



**Forschungszentrum Karlsruhe**  
Technik und Umwelt

**Wissenschaftliche Berichte**  
FZKA 6221

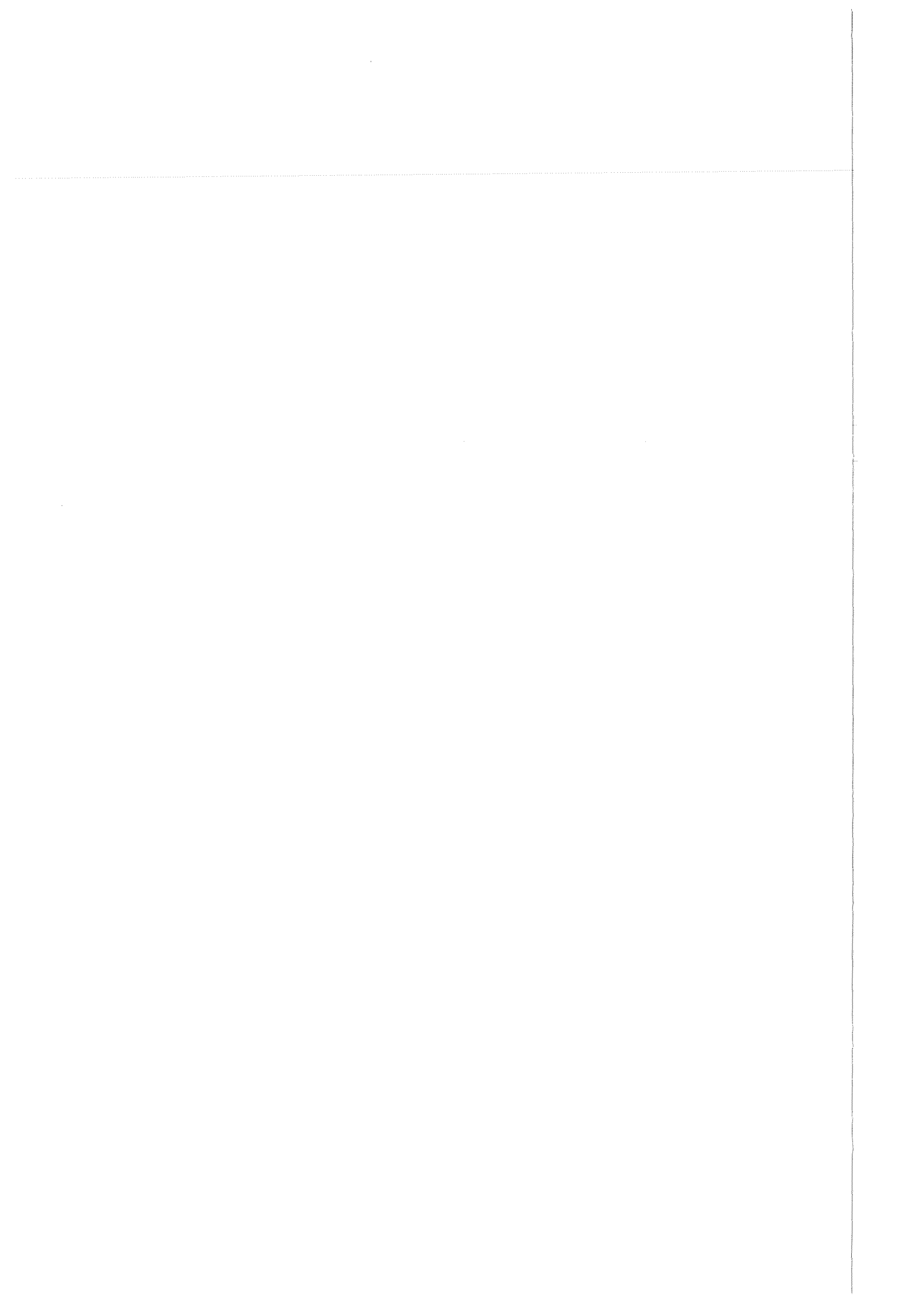
**Zum geochemischen  
Langzeitverhalten von  
Müllverbrennungsschlacken**  
Analytik organischer Restkomponenten  
und deren Einfluß auf die  
Schwermetallmobilisierung

**H. Hirschlag**

Institut für Technische Chemie

Januar 1999

---



Forschungszentrum Karlsruhe

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6221

**Zum geochemischen Langzeitverhalten von  
Müllverbrennungsschlacken  
- Analytik organischer Restkomponenten und deren Einfluß  
auf die Schwermetallmobilisierung -**

Hubert Hirschlag

Institut für Technische Chemie

Von der naturwissenschaftlichen Fakultät IV -Chemie und Pharmazie- der  
Universität Regensburg genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe  
1999

**Als Manuskript gedruckt**  
**Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor**  
**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH**  
**Postfach 3640, 76021 Karlsruhe**  
**Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft**  
**Deutscher Forschungszentren (HGF)**  
**ISSN 0947-8620**



## Kurzfassung

In der Bundesrepublik Deutschland fallen jährlich etwa 3 Millionen Tonnen Schlacken aus der Haus- und Gewerbemüllverbrennung an, die überwiegend wiederverwertet und damit langfristig in die Umwelt eingebracht werden. Die stark alkalischen Schlacken aus modernen Rostfeuerungsanlagen enthalten typischerweise zwischen 1 und 2 Gew.-% unverbrannten Kohlenstoff. Durch biotischen oder abiotischen Abbau dieses Restkohlenstoffes können kurz-kettige organische Verbindungen entstehen, die die Mobilität der in den Schlacken enthalte- nen Schwermetalle durch Absenkung der Alkalinität oder durch Komplexbildung erhöhen. Ziel dieser Arbeit war es, eine Grundlage zur Bewertung des Einflusses des Restkohlenstoff- gehaltes auf die Schwermetallmobilität zu schaffen.

Dazu wurden zwei Chargen frischer Schlacke (jeweils ca. 250 kg) in geeigneten Lysimetern über 2 Jahre im Freien gelagert und vierteljährlich beprobt. Mittels GC/MS und Ionenchro- matographie wurden organische Komponenten bis in den Spurenbereich charakterisiert und ihr Abbauverhalten untersucht. Ergänzend wurde eine anorganische Charakterisierung der Matrix durchgeführt. Elutionsuntersuchungen und geochemische Modellrechnungen dienten dazu, den Einfluß starker, organischer Komplexbildner (hier Citrat) auf die Löslichkeit von Kupfer in Schlackesuspensionen zu ermitteln.

Die Untersuchung der anorganischen Bestandteile zeigte, daß die Proben die für Hausmüll- verbrennungsschlacken typische Zusammensetzung besaßen. Als relevante Schwermetalle wurden Cu, Pb, Cr und Zn identifiziert. Der Kohlenstoffgehalt lag bei ca. 1 %; etwa 10 % davon organisch gebunden. Durch Pulver-Röntgendiffraktometrie nachweisbare Phasenneu- bildungen während der Lagerung resultierten aus Carbonatisierungs- und Hydratisierungsre- aktionen. Es bildete sich Portlandit und Bassanit neu aus CaO bzw. CaSO<sub>4</sub>. Durch Carbonati- sierung entstand Calcit. Die Alkalinität (ANC<sub>7.5</sub>), die durch Suspensionstitration bestimmt wurde, betrug ca. 1 - 1.4 mol H<sup>+</sup>/kg. An organischen Verbindungen wurden kurzkettige, pola- re Säuren, vor allem Ameisensäure, Essigsäure, Adipinsäure, Milchsäure und Oxalsäure in einer Gesamtkonzentration < 2 mmol/kg gefunden. In einer ähnlichen Größenordnung waren länger-kettige Fettsäuren nachzuweisen. Während der zweijährigen Lagerung nahmen die Konzentrationen fast aller Komponenten leicht ab. Die Menge an Säureequivalenten, die durch organische Verbindungen in die Schlacke eingebracht wurde, lag bei maximal 1.5 mmol/kg und war im Vergleich mit der Gesamtalkalinität von Schlacke unbedeutend. Von den organischen Säuren, die stabile Komplexe mit Kupfer bilden, wurde Oxalsäure mit einer maximalen Konzentration von 0.03 mmol/kg gefunden. Unpolare Verbindungen (Alkane) wurden nur in sehr geringen Mengen (< 0.01 mmol/kg) identifiziert. Auf Grund der genann- ten Verhältnisse ist nicht davon auszugehen, daß organische Substanz in großem Umfang zu kurzkettigen Verbindungen abgebaut wird.

In Elutionsuntersuchungen konnte bis zu einer Konzentrationen von 2.5 mmol Citrat/kg Schlacke kein signifikanter Einfluß des starken Komplexbildners auf die Kupfermobilität festgestellt werden. Bei einer Konzentration von 25 mmol Citrat/kg Schlacke wurde eine stark erhöhte Kupferlöslichkeit unter pH 10 beobachtet, die ein Maximum bei pH 8 - 9 erreichte.

Mit begleitenden geochemischen Rechnungen (Softwarepaket EQ3NR) wurden die Elutions- versuche modelliert. Unter der Annahme, daß die Kupfermobilität in Schlacken bei Zusatz großer Mengen organischer Komplexbildner wesentlich durch die in Schlacken enthaltenen sorbierenden Phasen (z. B. Eisenhydroxide, Silikate) bestimmt wird, konnte der Verlauf der gemessenen Kupferkonzentrationen gut beschrieben werden.

Der in der Literatur postulierte Zusammenhang zwischen dem Restkohlenstoffgehalt und der Kupfermobilität in Schlacken konnte unter den beschriebenen Verhältnissen durch diese Un- tersuchungen nicht bestätigt werden.

## Abstract

### GEOCHEMICAL LONG-TERM BEHAVIOR OF MUNICIPAL WASTE INCINERATOR SLAGS. ANALYSIS OF UNBURNED CARBON AND ITS INFLUENCE ON HEAVY METAL MOBILIZATION

The combustion of municipal waste on grate incinerators currently (1998) produces 3 million tons of slags annually. These slags are usually recycled, which means that they will be brought into the environment for an extended period of time. The highly alkaline slags from modern incinerators contain approximately 1 - 2 % of unburned carbon. Biotic or abiotic degradation of the carbon may result in short chain organic components, which contribute to the mobility of heavy metals through lowering the alkalinity of slags or through formation of soluble heavy metal complexes. This work was aimed to create a basis for the evaluation of the influence of unburned carbon on heavy metal mobility in slags.

Therefore two samples of fresh slag (about 250 kg each) were stored in leaching tanks for two years and samples were drawn on a three month basis. The samples were analyzed with GC/MS and Ion Chromatography for organic components and degradation of organic components was studied. In addition, inorganic parameters of the matrix were determined. Leaching experiments and geochemical calculations were used to study the influence of strong organic complexing agents (citrate) on the mobility of copper in suspensions of slags.

Determination of the inorganic characteristics showed, that the samples were of a typical composition for such slags. Relevant heavy metals were found to be Cu, Pb, Cr and Zn. The total carbon content was approximately 1 % and 10 % of that were organically bound.

The use of powder-x-ray-diffractometry showed the formation of new phases through hydration and carbonation reactions. Portlandite and bassanite were formed from CaO and CaSO<sub>4</sub>. Calcite was formed through carbonization reactions. The alkalinity (ANC<sub>7.5</sub>), determined via titration of suspensions, was around 1 - 1.4 mol H<sup>+</sup>/kg. Organic analysis showed that mainly formic acid, acetic acid, adipic acid, lactic acid and oxalic acid were the main short chain carboxylic acids in a total concentration of < 2 mmol/kg. Long chain fatty acids were found in similar concentrations. During the two year storage period, concentrations of almost all components decreased. The amount of H<sup>+</sup> equivalents due to organic acids was less than 1.5 mmol/kg and was not significant, compared to the total alkalinity. Of the organic acids, that form stable organic complexes, only oxalic acid was found in a total concentration of less than 0.03 mmol/kg. Nonpolar compounds (alkanes) were detected in very low concentrations only (< 0.01 mmol/kg). These results do not suggest that organic constituents are degraded during storage and yield short chain components.

Leaching experiments showed no influence of citrate concentrations up to 2.5 mmol/kg. At 25 mmol citrate/kg a drastic increase in the solubility of copper was found, starting at pH 10 with a maximum at pH 8 - 9. The leaching experiments were accompanied by geochemical calculations (software package EQ3NR). With the assumption that the mobility of copper in suspensions of slags is determined by surface complexation to strongly sorbing phases (e.g. ferrous hydroxides, silicates), the experimentally found copper solubility could be well modeled. The influence of unburned carbon on the mobility of heavy metals in slags, which was postulated earlier, was - under the stated conditions - not confirmed.

