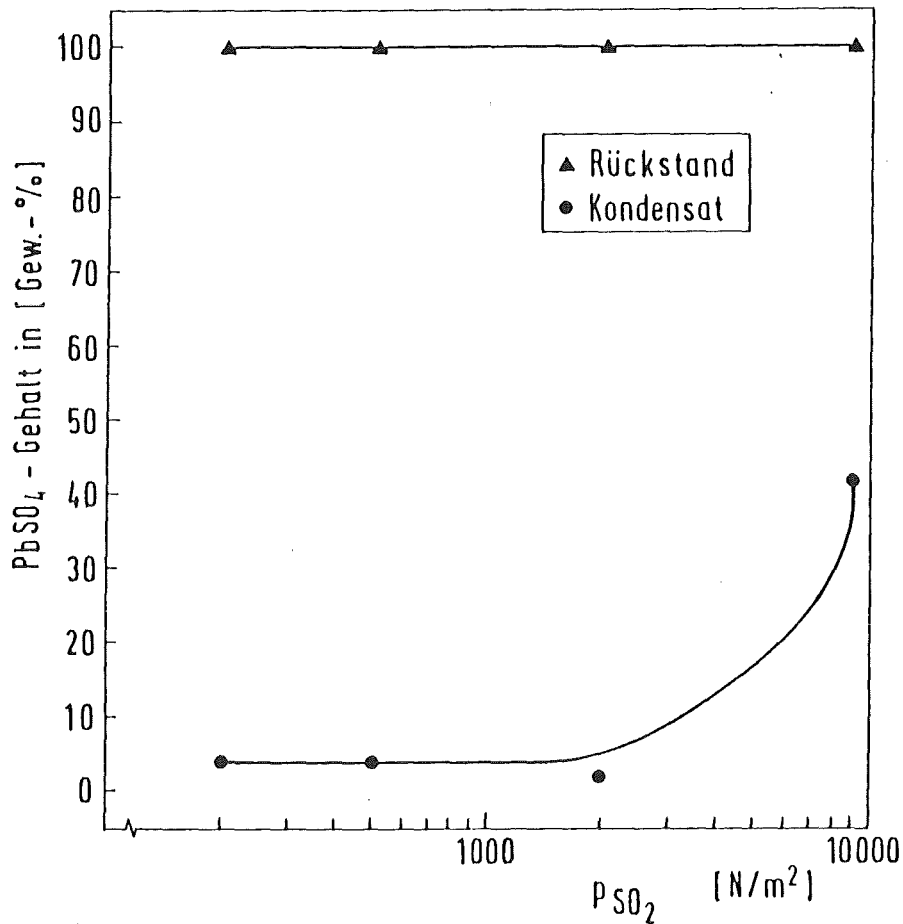
$p_{\text{O}_2}$  :  $1,3 \cdot 10^4$  N/m<sup>2</sup>       $p_{\text{H}_2\text{O}}$  :  $3 \cdot 10^2$  N/m<sup>2</sup>

$p_{\text{N}_2}$  :  $8,6 \cdot 10^4$  N/m<sup>2</sup>

Temperatur: 673 K

Reaktionszeit: 7200 s

Abb. 34: Reaktionen des  $\text{PbCl}_2$  mit  $\text{SO}_2/\text{O}_2$  (Kontaktzeit: 0,4 s)



Probeneinwaage:  $0,0250 \text{ g}$  ( $0,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ )  $\text{PbCl}_2$

$p_{\text{O}_2}$ :  $9 \cdot 10^4 \text{ N/m}^2$        $p_{\text{H}_2\text{O}}$ :  $2,5 \cdot 10^3 \text{ N/m}^2$

Temperatur:  $673 \text{ K}$

Reaktionszeit:  $7200 \text{ s}$

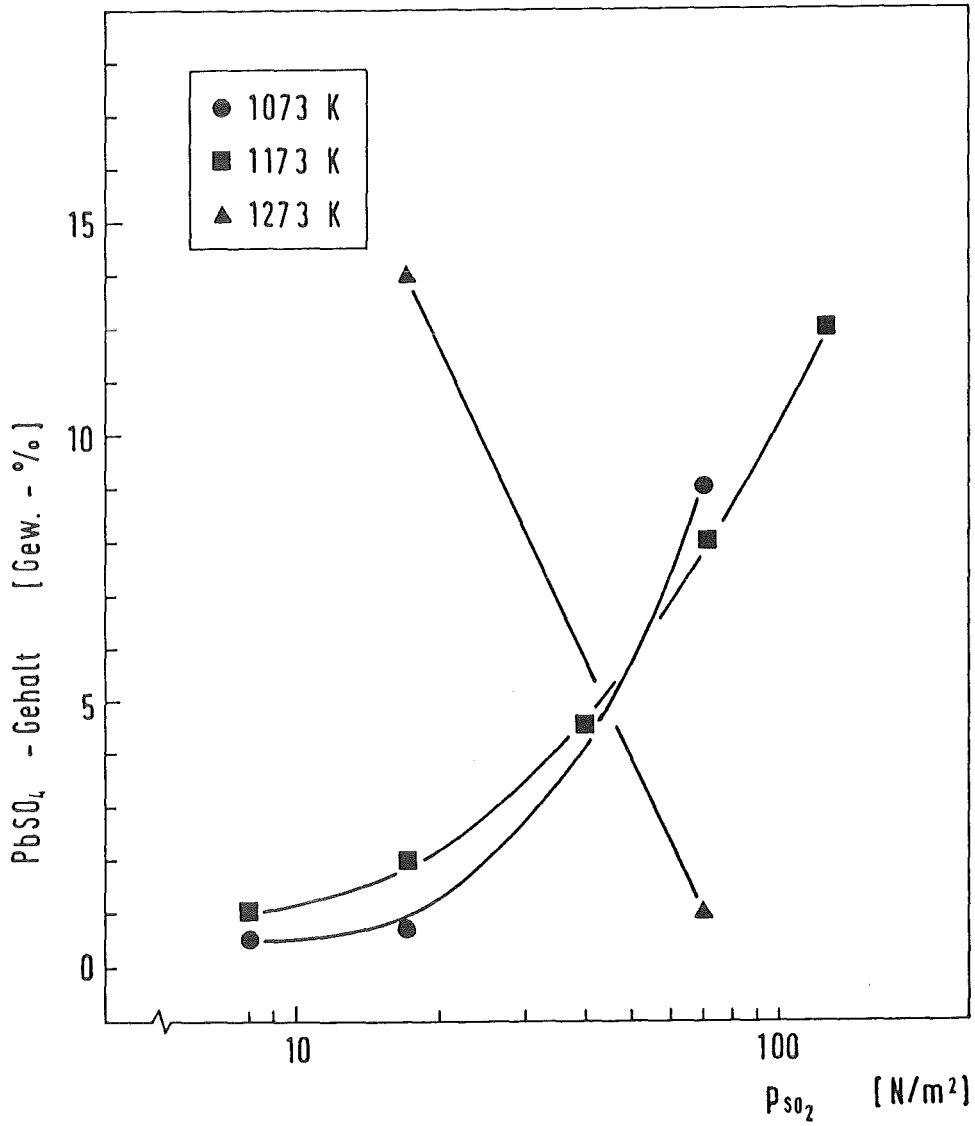
Die Partialdrücke des Schwefeldioxids liegen für beide Versuchsreihen in derselben Größenordnung. Wie zu sehen ist, hat die Kontaktzeit bei  $\text{SO}_2$ -Partialdrücken unter  $1000 \text{ N/m}^2$  des Reaktionsgases keinen Einfluß auf den Anteil des Bleisulfats im Kondensat. Erst bei einem gegenüber dem Rauchgas (Durchschnittswert:  $p_{\text{SO}_2} = 14 \text{ N/m}^2$ ) höheren  $\text{SO}_2$ -

Partialdruck ( $p_{\text{SO}_2} > 3000 \text{ N/m}^2$ ) im Reaktionsgas wird eine Sulfatisierung des Kondensats festgestellt. Dagegen wird gezeigt, daß die Kontaktzeit bei der Reaktion von festem Bleichlorid zu Bleisulfat bei identischen  $\text{SO}_2$ -Partialdrücken einen entscheidenden Faktor darstellt. Bei einer langen Kontaktzeit wird der Rückstand unabhängig vom Partialdruck des Schwefeldioxids quantitativ zum Bleisulfat umgesetzt. Dagegen zeigt die Versuchsreihe mit einer kurzen Kontaktzeit, daß die Umsetzung des festen Bleichlorids zum Sulfat vom Partialdruck des Schwefeldioxids abhängt. Zusammenfassend kann gesagt werden, daß der Umsatz des festen Bleichlorids zum Sulfat ab einer Temperatur von 500 K hauptsächlich von der Kontaktzeit abhängt. Für die Sulfatisierung des Bleichlorids in der Gasphase ist dagegen vor allem der  $\text{SO}_2$ -Partialdruck entscheidend, was mit der Zunahme der Stöße/Zeiteinheit der Reaktionspartner erklärt werden kann. In der Praxis bedeutet dies, daß im Rauchgas ein hoher  $\text{SO}_2$ -Gehalt und eine lange Kontaktzeit mit dem Bleichlorid die Sulfatisierung begünstigen.

#### 6.2.3. Abhängigkeit der Reaktion von Bleioxid mit Chlorwasserstoff/ Schwefeldioxid/Sauerstoff-Gasmischungen von der Temperatur und von dem Partialdruck des Schwefeldioxids

In den vorausgegangenen Experimenten wurden die Reaktionen der Schadgase Chlorwasserstoff und Schwefeldioxid mit den Bleispezies unabhängig voneinander untersucht. Da in den realen Rauchgasen beide Schadgase enthalten sind, wurden Reaktionen des Bleioxids mit Schadgasgemischen durchgeführt. Zur Durchführung der Versuche wurden die Reaktionstemperaturen so gewählt, daß sie den Temperaturen, die im Verbrennungsteil des Ofens auftreten können, entsprechen. Es wurde der Einfluß des  $\text{SO}_2$ -Partialdrucks bei konstantem Chlorwasserstoffgehalt auf die Sulfatisierung des Bleioxids ermittelt. In der Abbildung 35 sind die Gehalte des bei der Reaktion gebildeten Bleisulfats in den Kondensaten in Abhängigkeit vom  $\text{SO}_2$ -Partialdruck für verschiedene Temperaturen gezeigt.