## Abkürzungsverzeichnis

$A_\gamma$	Thermodynamische Affinität bzw. Debye-Hückel-Parameter
AES	Atom-Emissions-Spektroskopie
ANC	Acid Neutralizing Capacity
ASE	Accelerated Solvent Extraction
$B_\gamma$	Debye-Hückel-Parameter
BSB	Biologischer Sauerstoffbedarf
CASH	Calcium-Aluminium-Silikat-Hydrat
CI	Chemische Ionisation
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
C-S-H	Calcium-Silikat-Hydrat (nicht stöchiometrische Zusammensetzung)
DAM	Diazomethan
DEV	Deutsches Einheitsverfahren
DL	Detection Limit
DMSO	Dimethylsulfoxid
DOC	Dissolved Organic Carbon
$E_h$	Redoxpotential relativ zur Normalwasserstoffelektrode
EC	Elemental Carbon
EDTA	Ethylendiamin-tetraessigsäure
EI	Elektronische Ionisation
F	Farraday-Konstante
FSME	Fettsäuremethylester
GC	Gaschromatographie
HP	HEWLETT-PACKARD
HPLC	High Pressure Liquid Chromatography
I	Ionenstärke
IC	Inorganic Carbon bzw. Ionenchromatographie
ICP	Inductively Coupled Plasma
IS	Interner Standard
ITP	Isotachophorese
K	Gleichgewichtskonstante
LAGA	Länderarbeitsgemeinschaft Abfall
M	Molare Masse
ME	Methylester
MeOH	Methanol

MS	Massenspektroskopie
MSD	Massenselektiver Detektor (HEWLETT-PACKARD)
MSTFA	N-methyl-N-trimethylsilyl-trifluoracetamid
MTBE	Methyl-tert.-butylether
MVA	Müllverbrennungsanlage
m/z	Verhältnis Masse zu Ladung
NHE	Normal Hydrogen Electrode
OC	Organic Carbon
PAK	Polycyclische Aromatische Kohlenwasserstoffe
PFTBA	Perfluortributylamin
PFBHA	Perfluorbenzyl-hydroxylamin
PTFE	Polytetrafluorethen
PVC	Polyvinylchlorid
Q	Ionenprodukt
R	Gaskonstante
REA	Rauchgasentschwefelungsanlage
RIC	Reconstructed Ion Chromatogram
RPC	Reversed-Phase-Chromatography
RT	Retention Time
SFE	Supercritical Fluid Extraction
SI	Sättigungsindex
SIM	Selected Ion Monitoring
SPE	Solid Phase Extraction
SPME	Solid Phase Micro Extraction
TASi	Technische Anleitung Siedlungsabfall
TC	Total Carbon
TIC	Total Ion Chromatogram
TMSH	Trimethyl-sulfonium-hydroxid
TOC	Total Organic Carbon
TRFA	Total-Reflexions-Röntgen-Fluoreszenz-Analyse
WDF	Wiederfindung
XMPA	X-Ray Micro Probe Analysis
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy
XRD	X-Ray Defraction

# Inhalt

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG .....</b>	<b>1</b>
1.1	<b>PROBLEMSTELLUNG UND ZIELSETZUNG .....</b>	<b>1</b>
1.2	<b>MÜLLVERBRENNUNG UND RESTSTOFFE DER VERBRENNUNG .....</b>	<b>3</b>
1.2.1	<i>Abfall als Brennstoff.....</i>	<i>3</i>
1.2.1.1	Zusammensetzung von Hausmüll und hausmüllähnlichen Gewerbeabfällen .....	3
1.2.1.2	Gesetzliche Anforderungen an die thermische Behandlung von Abfällen .....	5
1.2.2	<i>Verfahren der thermischen Abfallbehandlung.....</i>	<i>6</i>
1.2.3	<i>Rostfeuerungsstechniken.....</i>	<i>7</i>
1.2.3.1	Überblick .....	7
1.2.3.2	Der Rost .....	8
1.2.3.3	Der Feuerraum .....	9
1.2.3.4	Der Naßentschlacker .....	10
1.2.4	<i>Produkte der Rostfeuerung.....</i>	<i>11</i>
1.2.4.1	Massenbilanz .....	11
1.2.4.2	Abgas.....	12
1.2.4.3	Filterstaub .....	12
1.2.4.4	Produkte der Rauchgasreinigung.....	12
1.2.4.5	Schlacke (Rostaschen) und Rostdurchfall.....	13
1.2.5	<i>Wiederverwertung und Deponierung von Schlacke .....</i>	<i>14</i>
1.2.5.1	Zwischenlagerung und Aufbereitung frischer Schlacke .....	14
1.2.5.2	Möglichkeiten der Wiederverwertung und Deponierung .....	15
<b>2</b>	<b>CHARAKTERISIERUNG DER SCHLACKEN.....</b>	<b>17</b>
2.1	<b>PROBENAHEME, LAGERUNG UND AUFBEREITUNG DER SCHLACKEN .....</b>	<b>17</b>
2.1.1	<i>Beschreibung der beprobten Anlage (Stand 1995) .....</i>	<i>17</i>
2.1.2	<i>Grundsätzliche Überlegungen zur Probenahme von Rohschlacken .....</i>	<i>17</i>
2.1.3	<i>Entnahme der untersuchten Proben.....</i>	<i>18</i>
2.1.3.1	Ziel der Probenahme .....	18
2.1.3.2	Vorgehensweise bei der Probenahme .....	18
2.1.3.3	Probenbezeichnung .....	19
2.1.4	<i>Lagerung und Beprobung von Schlacke in Lysimetern .....</i>	<i>20</i>
2.1.5	<i>Fehlerbetrachtung zur Probenahme und Untersuchung von Schlacken .....</i>	<i>21</i>
2.1.6	<i>Zusammenfassung und Diskussion der Probenahme und Lagerung.....</i>	<i>22</i>
2.2	<b>MOBILISIERUNG VON SCHADSTOFFEN AUS DER MULTIKOMPONENTENMATRIX SCHLACKE .....</b>	<b>23</b>
2.2.1	<i>Zusammensetzung der Schlacken und Schwermetallmobilisierung .....</i>	<i>23</i>
2.2.2	<i>Phasenzusammensetzung und Schwermetallspeziation in Schlacken .....</i>	<i>26</i>
2.2.3	<i>Redoxpotential in Schlacke.....</i>	<i>29</i>
2.2.4	<i>pH-Wert, Alkalinität und Puffervermögen.....</i>	<i>31</i>
2.2.4.1	Allgemeines zur Bestimmung des pH-Wertes und der Alkalinität.....	31
2.2.4.2	Titration von Schlackesuspensionen und ANC-Werte .....	32
2.2.4.3	Titration der Schlacken.....	33
2.2.4.4	Diskussion der Alkalinitätsbestimmungen.....	33
2.2.4.5	Auswirkungen auf die Schwermetallmobilisierung.....	35
2.2.5	<i>Einfluß organischer Komponenten auf die Schwermetallmobilisierung .....</i>	<i>36</i>
2.2.5.1	Einführung in die Problematik .....	36
2.2.5.2	Einfluß auf die Alkalinität .....	36

2.2.5.3	Erhöhung der Löslichkeit durch Komplexbildung .....	37
2.2.5.4	Zusammenfassung und Diskussion .....	39
<b>2.3</b>	<b>SPEZIATION ORGANISCHER RESTKOMPONENTEN IN SCHLACKE.....</b>	<b>41</b>
2.3.1	<i>Herkunft organischer Restkomponenten in Schlacken aus der Hausmüllverbrennung ..</i>	<i>41</i>
2.3.1.1	Produkte der Pyrolyse und Verbrennung von Müll .....	41
2.3.1.2	Produkte biotischen und abiotischen Abbaus hochmolekularer Spezies.....	44
2.3.2	<i>Auswahl und Anpassung analytischer Methoden im Spurenbereich.....</i>	<i>46</i>
2.3.2.1	Summenparametrische Methoden .....	46
2.3.2.2	Einzelverbindungs-nachweise .....	47
2.3.3	<i>Gesamtkohlenstoffgehalt und C-Summenparameter .....</i>	<i>49</i>
2.3.3.1	Bestimmung des Gesamtkohlenstoffgehaltes (TOC und TC) .....	49
2.3.3.2	Bestimmung der Sauerstoff-Aufnahme in Anlehnung an BSB-Bestimmungen .....	50
2.3.4	<i>Speziation stark polarer Komponenten im Spurenbereich .....</i>	<i>52</i>
2.3.4.1	Vorgehensweise zur Analytik .....	52
2.3.4.2	Extraktionsuntersuchungen .....	52
2.3.4.3	Untersuchungen mit GC/MS.....	58
2.3.4.4	Untersuchungen mit Ionenchromatographie .....	71
2.3.4.5	Untersuchungen mittels HPLC.....	74
2.3.4.6	Zusammenfassung und Diskussion .....	76
2.3.5	<i>Speziation unpolarer und mittelpolarer Komponenten .....</i>	<i>78</i>
2.3.5.1	Motivation und Zielsetzung der Untersuchungen.....	78
2.3.5.2	Bestimmung unpolarer Verbindungen (Alkane) .....	80
2.3.5.3	Bestimmung mittelpolarer Verbindungen (Fettsäuren) .....	85
2.3.5.4	Untersuchungen zur Analytik von Ketocarbonsäuren, Ketonen und Aldehyden .....	90
2.3.6	<i>Zusammenfassung der Speziation organischer Komponenten.....</i>	<i>92</i>
<b>2.4</b>	<b>GEOCHEMISCHES LANGZEITVERHALTEN DER SCHLACKEN.....</b>	<b>97</b>
2.4.1	<i>Problemstellung und Zielsetzung .....</i>	<i>97</i>
2.4.2	<i>Untersuchungen des Schlackesickerwassers .....</i>	<i>99</i>
2.4.3	<i>Veränderungen der anorganischen Matrix.....</i>	<i>100</i>
2.4.3.1	Elementzusammensetzung der untersuchten Schlacken .....	100
2.4.3.2	Alkalinität und Puffervermögen .....	102
2.4.3.3	Zusammenfassung der Lagereffekte auf die anorganische Matrix .....	107
2.4.4	<i>Organische Komponenten während der Lagerung .....</i>	<i>108</i>
2.4.4.1	TC, TOC und IC gelagerter Schlackeproben .....	108
2.4.4.2	Entwicklung unpolarer und mittelpolarer Verbindungen.....	110
2.4.4.3	Entwicklung stark polarer Carbonsäuren .....	119
2.4.4.4	Diskussion der Bestimmung kurzkettiger Säuren.....	124
2.4.4.5	Zusammenfassung des Lagerverhaltens organischer Komponenten .....	125
<b>2.5</b>	<b>ELUTIONSUNTERSUCHUNGEN UND GEOCHEMISCHE MODELLRECHNUNGEN .....</b>	<b>126</b>
2.5.1	<i>Zielsetzung der Untersuchungen.....</i>	<i>126</i>
2.5.2	<i>Vorgehensweise.....</i>	<i>126</i>
2.5.3	<i>Ergebnisse der Elutionsversuche .....</i>	<i>128</i>
2.5.3.1	Elutionen unter Stickstoffatmosphäre.....	128
2.5.3.2	Elutionen an Luft.....	130
2.5.3.3	Zusammenfassung und Diskussion der Elutionsuntersuchungen .....	132
2.5.4	<i>Geochemische Modellrechnungen mit EQ3NR.....</i>	<i>134</i>
2.5.4.1	Zielsetzung der Modellrechnungen .....	134
2.5.4.2	Grundlagen und Anmerkungen zu den Speziationsrechnungen mit EQ3NR .....	134
2.5.4.3	Berechnung der Kupferspeziation in einer wässrigen Lösung.....	138
2.5.4.4	Zusammenfassung und Diskussion der Modellrechnungen .....	144
2.5.5	<i>Bewertung des geochemischen Langzeitverhaltens von Schlacken.....</i>	<i>145</i>

<b>3</b>	<b>EXPERIMENTELLER TEIL.....</b>	<b>147</b>
<b>3.1</b>	<b>CHEMIKALIEN, PROBENAHME UND ANALYSEVERFAHREN.....</b>	<b>147</b>
3.1.1	<i>Anorganische Grundchemikalien.....</i>	147
3.1.2	<i>Organische Grundchemikalien.....</i>	147
3.1.3	<i>Verbrauchsmaterial.....</i>	147
3.1.4	<i>Gase.....</i>	147
3.1.5	<i>Probenahme und Aufbereitung der Schlacken.....</i>	148
3.1.5.1	Probenahme am Naßentschlacker .....	148
3.1.5.2	Schlackeaufbereitung und Lagerung .....	148
3.1.5.3	Entnahme von Schlackeproben aus den Lysimetern .....	149
3.1.6	<i>Analytische Verfahren für anorganische Kenngrößen.....</i>	151
3.1.6.1	Pulver-Röntgendiffraktometrie .....	151
3.1.6.2	Total-Reflexions-Röntgen-Fluoreszenz-Analyse (TRFA) .....	151
3.1.6.3	Atomemissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-AES).....	152
3.1.6.4	Titrationen zur Bestimmung des Puffervermögens .....	152
3.1.6.5	Bestimmung des Puffervermögens durch Titration in einer Inertgasbox .....	153
3.1.7	<i>Summenparametrische Methoden der Kohlenstoffbestimmung.....</i>	154
3.1.7.1	Sauerstoff-Aufnahme Biologischer Sauerstoffbedarf (BSB) .....	154
3.1.7.2	Total Carbon und Total Organic Carbon (TC und TOC).....	155
3.1.7.3	Dissolved Organic Carbon (DOC) .....	155
3.1.8	<i>Analytische Verfahren für organische Komponenten.....</i>	156
3.1.8.1	Herstellung von Referenzmaterial .....	156
3.1.8.2	Gaschromatographie/Massenspektrometrie Kopplung (GC/MS).....	157
3.1.8.3	High Pressure Liquid Chromatographie (HPLC) .....	163
3.1.8.4	Ionenchromatographie (IC).....	165
3.1.9	<i>Festphasenextraktion mit polymeren Festphasen.....</i>	168
3.1.10	<i>Extraktion von Schlacke.....</i>	170
3.1.10.1	Soxhlet-Extraktion .....	170
3.1.10.2	Soxtec™-Extraktion .....	170
3.1.11	<i>Derivatisierung organischer Säuren und Ketone.....</i>	173
3.1.11.1	Derivatisierung mit Diazomethan .....	173
3.1.11.2	Derivatisierung mit Trimethyl-sulfonium-hydroxid (TMSH).....	174
3.1.11.3	Derivatisierung mit N-methyl-N-trimethylsilyl-trifluoracetamid (MSTFA) .....	175
3.1.11.4	Derivatisierung mit MeOH/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	175
3.1.11.5	Derivatisierung mit Prop-OH/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	175
3.1.11.6	Derivatisierung mit Pentafluorbenzyl-hydroxylamin (PFBHA) .....	176
3.1.12	<i>Elutionsversuche.....</i>	177
3.1.12.1	Bemerkungen zur Elution nach DEV-S4 .....	177
3.1.12.2	Elutionsversuche zur Untersuchung des Komplexbildnereinflusses .....	177
<b>3.2</b>	<b>SOFTWARE.....</b>	<b>179</b>
3.2.1	<i>Das geochemische Softwarepaket EQ3NR.....</i>	179
3.2.1.1	Programmgeschichte und Überblick.....	179
3.2.1.2	Anwendungsbereich und Beschränkungen .....	179
3.2.1.3	Lösung linearer Gleichungssysteme .....	181
3.2.2	<i>Datenerfassung und Datenverarbeitung.....</i>	182

<b>4</b>	<b>ANHANG.....</b>	<b>183</b>
<b>4.1</b>	<b>TRIVIALNAMEN ORGANISCHER SÄUREN .....</b>	<b>183</b>
<b>4.2</b>	<b>ZUSÄTZLICHE TABELLEN.....</b>	<b>184</b>
4.2.1	<i>Tabellen zu Diagrammen in Kapitel 2.3.4.....</i>	<i>184</i>
4.2.2	<i>Tabellen zu Kapitel 2.4.3.....</i>	<i>185</i>
4.2.3	<i>Tabellen zu Kapitel 2.5.3.....</i>	<i>186</i>
4.2.4	<i>Tabellen zu Kapitel 2.5.4.....</i>	<i>188</i>
<b>4.3</b>	<b>ALPHABETISCHES VERZEICHNIS DER VERWENDETEN LITERATUR .....</b>	<b>189</b>



# 1 Einleitung

## 1.1 Problemstellung und Zielsetzung

Nach aktuellen Statistiken<sup>1</sup> fielen im Jahr 1993 in der Bundesrepublik Deutschland ca. 35 Millionen Mg Hausmüll an. Etwa 10 Millionen Mg hausmüllähnliche Gewerbeabfälle wurden gemeinsam mit Hausmüll entsorgt, so daß das Gesamtaufkommen von Hausmüll und hausmüllähnlichen Gewerbeabfällen ca. 45 Millionen Mg betrug. Davon wurden ca. 11 Millionen Mg in Müllverbrennungsanlagen thermisch behandelt.<sup>2</sup> Etwa 30 % der Abfälle wurden verwertet, ca. 40 % wurden unbehandelt deponiert.<sup>3</sup>

Durch die Verbrennung wird eine vollständige Hygienisierung und weitgehende Inertisierung des Abfalls erreicht. Die Gewichtsreduzierung beträgt ca. 75 %, die Volumenreduzierung bis zu 90 %. Für die Zukunft ist mit weit höheren Mengen in der Verbrennung zu rechnen, da zum einen in den neuen Bundesländern bisher kaum Abfallverbrennung betrieben wird (1993: 15.000 Mg) und zum anderen laut TA Siedlungsabfall (TASi) ab dem Jahr 2005 nur weitgehend inerte Abfälle deponiert werden dürfen.<sup>4</sup> Eine solche Inertisierung ist beim gegenwärtigen Stand der Technik nur durch die Verbrennung zu erreichen.

Bei der Hausmüllverbrennung entsteht als Hauptprodukt (2,8 Mio. Mg pro Jahr) sogenannte Müllverbrennungsschlacke. Diese wird zum überwiegenden Anteil (ca. 60 % = 1,8 Millionen Mg, 1993) für Baumaßnahmen wiederverwertet. Etwa 7 % werden direkt stofflich wiederverwertet (Metalle). 30 % müssen deponiert werden. Verglichen mit ähnlichen industriellen Nebenprodukten, die in einer Menge von ca. 150 Millionen Mg jährlich anfallen, ist das Aufkommen an Hausmüllverbrennungsschlacken gering. Die Hauptmotivation für die Verwertung ist das Einsparpotential kostbaren Deponieraumes. Die Einsparung durch Ersatz von Primärrohstoffen, wie z. B. Kies, ist unbedeutend.<sup>5</sup>

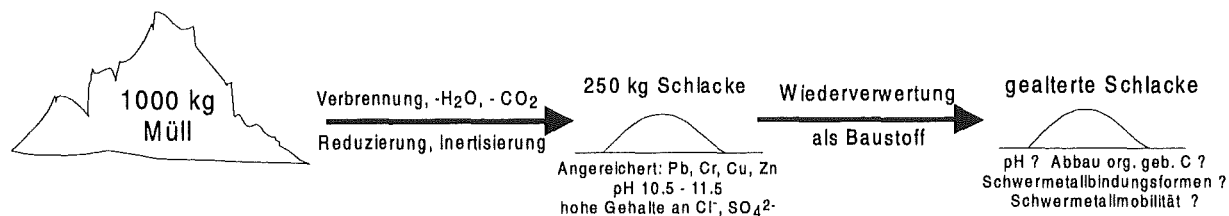


Abbildung 1: Die bei der Müllverbrennung entstehende Schlacke wird als Sekundärrohstoff für Baumaßnahmen wiederverwertet. Während der Alterung und Lagerung verändert sich die Schlacke und damit auch die Mobilität der darin enthaltenen Schwermetalle.

Die Verwendung als Sekundärrohstoff für Baumaßnahmen bedeutet, daß Schlacken sehr großflächig und für längere Zeit in Kontakt mit dem Erdreich stehen. Da Schlacken hohe Gehalte an Schwermetallen aufweisen, stellt die Wiederverwertung eine potentielle Gefahr für das Grundwasser dar. Der Einbau von Schlacken ist daher genau reglementiert und beschränkt auf Anwendungen, in denen kein unmittelbarer Kontakt mit Grundwasser zu erwarten ist.<sup>6</sup>

<sup>1</sup> Umweltbundesamt (Hrsg.): *Daten zur Umwelt - Der Zustand der Umwelt in Deutschland 1997*, Erich Schmidt Verlag Berlin, 425 ff

<sup>2</sup> D. O. Reimann, *Müll Abfall 1994, Beiheft 31*, 30 - 37

<sup>3</sup> Basis: Verwertungsquote des Hausmülls (lt. Umweltbundesamt). Genaue Zahlen für die Verwertung hausmüllähnlicher Gewerbeabfälle sind nicht bekannt.

<sup>4</sup> Technische Anleitung (TA) Siedlungsabfall vom 14.05.1993 (Bundesanzeiger Nr. 99a), Ziffer 12

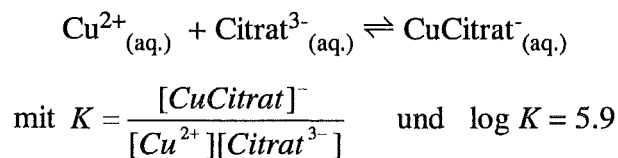
<sup>5</sup> B. Johnke *Müll Abfall 1994, Beiheft 31*, 200 - 206

<sup>6</sup> *Mitteilungen der Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA) Nr. 19 und 20/1, 1994*, Erich Schmidt Verlag Berlin

Die Mobilität und damit das Gefährdungspotential der Schwermetalle wird durch Elutions-tests an frischen Schlacken bestimmt. Während der Ablagerung können aber Veränderungen (Carbonatisierungen, Abbaureaktionen) auftreten, die die Schlackematrix und damit die Schwermetallmobilität ganz erheblich verändern und durch Versuche an frischen Schlacken nicht untersucht werden können.<sup>7</sup>

Zur Bewertung des langfristigen Gefährdungspotentials von Schlacken ist es notwendig, die zugrunde liegenden Bindungsformen und Mobilisierungsmechanismen von Schwermetallen in Schlacken aufzuklären.<sup>8</sup>

Außer den anorganischen Parametern (pH-Wert, Bindungsformen) können Reste unverbrannten Kohlenstoffes die Schwermetallmobilität beeinflussen. Durch biotische und abiotische Abbaureaktionen kohlenstoffhaltiger Rückstände können eine Vielzahl polarer und unpolarer Verbindungen entstehen.<sup>9</sup> Insbesondere bilden sich dabei kurzkettige, organische Säuren, die durch Absenkung des pH-Wertes von Schlacken oder Bildung leicht löslicher Schwermetallkomplexe die Mobilität von Schwermetallen (z. B. Cu) erhöhen.<sup>9</sup>



Über die zum Teil starke Abhängigkeit der Schwermetallelution vom pH-Wert liegen Untersuchungen vor, die einen pH nicht unter 8 empfehlen, da bei niedrigeren pH-Werten die Löslichkeit der Oxide von Cu, Cd, Ni und Zn beträchtlich zunimmt.<sup>10</sup> Zahlreiche Autoren<sup>11, 9</sup> weisen auf die Probleme durch Abbau organischen Restkohlenstoffes hin und vermuten einen deutlichen Zusammenhang zwischen der Mobilität von Kupfer und dem Restkohlenstoffgehalt in Schlacken. Informationen über Art und Konzentration polarer organischer Verbindungen in Schlacken aus der Hausmüllverbrennung liegen aber nur in sehr begrenztem Umfang vor. Über die Entstehung bzw. den Abbau organischer Säuren während der Lagerung gibt es keine Untersuchungen.

Ziel dieser Arbeit war es daher, typische Schlacken aus einer Anlage zur Verbrennung von Hausmüll hinsichtlich ihres Gehaltes polarer organischer Komponenten, die zu einer Erhöhung der Schwermetallmobilität im eben genannten Sinne beitragen könnten, zu untersuchen. Um Aussagen zur Entstehung kurzkettiger, organischer Verbindungen machen zu können, sollten daneben auch gezielt gelagerte Schlacken analysiert werden. Es mußten analytische Verfahren zur Bestimmung von Spuren (< 1 mg/kg) polarer organischer Substanzen in der komplexen Schlackematrix entwickelt werden. Daneben mußten Schlacken in geeigneten Behältern gelagert und regelmäßig beprobt werden. Mit Elutionsuntersuchungen und durch geochemische Modellrechnungen unter Berücksichtigung organischer Komplexbildner sollten dann Vorhersagen über den tatsächlichen Einfluß komplexbildender Verbindungen auf die Schwermetallmobilität in Schlacken gemacht werden.

<sup>7</sup> J. A. Meima, R. N. J. Comans *Environ. Sci. Technol.* **1997**, *31*, 1269 - 1276

<sup>8</sup> G. Pfrang-Stotz, J. Schneider *Waste Manag. Res.* **1995**, *13*, 273 - 292

<sup>9</sup> H. A. van der Sloot, R. N. J. Comans, T. T. Eighmy, D. S. Kosson: „Interpretation of Municipal Solid Waste Incinerator Residue Leaching Data in Relation to Utilization and Disposal“ in: M. Faulstich (Hrsg.) *Rückstände aus der Müllverbrennung 1992*, EF-Verlag Berlin, 331 - 346

<sup>10</sup> A. Esser, H.-J. Schwefer *Müll Abfall* **1994**, *Beiheft 31*, 215 - 219

<sup>11</sup> H. Belevi, N. Agustoni-Phan, P. Baccini „Influence of Organic Carbon on the Long-Term Behavior of Bottom Ash Monofills“, *Sardinia 1993 IV. International Landfill Symposium in S. Margherita di Pula, Italien*

## 1.2 Müllverbrennung und Reststoffe der Verbrennung

### 1.2.1 Abfall als Brennstoff

#### 1.2.1.1 Zusammensetzung von Hausmüll und hausmüllähnlichen Gewerbeabfällen

Hausmüll und hausmüllähnliche Gewerbeabfälle, die häufig gemeinsam entsorgt werden, sind sehr inhomogen und weisen eine stark variierende Zusammensetzung auf.

Entsprechend den Inhomogenitäten sind genaue Müllanalysen aufwendig und werden in größerem Umfang vom Umweltbundesamt durchgeführt. Solche Analysen sind unter anderem für die Projektierung und den Betrieb von Verbrennungsanlagen unumgänglich. Für den gesamten Bereich des Bundesgebietes wurde zuletzt 1983/84 eine Analyse des Hausmülls vorgenommen, die 1993 aktualisiert wurde.

Hausmüll enthält ca. 20 % Kohlenstoff in größtenteils organisch gebundener Form. Obwohl in Abfallbehandlungsanlagen schon bei Heizwerten unter 1000 kJ/kg nutzbare Wärme produziert werden kann<sup>12</sup>, ist für den konstanten Betrieb einer Müllverbrennungsanlage ein Heizwert von mindestens 10000 kJ/kg wünschenswert. Der Heizwert von Hausmüll schwankt stark und liegt in der Regel zwischen 8000 und 13000 kJ/kg. Hausmüll kann, bei rein kalorischer Betrachtung, andere Brennstoffe wie unbehandelten Torf (ca. 5000 kJ/kg) und rohe Braunkohle (ca. 8000 kJ/kg) durchaus ersetzen.<sup>13</sup> Besonders kritisch ist der Anteil vegetabiler Abfälle von ca. 30 %, der in der Regel einen sehr niedrigen Heizwert hat und die Feuerungseigenschaften des Mülls stark beeinflusst.

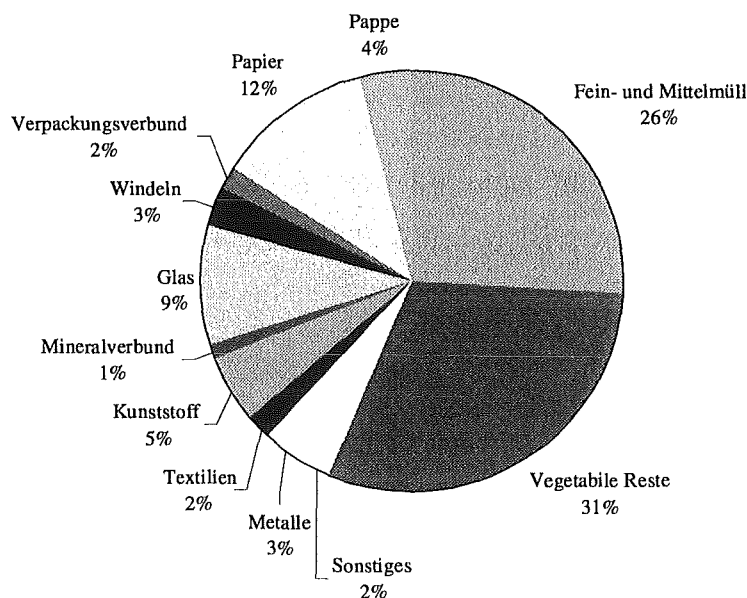


Abbildung 2: Zusammensetzung des anfallenden Hausmülls (Stadt) in der Bundesrepublik Deutschland. Diese Analyse beruht auf Daten aus dem Jahre 1984 (aktualisiert 1993). Prognosen für das Jahr 2000 sagen eine Zunahme der Vegetabilien bis 50 % bei in etwa gleichen Mengen der restlichen Anteile voraus. (Quelle: Umweltbundesamt)

<sup>12</sup> H.-J. Joschek, W. D. Mroß, *AbfallwirtschaftsJournal* 1993, 5, 133 - 138

<sup>13</sup> H.-I. Joschek, W. D. Mroß, J. Fluck, K. Korn, G. Fouquet, G. Janisch *AbfallwirtschaftsJournal* 1995, 7, 668 - 669

Ein wichtiges Kriterium zur Beurteilung der Qualität der Verbrennung ist der Restkohlenstoffgehalt, also der Anteil an unverbranntem Kohlenstoff in den bei der Verbrennung anfallenden Schlacken. Der Restkohlenstoffgehalt von Schlacken sinkt bei sonst konstanten Betriebsbedingungen mit zunehmendem Heizwert des Mülls<sup>14</sup>.