Abb. 35: Reaktionen des PbO mit HCl/O<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub>-Gasmischungen für unterschiedliche Reaktionstemperaturen



Probeneinwaage: 0,250 g ( $1,1 \cdot 10^{-3}$  mol) PbO

Reaktionszeit: 7200 s

$p_{\text{HCl}}$ : 60 N/m<sup>2</sup>       $p_{\text{O}_2}$ :  $1,2 \cdot 10^4$  N/m<sup>2</sup>

$p_{\text{H}_2\text{O}}$ :  $3 \cdot 10^2$  N/m<sup>2</sup>       $p_{\text{N}_2}$ :  $8,7 \cdot 10^4$  N/m<sup>2</sup>



Aus dieser Auftragung wird ersichtlich, daß die Sulfatisierung des in die Gasphase übergegangenen Bleichlorids gering ist. Der Bleisulfatgehalt im Kondensat beträgt max. 15 Prozent. Systematische Abhängigkeiten können nicht angegeben werden. Die Sulfatisierung des Rückstands ist in dieser Arbeit von untergeordneter Bedeutung, da sie keine Aussagen liefert, welche Bleispezies im Elektrofilterstaub vorliegen könnte.

Durch diese Untersuchungen wurde gezeigt, daß zu einem geringen Anteil die Bildung des Bleisulfats im Rauchgas möglich ist.

Diese, zu den Ergebnissen der Oberflächenanalysen, konträre Aussage zeigt, daß Modellreaktionen nur Annäherungen an die im Rauchgas ablaufenden sehr komplexen Reaktionen darstellen. Es ist auch nicht auszuschließen, daß nach der Abscheidung der Staubpartikel am Elektrofilter, Sekundärreaktionen der auskondensierten Bleispezies, z.B. mit adsorbiertem  $\text{SO}_3$ , die zur Bildung von Bleisulfat führen können, stattfinden.

Weitere Modellversuche zur Untersuchung der katalytischen Eigenschaften partikelförmiger Rauchgaskomponenten wären unter anderem notwendig, um eindeutige Aussagen erzielen zu können.

## 7. LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Kantner A., Kersting W.  
VGB Kraftwerkstechnik 53, 1973, S.62
- [2] Thome-Kozmiensky K.-J., Verbrennung von Abfällen  
EF-Verlag für Energie und Umwelttechnik GmbH, 1985
- [3] Vogg H., Chem.-Ing.-Tech., 1984, S.740
- [4] Gowler A., Mattheß G., Schneider W., Der Städtetag 2, 1971, S.119
- [5] Fürmaier B., Knorr W., VGB Kraftwerkstechnik 55, 1975, S.682
- [6] Rose A.W. Hawkes H.E., Well J.S., Geochemistry in Mineral  
Exploration, 2nd Edition, Ed. Academic Press, 1979
- [7] Tabasaran O., Müll und Abfall 16, 1984, S.15
- [8] Knorr C., Fürmaier B., Müll und Abfall 16, 1984, S.29
- [9] Dannecker W., VGB Kraftwerkstechnik 63, 1983, S.237
- [10] Toussaint A., VGB Kraftwerkstechnik 62, 1982, S.303
- [11] Fichtel K., VGB Kraftwerkstechnik 58, 1978, S.499
- [12] Wolfskehl O., Schweiz. Bauzeitung 84, 1966, S.61
- [13] Fresenius W., Schneider W., Müll und Abfall 19, 1972, S.5
- [14] Fichtel K., Beck W., Müll und Abfall 16, 1984, S.220
- [15] Fichtel K., Beck W., Müll und Abfall 16, 1984, S.331
- [16] Göttner J.J., Müll und Abfall 2, 1985, S.29
- [17] Giglberger J., VGB Kraftwerkstechnik 62, 1982, S.786
- [18] Kautz K., Internationale Tagung Korrosion in Müll und Abfallver-  
brennungsanlagen, Düsseldorf 1970, S.84
- [19] Handbook of Chemistry and Physics, 59th Ed., 1978-1979, CRC-Press
- [20] Singh Dev R., Kautz K., Kirsch H.,  
VGB Kraftwerkstechnik 53, 1973, S.408
- [21] Halstead W.D., 20. annual Hardford Life Sciences symposium,  
Richland USA, 1980, Conf 801039, S.576
- [22] Reiman D.O., Müll und Abfall 6, 1984, S.169
- [23] Vogg H., Braun H., Metzger M., Schneider J.

- Waste Management & Research 4, 1986, S.65
- [24] Kamm K., Staub, Reinhaltung der Luft 45, 1985, S.15
- [25] Kamm K., Staub, Reinhaltung der Luft 46, 1986, S.116
- [26] Greenberg R.R., Zoller W.H., Gordon G.E.  
Environmental Science and Technology 12, 1978, S.566
- [27] Koch T.C., Seeberger J., Ökologische Müllverwertung,  
Verlag C.F. Müller, Karlsruhe, 1984
- [28] Heigl F., Beihefte zu Müll u. Abfall, Bd. 1, Moderne Müllver-  
brennungsanlagen, Erich Schmidt Verlag, 1968
- [29] Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft, Stand 1983  
Verlag Heymann
- [30] Kautz K., Kirsch H., VGB Kraftwerkstechnik 51, 1971, S.223
- [31] Ullmann Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 2,  
4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße, S.240, 1972
- [32] Davids P., Gerhards K., Brocke W.  
Staub-Reinhaltung-Luft 33, 1973, S.483
- [33] Wörle R., Beihefte zu Müll und Abfall, Bd. 13, Abgaswäsche  
bei Müllverbrennungsanlagen, Erich Schmidt Verlag, 1978
- [34] Wogrolly E., Kunststoffe 62, 1972, S.53
- [35] Einenkel W.D., Wagenknecht P., Müll u. Abfall 11, 1986, S.443
- [36] Mosch H., VGB Kraftwerkstechnik 65, 1985, S.1151
- [37] Kumpf E., Maas K., StraubH.  
Müll- und Abfallbeseitigung, Bd.4, Erich Schmidt Verlag, 1981
- [38] Marnet Chr., Kassebohm B., Beyerunge J.  
Müll und Abfall 6, 1983, S.154
- [39] Reimann D.O., VGB Kraftwerkstechnik 64, 1984, S.230
- [40] Schlottmann W., VGB Kraftwerkstechnik 62, 1982, S.957
- [41] Köster H.M., Die chemische Silikatanalyse  
Springer Verlag, Berlin, 1979
- [42] Derge K., Schneider R., Chemiker Zeitung 94, 1970, S.718
- [43] Müller G., Methoden der Sedimentuntersuchungen,  
E. Schweizerische Verlagsbuchhandlung, Stuttgart 1964
- [44] Burgmann F., Schwarz G., VGB Kraftwerksrtechnik 63, 1983, S.248
- [45] Dean J.A., Rains T.C., Flame Emission and Atomic Absorption

- Spectrometry, Vol 1, Marcel Dekker Inc., New York, 1963
- [46] Welz B., Atomabsorptionsspektrometrie, 3. Auflage,  
Verlag Chemie, Weinheim, 1983
- [47] Price W.J., Analytical Atomic Absorption Spectrometry  
Heyden Son Lfd., London, 1972
- [48] Boumans P., Analytical Emission Spectroscopy, E.L. Grove (ed.)  
Dekker, New York, 1972, Vol.1, Pt II, 1/154
- [49] Greenfield S., McGeachin H., Smith P., Talanta 23, 1976, S.1
- [50] Wang J., Stripping Analysis, Verlag Chemie, 1985
- [51] Henze G., Neeb R., Elektrochemische Analytik,  
Springer Verlag, Berlin, 1986
- [52] Fritz J.S., Gjerde D.T., Pohland C., Ion chromatography,  
2. Auflage, Hüthig Verlag, Heidelberg, 19
- [53] Weiß J., Handbuch der Ionenchromatographie, Herausg. Dionex, 1985
- [54] Mainka E., Kernforschungszentrum Karlsruhe, persönliche  
Mitteilungen
- [55] Coerdt W., Mainka E., Fresenius Z. Anal. Chem. 320, 1985, S.5 03
- [56] Warf J.C., Cline W.D., Tevebaugh R.D.  
Anal. Chem., 26, 1954, S.342
- [57] Bernas B., Anal. Chem. 40, 1968, S.1682
- [58] Firmenschrift von Ströhlein, Geräte für die Metall- und  
Feststoffanalyse
- [59] Melnick, Lewis, Holt, Determination of gaseous Elements in  
Metals, John Wiley Sons & Sons, 1983
- [60] Fresenius W., Jander G., Handbuch der analytischen Chemie,  
Teil III, Band 4, Springer Verlag, Berlin, 1967
- [61] Jander G., Jahr F., Knoll H., Maßanalyse  
Walter de Gruyter, Berlin, 1973
- [62] Seyfarth H.H., Keune H., Phasenanalyse fester Rohstoffe und  
Industrieprodukte, VGB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie  
Leipzig 1980
- [63] Betriebsanleitung des Röntgendiffraktometers D 500 der