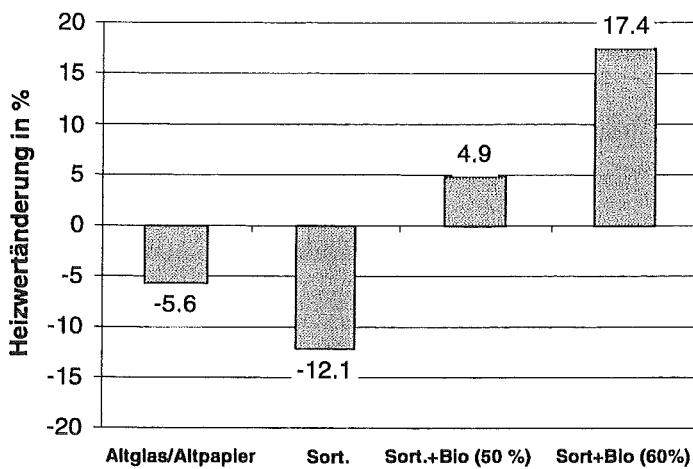


Abbildung 3: Berechnete Entwicklung des Heizwertes für Hausmüll bei Einführung verschiedener Einzelerfassungssysteme (nach einer US amerikanischen Studie<sup>15</sup>).

Annahmen:

Heizwert: Rohmüll 8500 kJ/kg, Altpapier 15000 kJ/kg, Kunststoff 25000 kJ/kg, Vegetabilien 4500 kJ/kg.

Erfassungsquoten: Altglas/Altpapier: Papier 60 %, Metalle 0 %, Glas 45 %, Kunststoff 0 %, Vegetabilien 0%. Sortierter Müll (=Sort.): 55 %, 80 %, 40 %, 60 %, 0 %. Bio (50%): 50 % Erfassung der Vegetabilien. Bio (60%): 60 % Erfassung.

Den Heizwert erhöhende Müllbestandteile sind vor allem Papier/Pappe und Kunststoffe.<sup>15</sup> Interessant ist in diesem Zusammenhang die Auswirkung verschiedener Systeme zur getrennten Erfassung einzelner Abfallstoffe auf den Heizwert. Besonders die Einführung von Getrenntsammlersystemen für sogenannten Biomüll läßt einen Anstieg des Heizwertes und damit eine Senkung des Restkohlenstoffgehaltes in Schlacken erwarten.

Der starke Einfluß der vegetabilen Abfälle zeigt, mit welchen Schwankungen bei der Regelung einer Müllverbrennung gerechnet werden muß.

Tabelle 1: Zusammensetzung des Hausmülls in der BRD (1985). Der Heizwert dieses Mülls liegt bei ca. 8300 kJ/kg.

C	23 Gew.-%
H	3 Gew.-%
O	15 Gew.-%
N	0.3 Gew.-%
S	0.4 Gew.-%
Wasser	25 - 28 Gew.-%
Brennbares	39 - 49 Gew.-%
Asche	26 - 33 Gew.-%

In typischen, modernen Rostfeuerungsanlagen liegt der Ausbrand von Schlacken in der Regel bei unter 2 % Restkohlenstoffgehalt.

Schadstoffe, die durch die Verbrennung nicht zerstört werden, wie z. B. Schwermetalle, sind ein Problem, da sie sich in den Verbrennungsresten anreichern.

Wesentliche Schwermetalleinträge in den Müll (und damit in die Schlacke) stellen z. B. Elektronikabfälle (Cu, Pb) und technische Legierungen (Cu, Zn, Cr) dar. Eine Schadstoffreduzierung kann nur durch Vermeidung dieser Fraktionen bei der Müllfassung erreicht werden.

<sup>14</sup> J. Vehlow, C. Rittmeyer, H. Vogg, F. Mark, H. Kayen „Einfluß von Kunststoffen auf die Qualität der Restmüllverbrennung, GVC-Symposium Abfallwirtschaft, Würzburg, 17. - 19.10.1994, Preprints 203

<sup>15</sup> N. S. Arzt, P. Franklin, M. A. Franklin „Effects of Changing Waste Characteristics on Combustion Fuel Quality in Municipal Waste Combustion“ in: Conference Papers and Abstracts April 15th - 19th 1991, Tampa, FA, Air and Waste Management Association, Pittsburgh, PA, 313 - 325

### 1.2.1.2 Gesetzliche Anforderungen an die thermische Behandlung von Abfällen

Wegen der hohen Schadstoffbelastung von Abfällen und der erforderlichen Umsicht beim Umgang mit Müll ist die thermische Behandlung zur energetischen Verwertung oder zu dessen Beseitigung gesetzlich geregelt.

Das Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz (KrW-/AbfG) vom 27. September 1994<sup>16</sup> definiert in § 3, Abs. 1 den Begriff Abfall im wesentlichen als „*bewegliche Sachen, deren sich der Besitzer [...] entledigen will [...].*“

Es wird unterschieden in Abfälle zur Verwertung und Abfälle zur Beseitigung. Andere Begriffe wie „Müll“ oder „Reststoff“ werden nicht erwähnt.

Als Grundsatz der Kreislaufwirtschaft (§ 4) gilt der Vorrang der Vermeidung vor der Verwertung (Abs. 1, Ziffer 1) von Abfällen.

Erst in zweiter Linie sind Abfälle stofflich oder energetisch wiederzuverwerten. Für die Wiederverwertung gilt der Grundsatz, daß die besser umweltverträgliche Verwertungsart Vorrang hat. Der Vorrang einer Verwertungsart (stofflich oder energetisch) kann durch Rechtsverordnung festgelegt werden. Ansonsten ist die energetische Verwertung nur zulässig,

„*wenn*

1. *der Heizwert des einzelnen Abfalls, ohne Vermischung mit anderen Stoffen, mindestens 11000 kJ/kg beträgt,*
2. *ein Feuerungswirkungsgrad von mindestens 75 % erzielt wird,*
3. *entstehende Wärme selbst genutzt oder an Dritte abgegeben wird und*
4. *die im Rahmen der Verwertung anfallenden weiteren Abfälle möglichst ohne weitere Behandlung abgelagert werden können.*“

(§ 6 Abs. 2, KrW-/AbfG)

Abfälle können beseitigt werden, wenn die Beseitigung die umweltverträglichere Lösung darstellt.

„*Dabei sind insbesondere zu berücksichtigen:*

1. *die zu erwartenden Emissionen*
2. *das Ziel der Schonung der natürlichen Ressourcen*
3. *die einzusetzende oder zu gewinnende Energie und*
4. *die Anreicherung von Schadstoffen in Erzeugnissen, Abfällen zur Verwertung oder daraus gewonnenen Erzeugnissen.*“

(§ 5 Abs. 5, KrW-/AbfG)

In der Praxis bedeutet dies, daß ein Großteil der Abfälle aus Hausmüll und hausmüllähnlichen Gewerbeabfällen verbrannt werden kann. Einerseits liegt der Heizwert durch die getrennte Erfassung bzw. Aussortierung von Biomüll häufig über 11000 kJ/kg und der Abfall kann thermisch verwertet oder wegen der sehr problematischen stofflichen Verwertung thermisch beseitigt werden.

Wie aus § 5 und § 6 KrW-/AbfG hervorgeht, ist die Qualität und die Lagerfähigkeit bzw. Wiederverwertbarkeit der entstehenden Schlacken ein wesentliches Kriterium für die Anwendbarkeit thermischer Verfahren zur Verwertung oder Beseitigung von Abfällen, da die Schlacken gefahrlos abgelagert werden müssen und nicht zu einer Anreicherung von Schadstoffen führen dürfen.

Die thermische Behandlung selbst unterliegt Einschränkungen, die im wesentlichen in der Technischen Anleitung Siedlungsabfall (TASi), im Bundes-Immissionsschutzgesetz (BImSchG) (1974) und speziell in der 17. Bundes-Immissionsschutzverordnung (17. BImSchV) geregelt sind.

<sup>16</sup> Anonymus, *Gesetz zur Förderung der Kreislaufwirtschaft und Sicherung der umweltverträglichen Beseitigung von Abfällen (Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz KrW-/AbfG)* vom 27. September 1994

### 1.2.2 Verfahren der thermischen Abfallbehandlung

Verbrennungsanlagen,<sup>17, 18</sup> die speziell für die thermische Behandlung von Abfällen ausgelegt sind, lassen sich in konventionelle und sogenannte alternative Verfahren unterteilen.

Bekanntere konventionelle Verfahren sind die Verbrennung im

- Drehrohrofen
- Wirbelschichtofen
- Etagenofen
- Rostofen.

Diese Verfahren haben zum Ziel, Abfälle umweltgerecht zu verbrennen, möglichst geringe Schadstoffemissionen zu erreichen, Reststoffe in inerte Form zu produzieren und die chemisch gebundene Energie maximal zu nutzen.

Alternative Verfahren, wie z. B.

- Schwel-Brenn-Verfahren
- Thermoselect™
- Noell-Konversionsverfahren

versuchen zusätzlich marktfähige Wertstoffe (Schlacken, Synthesegas) in hochwertiger Form zu produzieren und luftseitige Emissionen durch Frachtverminderung zu minimieren.

Die Anwendung der Verfahren richtet sich nach der Art der zu behandelnden Abfälle.<sup>19</sup>

Die Verbrennung im *Drehrohrofen* ist das klassische Verfahren zur Behandlung von Sondermüll, da durch die hohen Temperaturen Schadstoffe wirkungsvoll zerstört werden und die entstehenden Schlacken eine befriedigende Qualität besitzen. Für inhomogene, hausmüllähnliche Abfälle ist das Drehrohr weniger geeignet.

Der *Wirbelschichtofen* wird fast ausschließlich zur Verbrennung von Klärschlamm eingesetzt und ist für dieses homogene Material mit hohem Feuchtigkeitsgehalt gut geeignet.

*Etagenöfen* eignen sich zur Verbrennung pastöser, fließfähiger Abfälle.

Für die Verbrennung von hausmüllähnlichen Abfällen eignen sich die *Rostfeuerung* (vgl. Kapitel 1.2.3) und die für diesen Zweck entwickelten *alternativen Verfahren*.

Den alternativen Verfahren ist gemein, daß sie nach einer Vorzerkleinerung des Mülls einen Pyrolyseschritt bei 450 bis 600 °C enthalten und mit dem dabei gewonnenen Pyrolysegas sehr hohe Verbrennungstemperaturen (>1200 °C) erreichen, bei denen organische Schadstoffe wirkungsvoll zerstört und glasartige Schlacken von hoher Qualität erhalten werden. Alternative Verfahren sind in folgenden Kommunen in Betrieb oder werden derzeit (Juli 1998) gebaut bzw. geplant:

- Thermoselect™: Karlsruhe, 225000 t/a, Fertigstellung 1999
- Noell-Konversionsverfahren: Moringen-Blankenhagen, 100000 t/a
- Schwel-Brenn-Verfahren, KWU: Abfallentsorgung Rangau, Fürth, 100000 t/a

Vorteile dieser Verfahren sind die erwähnten hochwertigen Schlacken und geringere Emissionen, da die Verbrennung des Pyrolysegases gut geregelt werden kann (bei Thermoselect™ wird die Verbrennung mit O<sub>2</sub> geführt, was zu einer sehr starken Frachtverminderung der luftseitigen Emissionen führt). Außerdem besteht die Möglichkeit, das Pyrolysegas zum Teil als Synthesegas direkt stofflich wiederzuverwerten.

<sup>17</sup> H. Vogg „Ausgewählte stoffliche Gesichtspunkte der thermischen Abfallbehandlung“, *FDBR-Symposium am 28.09.1995*, Düsseldorf

<sup>18</sup> A. Kicherer, M. Christell, H. Seifert „Ökobilanzielle Betrachtungen verschiedener Verfahren zur thermischen Hausmüllbehandlung, Feuerungstechnik, in: B. Lenze (Hrsg.) *Festschrift W. Leuckel*, 1997, 385 - 408

<sup>19</sup> H.-I. Joschek, I.-H. Dorn, T. Kolb *VGB Kraftwerkstechnik* 1995, 75, 370 - 379

Nachteilig ist die notwendige Vorbehandlung (Zerkleinerung) des Mülls und die im Vergleich zum Rostofen geringe Betriebserfahrung. Die etwas schlechtere Energieausnutzung der alternativen Verfahren ist von untergeordneter Bedeutung, da heute in der Praxis die Beseitigung von Abfall Vorrang vor dem geringen Anteil der Müllverbrennung an der Energieversorgung hat. Weiterhin wird z. B. bei Thermoselect™ und dem Noell-Konversionsverfahren die schlechtere energetische Nutzung des Mülls durch die Möglichkeit der stofflichen Nutzung der anfallenden Reststoffe überwogen.

### 1.2.3 Rostfeuerungsstechniken

#### 1.2.3.1 Überblick

Die ersten, kontinuierlich arbeitenden Rostfeuerungen gingen um die Jahrhundertwende in England in Betrieb. In den zwanziger Jahren wurden in Deutschland bewegliche Rostfeuerungen und Schrägrostsysteme eingeführt, die als Vorläufer der heutigen Rostfeuerungsstechnologie gelten können.<sup>20</sup>

Zur Zeit (1998) sind in der Bundesrepublik Deutschland 52 Anlagen zur thermischen Behandlung von Hausmüll in Betrieb.<sup>21</sup> Über 90 % davon sind Rostfeuerungsanlagen. Für die weite Verbreitung der Rostfeuerung zur thermischen Abfallbehandlung gibt es eine Reihe von Gründen:

- In modernen, weit entwickelten Rostfeuerungsanlagen können sehr inhomogene Feststoffe mit schwankenden Heizwerten relativ gut verfeuert werden.
- Die langjährigen Erfahrungen und gut kalkulierbaren Investitions- und Betriebskosten erlauben es Kommunen, mit relativ geringem Risiko zu investieren.
- Durch feuerungstechnische Optimierungen und die Installation von Rauchgasreinigungsanlagen können die Emissionswerte der 17. BImSchV problemlos eingehalten werden. Die Reststoffe der Verbrennung werden zunehmend kostengünstig entsorgt.