Firma Siemens

- [64] McClune W.F. (ed.), Powder Diffraction File Search Manual  
JCPDS International Centre for Diffraction Data, 1978
- [65] Smith J.V. (Ed.), X-Ray Powder Data File  
Am. Soc. Testing Mater., Spec. Tech. Publ., 48-N, 1964
- [66] Moers H., KfK-Bericht 4073, 1986
- [67] Czanderna A.W., Methods of Surface Analysis, Methods and  
Phenomena 1 - Their Applications in Science and Technology,  
Elsevier, Amsterdam, 1975
- [68] Wagner C.D., Gale L.H., Raymond R.H., Anal. Chem. 51, 1979, S.466
- [69] Stumm M., Diplomarbeit, UNI Karlsruhe, 1986
- [70] Scofield J.H., J. El. Spectrosc. Relat. Phenom. 8, 1976, S.129
- [71] Reimer L., Pfefferkorn G., Rasterelektronenmikroskopie, 2. Aufl.  
Springer Verlag Berlin, 1977
- [72] Weisweiler W., Mallonn E., Schwarz B., Staub Reinhaltung Luft,  
46, 1986, S. 120
- [73] Berber, Kracher, Meyer, Formeln und Tabellen zur Physik  
Handwerk und Technik, 4. Aufl., 1972
- [74] Hainzl J., Mathematik f. Naturwissenschaftler, B.G. Teubner  
Stuttgart 1974
- [75] Kaiser H., Specker H., Bewertung und Vergleich von Analysen-  
verfahren, 1955
- [76] Fichtel K., Richter H., Beck W.  
VGB Kraftwerkstechnik 61, 1981, S.955
- [77] Cambell J.A., Smith R.D., Davis L.E.  
Applied Spectroscopy 32, 1978, S.316
- [78] Morgan W.E., Van Walzer J.R., J. Phys. Chem. 77, 1973, S.96
- [79] Pederson L.R., J. Electr. Spectr. Rel. Phen. 28, 1982, S.203
- [80] Lindberg B. et al, Molecular spectroscopy by mean of E.S.C.A.  
Sulfur compounds, Phys. Scripta, 1, 1972, S.286
- [81] Craig N.L., Harker A.B., Novakov T., Atmos. Environment 8  
1974, S.15
- [82] Dorn. R.E. et al., Atmospheric Environment 10, 1976, S.443
- [83] Lee R.E. et al., Environmental Science & Technology 9

1975, S.643

- [84] Smith R.D., Chambell J.A., Nielson K.K., Environmental Science & Technology 12, S.553
- [85] Linton R.W., Loh A., Natusch D.F.S., Science 191, 1976, S.852
- [86] Industrial and Engineering Chemistry 39, S.540-550, 1947  
Vapor Pressure of Pure Substances (Inorganic Compounds)
- [87] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Blei, Teil C,  
Verlag Chemie, Weinheim, 1969
- [88] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Blei, Teil B,  
Verlag Chemie, Weinheim, 1972
- [89] Barin J., Knaake O., Thermochemical properties of inorganic  
Substances, Springer Verlag, Berlin, 1973
- [90] Jost J., Umweltmagazin, Bd.13, Heft 5, 1984, S.36
- [91] Vehlo J., Vogg H., Thermische Verfahren der Abfallwirtschaft  
Statusbericht 1985, VDI-GET, im Auftrag des BMFT, S.62
- [92] Metzger M., Kernforschungszentrum Karlsruhe, persönliche  
Mitteilungen, 1986

8. ANHANG

Tabellenanhang

Tabelle 13: Röntgeninterferenzen des Elektrofilterstaubs Düsseldorf  
(Phasenzuordnung anhand der ASTM Kartei)

2θ	d	I/I <sub>0</sub>	Zuordnung	2θ	d	I/I <sub>0</sub>	Zuordnung
18,21	4,870	65	(e) (f)	43,03	2,101	4	(a)
25,61	3,477	20	(d)	45,61	1,988	10	(b)
26,81	3,324	30	(a) (f)	47,27	1,922	55	(d) (f)
27,61	3,229	6	(b)	48,67	1,870	4	-
28,31	3,151	40	(c) (f)	50,30	1,813	60	(a) (c)
29,51	3,025	30	-	50,96	1,791	30	(f)
31,51	2,838	20	(d)	54,53	1,682	15	(e) (f)
31,91	2,803	20	(b)	55,82	1,646	4	-
32,49	2,754	20	(f)	56,61	1,625	4	(c) (e)
34,29	2,614	100	(d)	60,92	1,520	7	(a)
36,31	2,473	7	(a)	62,42	1,487	10	(e) (f)
38,42	2,342	40	(f)	62,94	1,476	10	-
39,59	2,275	4	-	64,45	1,445	7	(e)
40,69	2,216	10	(c)				

(a) SiO<sub>2</sub>

(b) NaCl

(c) KCl

(d) CaSO<sub>4</sub>

(e) Ca(OH)<sub>2</sub>

(f) CaCl<sub>2</sub>•Ca(OH)<sub>2</sub>•H<sub>2</sub>O

Tabelle 14: Röntgeninterferenzen des Elektrofilterstaubs Bamberg  
(Phasenzuordnung anhand der ASTM Kartei)

2θ	d	I/I <sub>0</sub>	Zuordnung	2θ	d	I/I <sub>0</sub>	Zuordnung
20,94	4,20	20	(a)	38,71	2,325	7	(d)
25,51	3,490	30	(d)	39,52	2,279	5	(a)
26,71	3,336	100	(a)	40,62	2,220	13	(c)
27,51	3,241	6	(b)	40,91	2,205	10	(d)
27,69	3,220	10	-	42,52	2,125	8	(a)
28,00	3,184	20	-	43,01	2,102	6	(d)
28,40	3,140	20	(c)	44,43	2,038	8	-
29,51	3,025	15	-	45,51	1,992	15	(b)
30,06	2,971	9	-	45,83	1,979	4	(a)
30,49	2,930	10	-	48,72	1,868	4	(d)
31,49	2,839	30	(d)	50,21	1,816	20	(a) (c)
31,81	2,812	45	(b)	52,21	1,751	6	-
33,21	2,696	10	-	55,82	1,646	2	(d)
35,56	2,523	6	-	56,61	1,625	4	(b)
36,61	2,453	10	(a)	60,21	1,536	6	(a)

25 intensitätsschwache Reflexe

(a) SiO<sub>2</sub>

(b) NaCl

(c) KCl

(d) CaSO<sub>4</sub>



Tabelle 15: Röntgeninterferenzen des Elektrofilterstaubs Göppingen  
(Phasenzuordnung anhand der ASTM Kartei)

2θ	d	I/I <sub>0</sub>	Zuordnung	2θ	d	I/I <sub>0</sub>	Zuordnung
15,7	5,632	20	-	36,61	1,814	10	(a) (d)
20,93	4,243	30	(a)	36,77	2,329	5	(d)
25,51	3,490	20	(d)	39,56	2,277	10	(a)
26,71	3,336	100	(a)	40,33	2,235	5	-
27,53	3,238	10	(b)	40,62	2,220	15	(a) (c)
28,01	3,184	10	-	40,89	2,206	10	(d)
28,49	3,131	25	(c)	41,34	2,183	4	(d)
29,51	3,025	15	-	42,56	2,123	3	(a)
31,49	2,839	20	(d)	43,42	2,083	5	(d)
31,81	2,812	25	(b)	45,51	1,992	7	(b)
33,29	2,690	4	-	50,27	1,814	10	(a) (c)
35,53	2,525	5	-	60,00	1,541	7	(a)
35,67	2,516	5	-				

12 weitere intensitätsschwache Linien

(a) SiO<sub>2</sub>

(b) NaCl

(c) KCl

(d) CaSO<sub>4</sub>

Tabelle 16: Röntgeninterferenzen des Kondensats aus Kap. 4.5.2.2.  
(Phasenzuordnung anhand der ASTM Kartei)

2θ	d	I/I <sub>0</sub>	Zuordnung	2θ	d	I/I <sub>0</sub>	Zuordnung
19,88	4,464	10	(a)	33,80	2,650	50	(b)
20,92	4,244	4	(b)	34,95	2,656	5	(*)
22,20	4,002	35	(a)	35,40	2,533	30	(b)
22,65	3,924	25	(b)	35,70	2,523	15	(*)
23,15	3,840	90	(a)	36,00	2,493	75	(a)
23,60	3,770	40	(a)	36,85	2,437	3	(*)
24,35	3,653	85	(b)	37,95	2,369	10	(*)
24,95	3,567	40	(b)	38,30	2,348	9	(*)
25,15	3,539	100	(a)	38,60	2,331	15	(b)
25,90	3,440	5	(b)	38,90	2,313	8	(b)
26,41	3,374	5	(b)	39,40	2,285	9	(b)
27,40	3,253	3	(b)	40,10	2,247	45	(a)
28,80	3,098	4	(b)	40,70	2,215	20	(a)
30,50	2,928	10	(a)	41,00	2,199	60	(*)
30,90	2,891	30	(a)	41,95	2,152	20	(b)
31,35	2,851	9	(b)	42,30	2,135	50	(*)
31,80	2,812	4	(b)	43,40	2,084	90	(*)
32,50	2,753	45	(a)	44,30	2,043	7	(*)
33,00	2,712	8	(b)				

(a) PbCl<sub>2</sub>

(b) KPb<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub>

(\*) nicht zuzuordnen

Tabelle 17: Röntgeninterferenzen der magnetischen Fraktion  
des Elektrofilterstaubs aus der MVA Göppingen  
Korngröße: 0,140 -0,160 mm  
(Phasenzuordnung anhand der ASTM Kartei)

2 $\theta$	d	I/I <sub>0</sub>	Zuordnung
30,00	2,976	20	(a)
33,10	2,704	20	(b)
35,40	2,533	100	(a)
35,50	2,520	45	(b)
42,90	2,120	35	(a)
57,00	1,614	35	(a)
62,60	1,480	45	(a)

(a) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

(b) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Tabelle 18: pH-Werte der wäßrigen Auslauglösungen

Elektrofilterstaub der:	pH-Wert
MVA Düsseldorf	12,4
MVA Bamberg	10,0
MVA Göppingen	9,0

Probenmenge: 1,00 g  
Wassermenge: 100 ml

Tabelle 19: Analysenergebnisse der Schwefelbestimmungen in den Elektrofilterstäuben in [mg/g]

Analyse- technik	Schwefelgehalte in den Elektrofilterstäuben aus der		
	MVA Düsseldorf	MVA Bamberg	MVA Göppingen
Infrarot- detektion des SO <sub>2</sub>	27,3	10,3	25,6
HCl/HF-Aufschluß und IC	29,0	13,0	30,0

IC: Ionenchromatographie

Tabelle 20: Analysenergebnisse der wäßrigen Auslauglösung (Auslaug.)  
der Elektrofilterstäube und der originalen Elektrofilter-  
stäube (Original) in [mg/g] ±Standardabweichung in [mg/g]