<sup>20</sup> D. O. Reimann, H. Hämmerli „Verbrennungstechnik für Abfälle in Theorie und Praxis“ 1995, Schriftenreihe Umweltschutz, Bamberg, 53 - 74

<sup>21</sup> ISA (Hrsg.) „Restmüllverbrennung und Kreislaufwirtschaft“, 1996, 2. Auflage, ISA Frankfurt

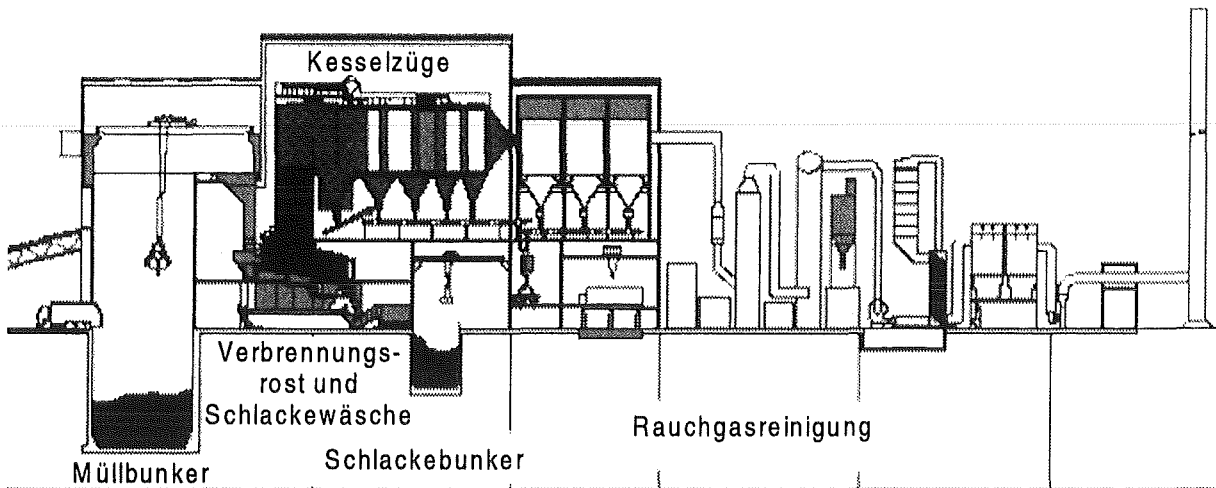


Abbildung 4: Übersicht über eine moderne Rostfeuerungsanlage. Es ist deutlich zu erkennen, daß der größte Teil einer solchen Anlage die Rauchgasreinigung und nicht die Verbrennung ist. Flugstäube werden in elektrostatischen Filtern und Gewebefiltern nach den Kesselzügen aus dem Rauchgas abgetrennt. Abwässer aus der Schlackewäsche und der Rauchgasquenche werden in Kläranlagen behandelt.<sup>21</sup>

### 1.2.3.2 Der Rost

Der für die Verbrennung und damit für die Energieausnutzung und Schlackequalität wichtigste Teil einer Rostfeuerung ist der Rost. Ein Rost ist typischerweise etwa 10 Meter lang, je nach Durchsatzmenge zwischen 2,5 und 12 Metern breit und zum Schutz gegen die heißen, aggressiven Schlackeschmelzen mit mineralischen Schutzabdeckungen bestampft. Die Hauptaufgabe des Rostes besteht in der Beförderung des Mülls durch die Feuer- und Ausbrandzone, sowie im Austrag der Schlacke aus dem Brennraum. Weiterhin wird der Hauptteil der Prozeß- und Sekundärluft durch den Rost in den Feuerraum eingeblasen.

Es werden im wesentlichen fünf Arten von Rosten nach Bauweise Transport- und Schürtechnik unterschieden:

- Der Walzenrost
- Der Gegenlaufrost
- Der Gegenlaufüberschubrost
- Der Vorschubrost (oft mehrstufig)
- Der Rückschubrost

Auf dem Rost wird der Müll zunächst durch Strahlungswärme getrocknet. Der Trocknungsvorgang geht kontinuierlich in einen Entgasungsvorgang über, bei dem neben Wasserdampf auch leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe freigesetzt werden. Bei 500 - 600 °C setzt die Vergasung ein, wobei durch partielle Oxidation CO gebildet wird, das mit anderen, brennbaren Gasen zündet und in der Verbrennungszone verbrennt.

Für den Ausbrand der entstehenden Aschen ist besonders die gründliche Durchmischung (Schürung) des Brennstoffes entscheidend. Selbst bei Verweilzeiten von 1 - 2 h, die in Müllverbrennungsanlagen erreicht werden, können nicht vollständig ausgebrannte Anteile durch den Feuerraum bis in den Schlackewäscher und damit in die Schlacke gelangen.



Die Auswahl eines geeigneten Rostes richtet sich in erster Linie nach Art und Menge des zu behandelnden Mülls. Gegenlaufroste (Durchsätze ca. 6 - 26 Mg/h) und Vorschubroste (0 - 3 Mg/h) eignen sich für nassen und normalen Hausmüll, während Walzenroste (6 - 40 Mg/h) häufig für Hausmüll mit bis zu 20 % Sperrmüllanteil verwendet werden.

Probleme entstehen vor allem durch zähflüssige Bestandteile (z. B. Kunststoffmüll), die zwischen die gekühlten Rostsegmente tropfen, dort erstarren und die beweglichen Teile des Rostes blockieren. Ein weiteres Problem stellt der sogenannte Rostdurchfall dar, der aus unverbrannten Teilen besteht, die seitlich oder zwischen den Rostsegmenten durch den Rost fallen.

### 1.2.3.3 Der Feuerraum

Als Feuerraum wird der Bereich über dem Rost bezeichnet, in den die Flammen der Verbrennung reichen und der mit Einbauten zur Führung der Verbrennungsluft und der Abgasströme versehen ist. Der thermisch hochbelastete Teil des Feuerraums ist normalerweise mit Taillensteinen (SiC-Ziegel) ausgekleidet, die die gekühlten Wände und Verdampfer (z. B. Flossenwände) in diesem Bereich schützen. Der Ausbrand der Schlacke und die vollständige Verbrennung der Abgase wird ganz wesentlich durch Einbauten und die Feuerraumgeometrie<sup>22</sup> bestimmt. Gesetzlich vorgeschrieben ist für die Hausmüllverbrennung eine Feuerraumtemperatur von mindestens 850 °C bei einer Verweilzeit von 2 Sekunden und 6 % Sauerstoffgehalt. Die Feuerraumgestaltungen werden hinsichtlich der Rauchgasführung in drei Haupttypen unterschieden:

- Gegenstromfeuerung
- Mittelstromfeuerung
- Gleichstromfeuerung

Die Bezeichnungen geben Auskunft über den Verlauf der Fließrichtung des Rauchgases zum abbrennenden Müll. In der Praxis werden oft Zwischenlösungen realisiert.

Die Rauchgasführung hat unter anderem großen Einfluß auf den Ausbrand der Schlacken.<sup>23, 24</sup> Die Varianten der Feuerraumgestaltung werden im Folgenden daher kurz vorgestellt und diskutiert.

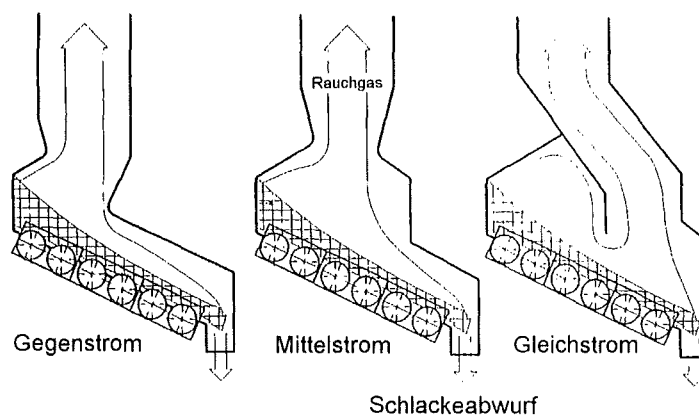


Abbildung 5: Drei Feuerraumtypen, wie sie allgemein nach der Rauchgasführung unterschieden werden.

<sup>22</sup> W. Schäfer, P. Lux *Umwelt* 1995, 25, R4 - R25

<sup>23</sup> S. Ferrari, *Dissertation an der ETH Zürich* 1997

<sup>24</sup> H. Nawrath, *Diplomarbeit an der Universität-Gesamthochschule Paderborn* 1997

*Gegenstromfeuerung:*

Die Gegenstromfeuerung wird bevorzugt für feuchten, heizwertarmen Müll angewandt. Durch die Führung der heißen Rauchgase im Gegenstrom zum Verbrennungsablauf wird die Trocknung und Zündung des Rohmülls unterstützt und die Gesamtenergieausbeute des Prozesses erhöht. Durch Strahlung und Konvektion erfolgt ein intensiver Wärmeaustausch im vorderen Verbrennungsbereich. Da die Zündzone relativ kurz ist, bilden sich Strahlen im Rauchgas, die nur durch zusätzliche Verwirbelungsmaßnahmen genügend ausgebrannt werden können. Der Verlust an Energie im vorderen Feuerungsbereich führt zu einer Verminderung der Temperaturen im Ausbrandbereich.

*Mittelstromfeuerung:*

Die Mittelstromfeuerung ist als Kompromiß zwischen Gegen- und Gleichstromfeuerung zu sehen und eignet sich bei Müll mit relativ engem Heizwertbereich. Der Ausbrandweg ist etwas verlängert, die Trocknungszone des Mülls dagegen im Vergleich zur Gegenstromfeuerung verkürzt.

*Gleichstromfeuerung:*

Bei Gleichstromfeuerungen kann Müll mit einem relativ weiten Heizwertbereich eingesetzt werden. Die Trocknung und Zündung des Mülls erfolgt hauptsächlich durch Strahlung und ist nicht so wirkungsvoll wie bei Gegenstromfeuerungen. Die Entgasungsprodukte und Verbrennungsgase werden durch die Hauptbrennzone geführt, wodurch ein hoher Ausbrand des Rauchgases erreicht wird. Die Ausbrandzone der Schlacken ist sehr lang.

Grundsätzlich sollte der Schlackeausbrand infolge der beschriebenen Verhältnisse bei Gleichstromanlagen in der Regel am höchsten sein.<sup>25</sup> Die Auswahl einer bestimmten Feuerraumgeometrie richtet sich aber in erster Linie nach dem zu erwartenden Abfall. Der Schlackeausbrand wird in der Praxis mehr durch die Regelungstechnik und Fahrweise einer Verbrennungsanlage bestimmt, als durch eine konkrete Feuerraumgeometrie. In der Bundesrepublik Deutschland arbeiten ca. 50 % (Stand 1996) der Anlagen mit Mittelstromfeuerungen. Gleich- und Gegenstromfeuerungen haben einen Anteil von je 25 %. Der hohe Anteil von Mittelstromfeuerungen ist in der relativ hohen Flexibilität dieser Lösung begründet.

#### 1.2.3.4 Der Naßentschlacker

Der Naßentschlacker einer Müllverbrennungsanlage ist, falls vorhanden, die erste Aufbereitungseinrichtung für aus der Verbrennung anfallende Schlacken und Aschen und damit auch entscheidend für deren Eigenschaften.

Die ausgebrannten Schlacken haben am Ende des Rostes Temperaturen von ca. 500 - 800 °C und gelangen in den meisten Anlagen direkt in ein Wasserbad (Wassertemperatur ca. 50 - 70 °C), den Naßentschlacker, in dem sie abgeschreckt werden. Diese Maßnahme dient zur Abkühlung der Schlacken und um der Entfernung sehr leichtlöslicher Chloride und Sulfate aus der Schlacke, die dabei ca 30 % Wasser aufnehmen.<sup>26</sup> Aus dem Schlackebad wird die Schlacke tropfnaß bei einer mittleren Verweilzeit von ca. 15 bis 45 min mit Rechen und Förderanlagen auf Fließbänder gebracht, die sie zur weiteren Lagerung bzw. Aufbereitung transportieren. Die Behandlung des dabei anfallenden Abwassers richtet sich stark nach den Gegebenheiten in der Verbrennungsanlage. Gängig ist die Behandlung in einer Abwasserreinigungsanlage.

<sup>25</sup> A. Merz, J. Vehlow *Nachrichten Forschungszentrum Karlsruhe* 1995, 4, 235 - 245

<sup>26</sup> D. O. Reimann *Müll Abfall* 1994, Beiheft 31, 96 - 101

## 1.2.4 Produkte der Rostfeuerung

### 1.2.4.1 Massenbilanz

Die Massenströme einer Müllverbrennungsanlage variieren aufgrund der geschilderten baulichen Unterschiede. Die relativen Massenverteilungen der Produkte einer Rostfeuerung variieren dagegen nicht stark, so daß relative Massenströme angegeben werden können.<sup>27</sup>

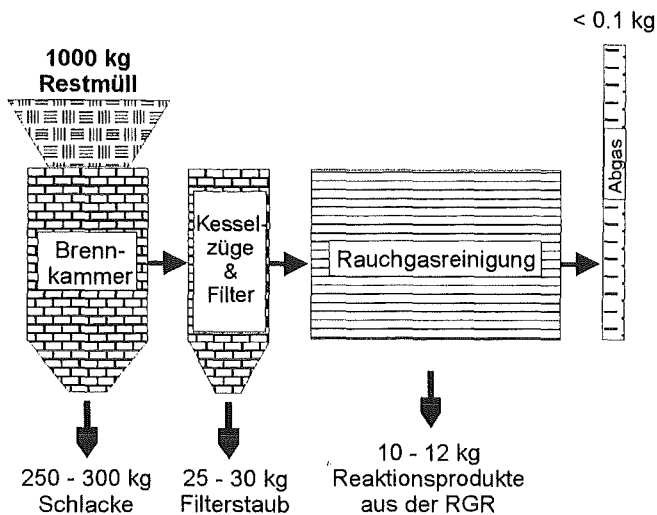


Abbildung 6: Mittlere Massenströme der Restmüllverbrennung (vorsortierter Hausmüll) in einer Rostfeuerung (ohne  $\text{CO}_2$ ).