Element	MVA Düsseldorf		MVA Bamberg		MVA Göppingen	
	Auslaug.	Original	Auslaug.	Original	Auslaug.	Original
Na	4 ± 1	10 ± 2	11 ± 2	30 ± 3	15 ± 3	31 ± 1
K	7 ± 1	16 ± 3	26 ± 1	43 ± 7	39 ± 4	51 ± 2
Ca	160 ±12	341 ±20	18 ± 6	99 ±10	30 ± 2	104 ±20
Pb	1,62 ± 0,05	2,51 ± 0,06	0,040 ± 0,001	7,5 ± 0,5	0,06 ± 0,02	12,8 ± 0,1
Cd	< NG* ± -	0,31 ± 0,06	0,00039 ± 0,00006	0,4 ± 0,04	0,21 ± 0,02	0,42 ± 0,06
Zn	1,0 ± 0,1	9 ± 1	0,18 ± 0,01	20 ± 1	1,3 ± 0,2	30 ± 5
F <sup>-</sup>	1 ± 0,1	1 -	1 ± 0,1	2 -	1 ± 0,1	3 ± -
Cl <sup>-</sup>	54 ± 8	52 ± 9	25 ± 6	25 -	54 ±11	50 ± 1
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	11 ± 1	30 -	60 ± 2	81 ± 1	48 ± 9	78 ± 1
OH <sup>-</sup>	130,2 ± 0,2	- -	3,0 ± 0,7	- -	1,9 ± 0,4	- -
Summe:	16,1		37,3		20,1	

\*NG: Nachweisgrenze

Tabelle 21: Analysenergebnisse in [mg/g]  $\pm$ Standardabweichung in [mg/g] der Säureauszüge und des säureunlöslichen Rückstands des Elektrofilterstaubs der MVA Düsseldorf

Element	HCl-Lösung		HNO <sub>3</sub> -Lösung		Rückstand*
Na	9	$\pm 1$	9	$\pm 1$	n.b.
K	12	$\pm 1$	12	1	n.b.
Mg	10	$\pm 1$	9	$\pm 1$	n.b.
Ca	302	$\pm 14$	282	$\pm 20$	n.b.
Zn	7	$\pm 1$	8	$\pm 1$	1
Fe	12	$\pm 1$	11	$\pm 2$	2
Al	30	$\pm 1$	32	$\pm 2$	4
Si	n.b.		n.b.		75
Ti	2,0	$\pm 0,1$	2,9	$\pm 0,3$	1,8
Cu	0,3	$\pm 0,1$	0,5	$\pm 0,1$	0,007
Ni	0,9	$\pm 0,1$	0,2	-	0,008
Cd	0,21	$\pm 0,06$	0,24	$\pm 0,04$	0,008
Pb	1,4	$\pm 0,3$	2,0	$\pm 0,4$	0,1
Mn	0,92	$\pm 0,03$	0,91	-	0,03
Cr	0,3	$\pm 0,1$	0,2	-	0,3

\*Rückstand nach der Säurebehandlung (HNO<sub>3</sub>)

n.b.: nicht bestimmt

Tabelle 22: Analysenergebnisse in [mg/g]  $\pm$ Standardabweichung in [mg/g] der Säureauszüge und des säureunlöslichen Rückstands des Elektrofilterstaubs der MVA Bamberg

Element	HCl-Lösung		HNO <sub>3</sub> -Lösung		Rückstand*
Na	30	$\pm 1$	29	$\pm 1$	n.b.
K	37	$\pm 1$	39	$\pm 1$	n.b.
Mg	14	-	14	-	n.b.
Ca	97	$\pm 1$	100	$\pm 3$	n.b.
Zn	14	$\pm 1$	14	$\pm 2$	7
Fe	31	$\pm 1$	31	$\pm 1$	2
Al	71	$\pm 4$	60	$\pm 1$	10
Si	n.b.		n.b.		157
Ti	5,1	$\pm 0,5$	2,0	$\pm 0,5$	4,8
Cu	1,2	$\pm 0,1$	2,2	$\pm 0,5$	0,03
Ni	1,4	$\pm 0,1$	1,3	-	0,02
Cd	0,4	$\pm 0,01$	0,4	$\pm 0,01$	< NG
Pb	8,1	$\pm 0,4$	8,3	$\pm 0,6$	< NG
Mn	0,91	$\pm 0,03$	1,80	-	0,08
Cr	0,3	$\pm 0,1$	0,5	-	0,4

\*Rückstand nach der Säurebehandlung (HNO<sub>3</sub>)

n.b.: nicht bestimmt

NG: Nachweisgrenze

Tabelle 23: Analysenergebnisse in [mg/g]  $\pm$ Standardabweichung in [mg/g] der Säureauszüge und des säureunlöslichen Rückstands des Elektrofilterstaubs der MVA Göppingen

Element	HCl-Lösung		HNO <sub>3</sub> -Lösung		Rückstand*
Na	30	$\pm 1$	27	$\pm 2$	n.b.
K	48	$\pm 1$	49	$\pm 1$	n.b.
Mg	18	$\pm 1$	17	$\pm 2$	n.b.
Ca	79	$\pm 5$	99	$\pm 9$	n.b.
Zn	29	$\pm 4$	30	$\pm 3$	1
Fe	30	$\pm 2$	23	$\pm 2$	7
Al	74	$\pm 4$	67	$\pm 3$	9
Si	n.b.		n.b.		120
Ti	5,0	$\pm 0,4$	3,4	$\pm 0,3$	3,8
Cu	1,2	$\pm 0,3$	1,5	$\pm 0,3$	< NG
Ni	0,32	$\pm 0,01$	0,29	-	< NG
Cd	0,49	$\pm 0,06$	0,44	$\pm 0,05$	< NG
Pb	16	$\pm 1$	15	$\pm 1$	2
Mn	1	-	2	-	0,1
Cr	1	-	1	-	0,4

\*Rückstand nach der Säurebehandlung (HNO<sub>3</sub>)

n.b.: nicht bestimmt

NG: Nachweisgrenze



Tabelle 24 : Analysenergebnisse der Glührückstände der Elektrofilterstäube ( 1300 K) in [mg/g]

Element	MVA Düsseldorf	MVA Bamberg	MVA Göppingen
Na	8	27	32
K	11	27	28
Ca	400	106	102
Mg	14	22	31
Zn	5	18	25
Fe	15	39	43
Al	38	87	117
Si	94	189	153
Ti	4	10	10
Cu	0,3	0,2	0,1
Ni	0,3	0,1	0,4
Cd	0,04	0,04	0,02
Pb	0,3	0,2	0,2
Mn	1	0,6	3
Cr	0,3	1	3
F	<NG	<NG	<NG
Cl	<NG	<NG	<NG
S	7	11	15

NG: Nachweisgrenze

Tabelle 25: Abhängigkeit der Elementgehalte in [mg/g] von der Korngröße des E-Filterstaubs Göppingen (Trockensiebung)

Element	Korngröße [mm]		
	0,500-0,355	0,160-0,140	0,063-0,045
Zn	16	36	39
Fe	20	25	28
Pb	19	16	17
Cd	0,1	1,1	0,7
Cu	1	2	1

Tabelle 26: Abhängigkeit der Elementgehalte in [mg/g] von der Korngröße des E-Filterstaubs Düsseldorf (Trockensiebung)

Element	Korngröße [mm]		
	0,355-0,250	0,160-0,140	0,063-0,045
Zn	7	9	13
Fe	11	16	11
Pb	5	3	5
Cd	0,1	0,1	0,4
Cu	0,4	0,2	0,4

Tabelle 27: Gewichtsverluste in [Gew-% ] der Elektrofilterstäube bei der Auslaugungen mit Wasser und Mineralsäuren

Elektrofilterstaub der Anlage	Gewichtsverlust nach der Auslaugung mit		
	Wasser	10 M HCl	14 M HNO <sub>3</sub>
MVA Düsseldorf	45	82	83
MVA Bamberg	18	61	60
MVA Göppingen	24	71	71

Tabelle 28: Prozentuale Aufteilung der Elemente auf die magnetischen und nicht magnetischen Fraktionen in (%)  
des Elektrofilterstaubs der MVA Göppingen

Element	Siebfraktion (0,355 - 0,500 mm)		Siebfraktion (0,140 - 0,160 mm)		Siebfraktion (0,045 - 0,063 mm)		ungesiebt	
	magnetische Fraktion	nicht magn. Fraktion	magnetische Fraktion	nicht magn. Fraktion	magnetische Fraktion	nicht magn. Fraktion	magnetische Fraktion	nicht magn. Fraktion
Fe	80	20	71	29	48	52	67	33
Zn	29	71	29	71	14	86	29	71
Pb	24	76	25	75	16	84	29	71
Cd	40	60	29	71	29	71	29	71
Cu	30	70	30	70	22	78	84	16
Mn	50	50	43	57	25	75	38	62
Ni	62	38	41	59	45	55	58	42
Cr	43	57	40	60	27	73	40	60
Al	28	72	31	69	19	81	30	70
Ti	28	72	7	93	18	82	29	71

\* Summe aus stark magnetischer und weich magnetischer Fraktion

Tabelle 29: Prozentuale Aufteilung der Elemente auf die magnetischen und nicht magnetischen Fraktionen in (%)  
des Elektrofilterstaubs der MVA Düsseldorf

Element	Siebfraktion (0,355 - 0,500 mm)		Siebfraktion (0,140 - 0,160 mm)		Siebfraktion (0,045 - 0,063 mm)		ungesiebt	
	magnetische Fraktion	nicht magn. Fraktion	magnetische Fraktion	nicht magn. Fraktion	magnetische Fraktion	nicht magn. Fraktion	magnetische Fraktion	nicht magn. Fraktion
Fe	54	46	59	41	36	64	53	47
Zn	19	81	7	93	4	96	9	91
Pb	11	89	9	91	5	95	13	87
Cd	9	91	11	89	1	99	6	94
Cu	18	82	15	85	5	95	17	83
Mn	27	73	20	80	4	96	14	86
Ni	57	43	60	40	36	64	22	78
Cr	27	73	45	55	3	97	25	75
Al	11	89	13	87	5	95	7	93
Ti	17	83	15	85	12	88	10	90

\* Summe aus stark magnetischer und weich magnetischer Fraktion