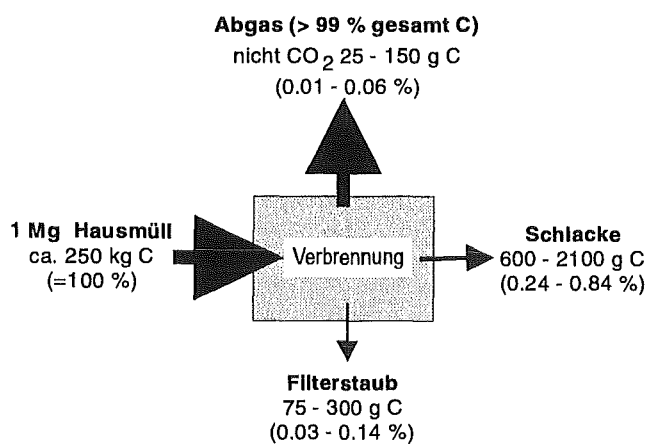


Abbildung 7: Bilanzierung der Kohlenstoffverteilung bei der Restmüllverbrennung (ohne Berücksichtigung anorganisch gebundenen Kohlenstoffs).<sup>30</sup>

Durch die Verbrennung wird eine Gewichtsreduzierung um 70 - 80 % und eine Volumenreduzierung um bis zu 90 % erreicht. Der bei weitem überwiegende Teil der Rückstände sind die Schlacken aus der Verbrennung, die in der Regel weiter aufbereitet werden.

Im Mittel enthalten Schlacken ca. 10 % Eisen, das mit Magnetscheidern abgetrennt wird. Weitere 10 % der Schlacken müssen deponiert werden und ca. 80 % stehen als potentielle Sekundärrohstoffe für die Bauindustrie zur Verfügung.<sup>28</sup>

Die mengenmäßig untergeordneten Filterstäube und Reste der Rauchgasreinigung werden zur Zeit häufig unter Tage deponiert, da eine Wiederverwertung wegen der hohen Schadstoffbelastung nicht in Frage kommt.

Bei einer Kohlenstoffbilanz wird deutlich, daß in der Regel über 99 % des eingetragenen Kohlenstoffs verbrannt werden und der Hauptanteil der unverbrannten Anteile mit der Schlacke ausgetragen wird. Die einzelnen Reststoffströme werden im Folgenden genauer beschrieben.

<sup>27</sup> J. Vehlou *KFK-Nachr.* 1993, 4, 173 - 181

<sup>28</sup> MVV (Mannheimer Versorgungs- und Verkehrsgesellschaft mbH) „Abfall ist kein Zufall“ 1992, beziehbar über MVV Mannheim

#### 1.2.4.2 Abgas

Die Abgasmenge einer Verbrennungsanlage richtet sich stark nach der bei der Verbrennung eingestellten Luftzahl (Verhältnis des tatsächlichen Volumens an Sauerstoff zu dem theoretisch nötigen).

Ein ungefährender Richtwert für eine moderne Rostfeuerungsanlage sind 10000 Nm<sup>3</sup> Abgas pro Mg Müll. Die Abgase stehen im Mittelpunkt der Bedenken, die in der Öffentlichkeit gegen Müllverbrennungsanlagen geäußert werden. Seit Bekanntwerden der Dioxin- (und Quecksilber-) Problematik in älteren Anlagen bestand die Sorge, daß Müllverbrennungsanlagen eine beträchtliche Erhöhung vor allem der Dioxinbelastung verursachen.

Seit der Einführung optimierter Feuerungsregelungen und aufwendiger Rauchgasreinigungsanlagen werden die Grenzwerte der 17. BImSchV eingehalten und für besonders kritische Stoffe teilweise um Größenordnungen unterboten. Von einer Umweltgefährdung durch luftseitige Emissionen einer modernen Verbrennungsanlage ist vernünftigerweise nicht mehr auszugehen.<sup>29</sup>

#### 1.2.4.3 Filterstaub<sup>30</sup>

Der Filterstaub setzt sich in der Regel zusammen aus Kesselaschen und Stäuben aus Zyklonen, Elektro- und Gewebefiltern (falls vorhanden). In der weiteren Rauchgasreinigung werden Feinstäube häufig in Naßwäschen entfernt. Filterstäube enthalten ca. 2 - 11 g Kohlenstoff pro kg und sind erheblich mit Schwermetallen, Dioxinen und Furanen belastet. Der Kohlenstoff besteht zu über 50 % aus elementarem C, ca. 20 % sind organisch gebunden und ca. 30 % liegen carbonatisch vor.

Die Schwermetallbelastung besteht hauptsächlich aus den thermisch mobilen Metallen Cd, Zn und Pb (untergeordnet Cu), die im Verbrennungsraum leichtflüchtige Chloride bilden und beim Abkühlen an den Filterstäuben kondensieren. Das sehr leichtflüchtige Quecksilber wird auf den Filterstäuben nicht abgeschieden und muß in der Rauchgasreinigung durch chemische Reinigungsstufen entfernt werden.

Dioxine und Furane, die gut an Filterstäube sorbieren, entstehen zum Großteil während der Verbrennung bzw. während der Abkühlung des Rauchgases im Temperaturbereich von 200 - 400 °C aus Kohlenstoff und Chloriden in Anwesenheit von Kupfersalzen (De-Novo Synthese).<sup>31</sup> Restgehalte an Dioxinen und Furanen werden an Aktivkohlefilter sorbiert bzw. katalytisch zerstört (z. B. an DeNOx<sup>TM</sup> Katalysatoren).

Wegen der hohen Schadstoffbelastungen müssen Filterstäube als Sonderabfälle auf speziellen Deponien (Salzstöcke) endgelagert werden. Zur Vermeidung dieser teuren Entsorgungsoption wurden verschiedene Behandlungsverfahren für Filterstäube entwickelt, die sich aber in der Praxis noch nicht durchsetzen konnten.<sup>32, 33</sup>

#### 1.2.4.4 Produkte der Rauchgasreinigung

Aus der Rauchgasreinigung fallen im wesentlichen Salze, Schwermetallkonzentrate und Salzsäure an. Auf den bei der Entschwefelung anfallenden Gips wird hier nicht weiter eingegangen. Das Schwermetallkonzentrat und zur Zeit auch die Salze werden deponiert. Die Salzsäure kann unter Umständen (je nach Marktlage) wiederverwertet werden.

<sup>29</sup> vgl. hierzu z. B. das Interview mit Dr. J. Schmitt-Tegge, *Süddeutsche Zeitung* vom 15.05.1997, S. II der Beilage „Umwelt-Wissenschaft-Technik“

<sup>30</sup> H. Herb, *Diplomarbeit an der Universität Karlsruhe, 1996*

<sup>31</sup> H. Vogg, L. Stieglitz *Waste Management Res.* 1987, 5, 285 - 294

<sup>32</sup> H. Vogg *Chem. Ing. Technik* 1984, 60, 740 - 744

<sup>33</sup> D. Schneider, K. Horch in: K. J. Thomé-Kozmiensky (Hrsg.) *Müllverbrennung und Umwelt* 1991, 5, EF-Verlag Berlin, 341 - 356

#### 1.2.4.5 Schlacke (Rostaschen) und Rostdurchfall

Bei den in der Rostfeuerung anfallenden sogenannten Schlacken handelt es sich nicht um Schlacken im eigentlichen Sinne. Der Begriff Schlacke bezeichnet die beim Hochofenprozeß entstehende, erstarrte Schmelze von Metalloxiden, die sich aus der Gangart und den Zuschlägen bildet. Schlacke ist homogen und hat einen engen Schmelzbereich. Bei der Rostfeuerung werden weder die für die Bildung einer homogenen Schmelze nötigen Temperaturen erreicht, noch ist die Zusammensetzung des Mülls geeignet, Schlacken als homogene Schmelze zu bilden. Der Rostabwurf ist stückig und feinkörnig und enthält geringe Anteile gesinterter und geschmolzener Verbindungen, sowie unverbrannte Anteile. Die richtigere Bezeichnung für die bei der Rostfeuerung anfallenden Produkte ist Rostasche.

Allgemein wird jedoch der Begriff Schlacke für diese Art der Rostaschen synonym verwendet.<sup>34</sup> In dieser Arbeit wird deshalb auch von Schlacke gesprochen.

Ebenso umfaßt der Begriff Schlacke im Rahmen dieser Arbeit die relativ geringen Anteile (< 5 kg/Mg Müll) an Rostdurchfall. Dies entspricht der üblichen Praxis.<sup>27</sup>

Schlacken sind das Hauptprodukt der Verbrennung. Die Verwertbarkeit und Qualität dieses Produktes ist entscheidend für die Rentabilität und den Betrieb einer Müllverbrennungsanlage. Als Kriterium für die Qualität von Schlacken wird hauptsächlich deren Eignung als Sekundärrohstoff in der Bauindustrie angeführt, wo sie Hochofenschlacken und Kies beim Straßenbau oder beim Unterbau von gewerblichen Anlagen ersetzen kann.

Problematisch in Hinblick auf die Verwertung von Schlacken sind vor allem hohe Gehalte an den Schwermetallen Cu, Zn, Pb sowie leicht lösliche Salze wie Chloride und Sulfate (vgl. Kapitel 2.2.1). Neben der stofflichen Zusammensetzung und der Schadstoffbelastung müssen für die Verwertung auch bautechnische Anforderungen wie Frost-/Taubeständigkeit und Schlagfestigkeit beachtet werden.<sup>35</sup>

---

<sup>34</sup> vgl. Einträge zu „Schlacke“ in: *Roempp Chemielexikon* 1995, CD-ROM Ausgabe der 9. Auflage, Thieme Verlag Stuttgart

<sup>35</sup> J. Hartlén, T. Lundgren in: J. J. J. R. Goumans, H. A. van der Sloot, T. G. Aalbers (Hrsg.): *Waste Materials in Construction* 1991, Elsevier Science Publishers B. V., 263 - 338

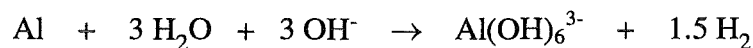
## 1.2.5 Wiederverwertung und Deponierung von Schlacke

### 1.2.5.1 Zwischenlagerung und Aufbereitung frischer Schlacke

Die Mineralphasen der aus dem Verbrennungsraum ausgetragenen und abgeschreckten Schlacken sind unter Umweltbedingungen in der Regel thermodynamisch nicht stabil.<sup>41</sup> In der Praxis werden Schlacken daher mindestens drei Monate gelagert, bevor sie zur Verwertung oder Deponierung gelangen. Während dieser Zwischenlagerung führen eine Reihe von Reaktionen zur Verfestigung und Stabilisierung der Schlacke. Neben einer starken physikalischen Entwässerung spielen dabei Carbonatisierungen, Hydratisierungen und die Bildung sogenannter C-S-H-(Calcium-Silikat-Hydrat)-Phasen eine große Rolle (vgl. Kapitel 2.2.2).

Die dabei ablaufenden Reaktionen sind vergleichbar mit den Vorgängen bei der Zementhärtung<sup>36</sup> und führen zu einer wesentlichen Verbesserung der Auslaugbeständigkeit von Schlacke.<sup>41</sup> Chloride und Sulfate sowie zunächst lösliche Schwermetalle werden weitgehend in mineralische Phasen eingebunden bzw. sind für Elutionsmittel physikalisch nicht mehr so leicht zugänglich. Während Hydratisierungsreaktionen und Carbonatisierungen relativ schnell ablaufen, ist besonders bei der Bildung von C-S-H-Phasen nach 3 Monaten noch kein Endzustand erreicht.<sup>37</sup>

Neben den genannten Reaktionen kommt es in dem stark alkalischen Milieu (ca. pH 11) zur Oxidation von gediegenen Metallen, infolgedessen Wasserstoff frei wird, z. B.:<sup>38</sup>



Wegen der damit verbundenen Gasentwicklung ist eine Wiederverwertung von Schlacken nicht möglich, solange die Wasserstoffentwicklung nicht vollständig abgeschlossen ist.

Insgesamt führen die genannten Reaktionen zu einer Erwärmung der Schlackeablagerung. Eine Zwischenlagerung ist schon alleine deswegen sehr sinnvoll.

Bereits vor oder während der Zwischenlagerung erfolgen verschiedene Aufarbeitungsschritte, die zur Rückgewinnung von Wertstoffen und zur Auswahl bautechnisch verwertbaren Materials dienen. Die notwendigen Aufbereitungsmaßnahmen sind gesetzlich vorgeschrieben,<sup>39</sup> bzw. wurden durch die LAGA geregelt.<sup>40</sup> Im wesentlichen umfassen diese Aufbereitungsschritte:

- Magnetscheidung ferromagnetischer Metalle
- Windsichtung leichter Phasen und Metalle (Al)
- Siebung (für den Straßenbau sind Fraktionen 0 - 2 mm und 2 - 30 mm üblich)

<sup>36</sup> H. F. N. Taylor „Hydration of the calcium silicate phases“ in: *Cement Chemistry* 1990, Academic Press London, 123 - 166

<sup>37</sup> G. Pfrang „Mineralogische und geochemische Untersuchungen an Müllverbrennungsschlacken“ in: Kurzmittel- und langfristiges Verhalten von Müllschlacken, TU Wien, 30 - 47

<sup>38</sup> G. Kluge, H. Saalfeld, W. Dannecker *Forschungsbericht Nr. 103 03 006* 1981, Umweltforschungsplan des Bundesministers des Inneren, Berlin

<sup>39</sup> Bundesimmissionsschutzgesetz (BImSchG) §5 Abs. 1 Nr. 3

<sup>40</sup> Länderarbeitsgemeinschaft Abfall, LAGA-Merkblatt „Entsorgung von Rückständen aus Verbrennungsanlagen für Siedlungsabfälle“ 1994, Erich Schmidt Verlag Berlin Bielefeld München

### 1.2.5.2 Möglichkeiten der Wiederverwertung und Deponierung

Wegen ihrer bautechnischen Eigenschaften<sup>41, 42</sup> eignet sich aufbereitete Schlacke als Sekundärrohstoff für bauliche Maßnahmen, bei denen sie z. B. Kies ersetzen kann.<sup>43</sup> Sollte die Schlacke aufgrund hoher Schadstoffbelastungen nicht für eine Verwertung in Frage kommen, muß sie deponiert werden. Die Wiederverwertung und Deponierung sind ebenfalls gesetzlich geregelt<sup>44</sup> und gemäß den in den Mitteilungsblättern der LAGA<sup>45</sup> (und anderen, bautechnischen Vorschriften<sup>46</sup>) festgelegten Richtlinien und Zuordnungswerten durchzuführen. Demnach dürfen gelagerte und aufbereitete Schlacken im Straßen- und Wegebau und bei der Anlage gewerblich genutzter, befestigter Flächen als Tragschicht unter wasserundurchlässigen Deckschichten verwendet werden. In „hydrogeologisch günstigen“ Gebieten kommt ein Einbau in Lärmschutzwälle und Straßendämme in Frage.

Für die Wiederverwertung ist die Einhaltung von Zuordnungswerten (Z2-Werte) vorgeschrieben. Bei Überschreitung dieser Zuordnungswerte müssen die Abfälle unter Einhaltung der in der TA Siedlungsabfall<sup>47</sup> festgelegten Zuordnungswerte für die Deponieklasse I bzw. II abgelagert werden (vgl. Tabelle 2).

Für lösliche Bestandteile (Salze, Schwermetalle) gelten Eluatgrenzwerte, die nach DEV-S4 ermittelt werden.<sup>48</sup> Beim DEV-S4 Test handelt es sich um einen Elutionstest,<sup>49</sup> in dem unzerkleinerte Schlacke im Verhältnis 1:10 mit entmineralisiertem Wasser 24 h in einem Überkopfschüttler eluiert wird. Die Eluate werden über 0,45 µm Filter filtriert und analysiert. Kontrovers diskutiert wird dabei unter anderem die Anwendbarkeit des DEV-S4 Testes für die Beurteilung der Auslaugbarkeit von Schlacken. Ein solcher Batch-Test läßt keine Aussagen über die Bindungsformen und die Mobilisierbarkeit von Schwermetallen zu, da z. B. reversible Oberflächen-Sorption und irreversible Fixierung von Schwermetallen in Mineralphasen nicht unterschieden werden können. Der pH-Wert in Schlackesuspensionen liegt bei ca. pH 9 - 11 und damit im Löslichkeitsminimum vieler Schwermetallhydroxide.

Die Gesamtmenge des im DEV-S4 Test mobilisierbaren Cu liegt üblicherweise im Promillebereich des Gesamtinventars. Schlacke besitzt also ein wesentlich höheres Potential für eine Cu-Freisetzung, als im DEV-S4 Test gemessen wird. In anderen Ländern sind unter anderem deshalb weitergehende Untersuchungen vorgeschrieben (z. B. TVA-Test der Schweiz, Tanklaugungstest in den Niederlanden), bei denen zum Teil bei reduziertem pH-Wert (pH 4 im schweizerischen TVA Test) eluiert wird.<sup>50, 51</sup> Die Verwertung von Schlacke wird infolgedessen in der Schweiz kritischer beurteilt.<sup>52</sup>

<sup>41</sup> J. Reichelt *Dissertation am Institut für Straßen- und Eisenbahnwesen der Universität Karlsruhe* 1996

<sup>42</sup> J. Hartlén, T. Lundgren in: J. J. J. R. Goumans, H. A. van der Sloot, T. G. Aalbers (Hrsg.): *Waste Materials in Construction* 1991, Elsevier Science Publishers B. V., 207 - 214

<sup>43</sup> Länderarbeitsgemeinschaft Abfall, LAGA-Merkblatt „Verwertung von festen Verbrennungsrückständen aus Hausmüllverbrennungsanlagen“ 1983, 1/84, Erich Schmidt Verlag Berlin Bielefeld München

<sup>44</sup> TAsi Nummern 9 und 10 und darin angesprochene Verordnungen

<sup>45</sup> *Mitteilungen der Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA) 19 und 20/1* 1994, Erich Schmidt Verlag Berlin Bielefeld München

<sup>46</sup> Merkblatt über die Verwendung von industriellen Nebenprodukten im Straßenbau, Teil MV-Asche 1986, Forschungsgesellschaft für Straßen- und Verkehrswesen, Köln

<sup>47</sup> TAsi, laut Ziffer 9.1.2.2 Anhang B

<sup>48</sup> B. Johnke, G. Hoffmann *VGB Kraftwerkstechnik* 1993, 73, 903 - 910

<sup>49</sup> DIN 38 414 *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser-, und Schlammuntersuchung: Schlamm und Sedimente (Gruppe S), Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser (S4)* 1984, Beuth-Verlag Berlin

<sup>50</sup> H. A. van der Sloot, D. Hoede, P. Bonouvrie *Comparison of Different Regulatory Leaching Test Procedures for Waste Materials and Construction Materials*, Netherlands Energy Research Foundation ECN 1993

<sup>51</sup> D. S. Kosson, T. T. Kosson, H. A. van der Sloot *Evaluation of Solidification/Stabilization Treatment Processes for Municipal Waste Combustion Residues* 1993, NTIS PB93-229 870/AS

<sup>52</sup> H. P. Tobler *Müll Abfall* 1994, Beiheft 31, 207 - 214

Tabelle 2: Zusammenstellung (Auszug) der Zuordnungswerte für die Verwertung und Deponieklasse I bzw. II. Die Zuordnungswerte Z 2 haben den Charakter von Orientierungswerten.

Parameter	Verwertung	Deponierung	
	„Z 2 Werte“	Deponieklasse I	Deponieklasse II
TOC <sup>a)</sup> im Feststoff Masse-%	< 1	≤ 3	≤ 5
<b>Eluatkriterien:</b> <sup>b)</sup>			
pH-Wert	7 - 13	5.5 - 13	5.5 - 13
Leitfähigkeit in µS/cm	≤ 6000	≤ 10000	≤ 50000
DOC in mg/l	- <sup>c)</sup>	≤ 20	≤ 100
Arsen in mg/l	- <sup>c)</sup>	≤ 0.2	≤ 0.5
Blei in mg/l	≤ 0.050	≤ 0.2	≤ 1
Cadmium in mg/l	≤ 0.005	≤ 0.05	≤ 0.1
Chrom-VI in mg/l	≤ 0.2 <sup>d)</sup>	≤ 0.05	≤ 0.1
Kupfer in mg/l	≤ 0.3	≤ 1	≤ 5
Nickel in mg/l	≤ 0.04	≤ 0.2	≤ 1
Quecksilber in mg/l	≤ 0.001	≤ 0.005	≤ 0.02
Zink in mg/l	≤ 0.3	≤ 2	≤ 5
Chlorid in mg/l	≤ 250	-	-
Sulfat in mg/l	≤ 600	-	-

<sup>a)</sup> Total Organic Carbon

<sup>b)</sup> Eluatwerte bestimmt nach DEV - S4

<sup>c)</sup> ist zur Erfahrungssammlung zu bestimmen

<sup>d)</sup> Chrom gesamt



## 2 Charakterisierung der Schlacken

### 2.1 Probenahme, Lagerung und Aufbereitung der Schlacken

#### 2.1.1 Beschreibung der beprobten Anlage (Stand 1995)

In der beprobten Anlage werden jährlich ca. 230.000 Mg Abfall mit einem Heizwert von 9000 - 10000 kJ/kg verbrannt. Der Abfall setzt sich zusammen aus ca. 60 % Hausmüll und ca. 40 % hausmüllähnlichem Gewerbeabfall. Der Abfall enthält zu etwa 30 - 40 Gew.-% brennbares, organisches Material. Weitere 30 - 40 Gew.-% bestehen aus anorganischer Substanz. Der Wassergehalt beträgt ca. 20 - 30 Gew.-%.

Die Verbrennung erfolgt in drei Müllkesseln, von denen einer mit Gleichstromfeuerung (12 Mg/h) und zwei mit Mittelstromfeuerung (20 bzw. 12 Mg/h) arbeiten. Zur Förderung im Verbrennungsraum werden Vorschubroste benutzt.

Die Feuerraumtemperatur beträgt während der Verbrennung mindestens 850 °C (Verweilzeit > 2 Sekunden, > 6 % O<sub>2</sub> Gehalt), um einen möglichst vollständigen Ausbrand zu gewährleisten. Bei einer mittleren Verweilzeit von ca. 40 min werden ca. 35 Mg Abfall pro Stunde verbrannt, womit ca. 110 Mg/h Hochdruckdampf (500 °C, 117 bar) erzeugt werden.

Pro Mg Abfall fallen ca. 250 kg Rohschlacke an, die nach einem Naßentschlacker in einem Schlackehochbunker zwischengelagert und anschließend zur Weiterverwendung aufbereitet werden.

Aus der Rauchgasreinigung kommen insgesamt noch rund 30 kg Reststoffe hinzu, so daß die Gewichtsreduzierung (ohne CO<sub>2</sub> und Wasserdampf) bei der Verbrennung ca. 70 % beträgt. Je nach Zusammensetzung des Mülls beträgt die Volumenreduzierung bis zu 85 %.

Der beprobte Schlackestrom stammt aus einem Müllkessel mit einer Mittelstromfeuerung (12 Mg/h Durchsatz) unter den oben beschriebenen Bedingungen.

#### 2.1.2 Grundsätzliche Überlegungen zur Probenahme von Rohschlacken

Zur Untersuchung von Schlacken im Labor ist es notwendig, Proben aus einer Müllverbrennungsanlage zu entnehmen und diese so aufzubereiten, daß daran die erforderlichen Untersuchungen durchgeführt werden können.

Die Probenahme der sehr grobstückigen Schlacken ist aus verschiedenen Gründen problematisch<sup>53</sup> und das Ziel der Probenahme muß vorab geklärt sein.<sup>54</sup>

Sowohl die Bestandteile des Ausgangsmülls als auch die Verbrennungsführung beeinflussen die Zusammensetzung und Eigenschaften der Schlacke massiv. Soll z. B. ein Jahresmittelwert bestimmt und damit auch alle jahreszeitlichen und sonstigen Schwankungen berücksichtigt werden, muß über den Zeitraum von mindestens einem Jahres in kurzen Intervallen beprobt werden. Dies ist praktisch nicht durchführbar, da - abgesehen von dem enormen Aufwand - schon die Lagerung der Proben nicht ohne Einfluß auf deren Eigenschaften möglich ist. Ein anderer Ansatz ist der Versuch, über einen kurzen Zeitraum (z. B. eine Woche) eine Querschnittsprobe zu nehmen, diese getrennt zu untersuchen und die Ergebnisse zu mitteln. Entsprechende Probenahmekampagnen werden vom Bayerischen Landesamt für Umweltschutz durchgeführt.<sup>55</sup> Das Hauptproblem der Probenahme ist die hohe Heterogenität der Schlacken, weswegen große Proben<sup>54</sup> (mindestens 10 kg, besser 50 kg) genommen werden müssen, um

<sup>53</sup> J. Vehlow *KfK-Nachr.* 1993, 4, 175 - 176

<sup>54</sup> A. J. Chandler, T. T. Eighmy, J. Hartlén, O. Hjelm, D. S. Kosson, S. E. Sawell, H. A. van der Sloot, J. Vehlow (Hrsg.) *Municipal Solid Waste Incinerator Residues* 1997, Elsevier Science B. V., 167 - 202

<sup>55</sup> Bayerisches Landesamt für Umweltschutz *Verbundprojekt: Organische und anorganische Belastung von Reststoffen/Rückständen aus der thermischen Behandlung von Restmüll. Konsequenzen für die Aufbereitung und Verwertung.* 1996

überhaupt zu einer für den Probenahmezeitpunkt repräsentativen Stichprobe zu gelangen. Rohschlacken enthalten Bestandteile von der Größe kolloider Partikel, die sich im Naßentschlacker bilden, bis hin zu Automotoren und Fahrradteilen. Eine wirklich repräsentative Stichprobe ist also schwer möglich.<sup>56</sup> Möglich ist, den Anteil der Schlacke mit Korngrößen < 50 mm repräsentativ zu beproben, womit ca. 80 - 95 % des gesamten Schlackestromes erfaßt werden.<sup>54</sup>

Der Ort der Probenahme muß sich nach dem Ziel der Untersuchungen und in der Regel auch nach den technischen Möglichkeiten an der Verbrennungsanlage richten. Denkbar ist, Proben direkt vom Rost - noch vor dem Naßentschlacker - zu ziehen. Weitere Proben können nach dem Naßentschlacker, vor oder auf dem Schlackeförderband, aus dem Rohschlackebunker oder nach verschiedenen Aufbereitungsstufen gezogen werden.

### 2.1.3 Entnahme der untersuchten Proben

#### 2.1.3.1 Ziel der Probenahme

Das Ziel der hier durchgeführten Untersuchungen war, die Konzentration polarer, organischer Restkomponenten und deren Lagerverhalten zu bestimmen. Für die Probenahme ergab sich daher das Ziel, eine für einen bestimmten Probenahmezeitpunkt repräsentative Stichprobe zu entnehmen, zu homogenisieren und zu teilen. Zur Untersuchung des Lagerverhaltens war es wichtig, eine Probe direkt nach dem Naßentschlacker zu entnehmen, um den Ausgangszustand der Schlacke definiert bestimmen zu können. Die homogene Probe mußte dann in einen Anteil, der sofort aufbereitet wurde (frische Schlacke) und in einen Anteil, der kontrolliert gelagert wurde, geteilt werden. Anhand der sofort nach der Entnahme aufbereiteten Schlacke kann der Ausgangszustand bestimmt und mit den gelagerten Proben verglichen werden.

#### 2.1.3.2 Vorgehensweise bei der Probenahme

Es wurden, jeweils während einer Stunde, zwei Stichproben an identischer Stelle direkt nach dem Naßentschlacker eines mit Mittelstromfeuerung betriebenen Müllkessels entnommen (vgl. Experimenteller Teil):

- A: am 14.02.1996
- B: am 08.09.1996

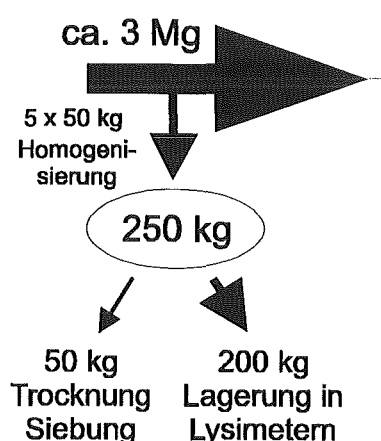


Abbildung 8: Probenahme von 250 kg Schlacke innerhalb einer Stunde aus einem Schlackestrom von ca. 3 Mg/h.

Die Stichprobe von je insgesamt ca. 250 kg wurde in Fässern gesammelt, aufgehäuft, homogenisiert und dann in zwei Proben von ca. 50 kg und ca. 200 kg geteilt. Die 50 kg Teilprobe wurde schnellstmöglich gesiebt und getrocknet. Die 200 kg Teilprobe wurde in Lysimetern gelagert. Sofort nachdem die Schlacke vom Fließband in die Probenfässer gefüllt wurde, bildete sich überstehendes Wasser, das sogenannte Tropfwasser.

Ein wesentlicher Unterschied in der Probenahme bestand in der Behandlung dieses Tropfwassers. Bei Probe A wurde das Tropfwasser auf der Probe belassen (ca. 5 - 10 l pro 50 kg Schlacke) und im wesentlichen auch mit getrocknet. Ein Teil dieses Tropfwassers wurde entnommen und im Labor analysiert. Bei Probe B wurde darauf geachtet, möglichst wenig Feuchtigkeit in die Probenfässer einzutragen. Das sich dann noch bildende Tropfwasser wurde abgegossen, so daß die Probe schon vor der Trocknung nur noch wenig feucht war.

<sup>56</sup> A. Taggart *Handbook of Mineral Dressing, Ores and Industrial Materials* 1948, J. Wiley New York

Da die Proben wegen der großen Volumina extern aufbereitet wurden,<sup>57</sup> konnte die Zeitspanne zwischen Probenahme und Aufbereitung/Trocknung nicht beeinflusst werden. Bei Schlacke **A** vergingen zwischen Probenahme und Aufbereitung ca. 48 h. Die Schlacke **B** wurde innerhalb 24 h aufbereitet.

### 2.1.3.3 Probenbezeichnung

Die sofort aufbereiteten Proben erhielten die Probenbezeichnungen **A/F** bzw. **B/F** (F = „frisch“). Die gelagerten Proben wurden mit **A/XX** bzw. **B/XX** bezeichnet, wobei anstelle von „XX“ die jeweiligen Lagermonate in den Lysimetern eingesetzt wurde. Eine Probenbezeichnung **A/6** entspricht also einer Probe der Schlacke **A**, die nach 6 Monaten Lagerung aus dem Lysimeter gezogen wurde.

---

<sup>57</sup> Die Aufbereitung wurde im Auftrag durchgeführt von Dr. J. Reichelt, Institut für Straßen- und Eisenbahnwesen der Universität Karlsruhe (TH).

### 2.1.4 Lagerung und Beprobung von Schlacke in Lysimetern

Vor dem Hintergrund der Verwertung von Schlacken als Sekundärrohstoff in der Bauindustrie ist davon auszugehen, daß diese über Jahrzehnte im Boden lagern und sich währenddessen in ihrer chemischen und mineralogischen Zusammensetzung verändern. Dies beeinflusst deren Auslagerverhalten und damit die Mobilität der in den Schlacken enthaltenen Schwermetalle. Das Ziel der Lagerungsversuche war es, für das Langzeitverhalten von Hausmüllverbrennungsschlacken relevante Informationen aus der Beobachtung der bei der Lagerung auftretenden Veränderungen in der Schlacke zu gewinnen. Das Hauptinteresse dieser Arbeit richtete sich auf die Entwicklung der Konzentrationen polarer, organischer Komponenten und in diesem Zusammenhang auch auf die Veränderung der Alkalinität in den Schlacken.

Da der Einbau von Schlacken in der Realität unter verschiedenen Randbedingungen erfolgt, ist die genaue Modellierung dieser Ablagerungsbedingungen schwierig und nicht zu verallgemeinern.

Es wurde daher eine Modellablagerung in Lysimetern unter kontrollierbaren Bedingungen, wie sie etwa bei der Zwischenlagerung der Schlacken herrschen, gewählt, um das Lagerverhalten gezielt untersuchen zu können. Hierfür wurde der Anteil der Schlacke (ca. 200 kg, vgl. oben), der nicht sofort aufbereitet wurde, in Lysimeter gefüllt.

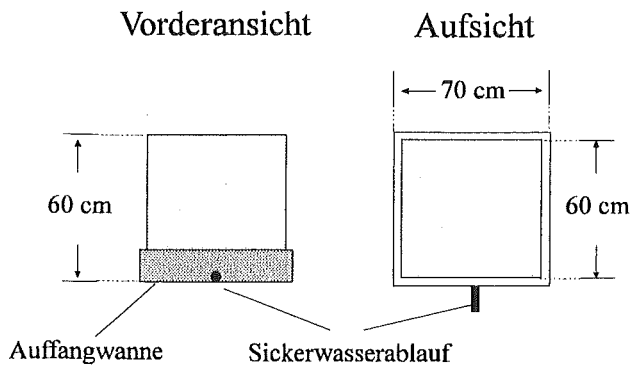


Abbildung 9: Für die Modelllagerung verwandte Edelstahllysimeter. Vor dem Einfüllen der Schlacke wurde eine Stützschiicht aus Kies zur Vermeidung von Stauwasserbildung eingebracht (vgl. Experimenteller Teil).

Für die Lagerung wurden 2 Edelstahllysimeter (je ein Lysimeter für Schlacke A und B) mit Drainage und natürlicher Beregnung benutzt (vgl. Experimenteller Teil). Das Oberfläche/Volumenverhältnis betrug  $2 \text{ l/m}$  und lag damit um Faktor 2 - 5 höher, als bei einer Kegelschüttung, wie sie von Aufarbeitungsfirmen angelegt werden (typischer Durchmesser 3 - 4 m und Steilheit  $40^\circ$ ). Veränderungen durch natürliche Witterungs- und Ausschwemmprozesse sollten daher früher bemerkbar sein, als bei vergleichbaren Realschüttungen.

Ablaufendes Sickerwasser wurde gesammelt und analysiert, soweit dies sinnvoll schien.

In vierteljährlichem Abstand wurden aus den Lysimetern jeweils ca. 5 kg Probe entnommen (vgl. Experimenteller Teil). Sehr grobstückige Anteile ( $> 10 \text{ cm}$  Durchmesser) wurden verworfen. Hierbei handelte es sich in der Regel um Metallteile bzw. um Ziegel oder größere Steine.

Die erhaltenen Proben wurden analog zu den frischen Proben aufbereitet und analysiert (Probenbezeichnung A/4 bis A/25 und B/3 bis B/18). Die Analysen der gelagerten Proben werden im Kapitel 2.4 diskutiert.

Da nicht auszuschließen war, daß durch Beregnung besonders leichtlösliche, organische Anteile, deren Abbauverhalten studiert werden sollte, einfach ausgewaschen werden, wurde Lysimeter B nach einer neunmonatigen Lagerung im Freien in einen temperierten (ca.  $22^\circ \text{C}$ ) Raum gestellt und abgedeckt. Dadurch sollte erkennbar werden, inwieweit Konzentrationsänderungen organischer Bestandteile auf Auswaschungen oder mikrobiellen Abbau zurückzuführen sind. Schlackeproben ab B/10 stammen also aus einem trocken gelagerten, nicht mehr weiter beregneten Lysimeter.

### 2.1.5 Fehlerbetrachtung zur Probenahme und Untersuchung von Schlacken

Wie bereits erwähnt, stellt die Probenahme sehr grobstückiger Güter wie Schlacke ein großes Problem hinsichtlich der Repräsentanz der einzelnen Probe dar. Die primäre Beprobung des Schlackestromes bringt sicherlich die größten Fehler und Unsicherheiten mit sich. Aufgrund der sehr inhomogenen Zusammensetzung des Abfallstromes und stark variierender Abfallinhaltsstoffe muß damit gerechnet werden, daß auch umfangreichere Schlackeproben weit außerhalb der üblichen Spezifikationen (z. B. hinsichtlich Kohlenstoff- oder Schwermetallgehalt) liegen.

Da sich die elementare Zusammensetzung der hier verwendeten Proben aber innerhalb der üblichen Grenzen bewegt (vgl. die nächsten Kapitel), kann davon ausgegangen werden, daß die Proben durchaus typisch sind. Der bei der primären Beprobung gemachte Fehler soll deshalb unberücksichtigt bleiben.

Eine Fehlerbetrachtung hinsichtlich der Analysenergebnisse beginnt mit der Probenahme gelagerter Proben aus dem Lysimeter. Zur Abschätzung der zu entnehmenden Mindestprobenmenge können DIN-Vorschriften für die Beprobung grobstückiger Güter in anderen Bereichen herangezogen werden. Die Mindestmenge der zu entnehmenden Probe berechnet sich z. B. nach DIN 51701, Teil 2 (Beprobung fester Brennstoffe mit Korngrößen < 120 mm) zu:

$$Q_{\min} = d_{\max} \cdot 0.06$$

( $Q_{\min}$  = min. Probenmenge in kg,  $d_{\max}$  = max. Partikelgröße in mm, 0.06 = statistischer Faktor, Einheit mm/kg)

Bei vollkommen homogener Verteilung des Materials würde diese Mindestprobenmenge gewährleisten, daß in 95 % der entnommenen Proben der Fehler aller Parameter < 10 % des Durchschnittswertes für das gesamte Material beträgt. Bei einer maximalen Partikelgröße von ca. 100 mm errechnet sich daraus eine Mindestprobenmenge von ca. 6 kg. Diese Masse entspricht in etwa der Masse der tatsächlich entnommenen Proben aus den Lysimetern.

Hinsichtlich der Hauptelemente der Schlackematrix kann davon ausgegangen werden, daß der tatsächliche Fehler nicht wesentlich über diesem Fehler von 10 % liegt. Bestandteile mit geringen Konzentrationen (< 1 %) können dagegen vor allem in Schlacke in einer äußerst inhomogenen Verteilung vorliegen (kleine Klumpen gediegener Metalle, Überreste unverbrannter organischer Substanz etc.). Es muß davon ausgegangen werden, daß sich der Fehler der Lysimeterbeprobung dadurch wesentlich erhöht, bzw. daß sog. Ausreisser auftreten.

Der tatsächliche Fehler kann nur geschätzt werden, da aus praktischen Gründen nur wenige Proben entnommen werden konnten.

Für Elemente mit geringen Konzentrationen (auch C!) wird der Probenahmefehler daher in Einzelfällen auf bis zu 50 % geschätzt.

Zu den Fehlern der Probenahme addiert sich bei den analytischen Untersuchungen zur Gehaltsbestimmung der Fehler der Probenaufbereitung und der Fehler des jeweiligen Untersuchungsverfahrens. Diese Fehler variieren je nach Verfahren, liegen aber in aller Regel deutlich unter 20 % und werden bei den einzelnen Ergebnissen gesondert diskutiert, bzw. sind im Experimentellen Teil zusammengefaßt.

Wegen der großen Fehler, die in der Probenahme möglich sind, müssen einzelne Analysenergebnisse immer unter dem Vorbehalt eines möglichen Probenahmefehlers interpretiert werden. Auf offensichtlich wenig repräsentative Proben wird jeweils gesondert hingewiesen.

### 2.1.6 Zusammenfassung und Diskussion der Probenahme und Lagerung

Sowohl die primäre Beprobung des gesamten Schlackestroms in der Müllverbrennungsanlage, als auch die Beprobung der Lysimeter ist wegen der starken Heterogenität und Grobstückigkeit von Schlacke problematisch.

Bei der Primärbeprobung besteht die Gefahr, aufgrund besonderer Umstände der Feuerung oder Beschickung des Müllkessels eine, für die Schlacke unrepräsentative Probe, (sehr hohe Metallgehalte, < 0.5 % Gesamtkohlenstoff etc.) zu ziehen. Mit einer solchen Stichprobe ist eine Beurteilung des „normalen“ Lagerverhaltens von Schlacke nicht möglich. Als Anhaltspunkt dafür, ob eine Probe im Rahmen gewisser Fehler repräsentativ für Hausmüllverbrennungsschlacke ist, kann nur der Vergleich mit bereits früher durchgeführten Untersuchungen<sup>58</sup> dienen. Für einen solchen Vergleich können bestimmte Parameter, wie z. B. das äußere Erscheinungsbild (sehr viele grobkörnige Anteile, deutlich überrepräsentierte, große Metallanteile etc.), die mittlere Konzentrationen der Schwermetalle oder der Gehalt an Gesamtkohlenstoff herangezogen werden.

Da sich die Spezifikationen der oben genannten Proben durchaus im Bereich der für solche Schlacken üblichen Werte bewegt (vgl. Kapitel 2.2.1), kann davon ausgegangen werden, daß die entnommenen Schlacken repräsentative Stichproben von Hausmüllverbrennungsschlacke darstellen.

Fehler bei der Beprobung der Lysimeter können dazu führen, daß eventuelle Lagereffekte völlig überdeckt bzw. vorgetäuscht werden. Die in die Lysimeter eingebrachte Schlacke stellt jedoch schon einen homogenisierten Anteil der gesamten Schlacke dar, der besonders störende, große Anteile nicht mehr enthält und somit wesentlich leichter beprobt werden kann. Die Probemengen von ca. 5 kg sollten für eine repräsentative Probenahme ausreichen. Dennoch kann es vorkommen, daß durch Inhomogenitäten bzw. durch Unachtsamkeit z. B. ein großer Anteil der Schlackedeckschicht mitbeprobte wird oder daß verfestigte Schlackeklumpen eine wirklich vertikale Beprobung des Lysimeters unmöglich machen.

Anders als die primäre Probenahme kann eine fehlerhafte Beprobung eines Lysimeters während der Lagerung nicht wiederholt werden, da die Analyse der wichtigsten Parameter in der Regel nicht innerhalb von zwei Wochen durchzuführen ist. Es ist nur möglich, eine weitere Probe zu einem späteren Zeitpunkt zu ziehen. Dies war im Falle der ersten Probe A nötig, so daß die Probenreihe A mit der Probe A/4 beginnt. Für alle anderen Proben ist aus dem Vergleich der Proben untereinander, als auch mit den Ergebnissen anderer Arbeitsgruppen kein grober Probenahmefehler festzustellen. Bei Analysen, die außergewöhnliche Abweichungen aufweisen, wird die Möglichkeit eines Probenahmefehlers gesondert diskutiert.

<sup>58</sup> D. O. Reimann *Müll Abfall* 1994, Beiheft 31, z. B. Titelblatt

## 2.2 Mobilisierung von Schadstoffen aus der Multikomponentenmatrix Schlacke

### 2.2.1 Zusammensetzung der Schlacken und Schwermetallmobilisierung

Hausmüllverbrennungsschlacke stellt typischerweise eine Multikomponentenmatrix aus einer Vielzahl verschiedener mineralogischer Phasen und Elemente dar.<sup>59</sup> Zusammensetzung und Schadstoffpotential hängen ganz entscheidend von der Art des verbrannten Restmülls ab.

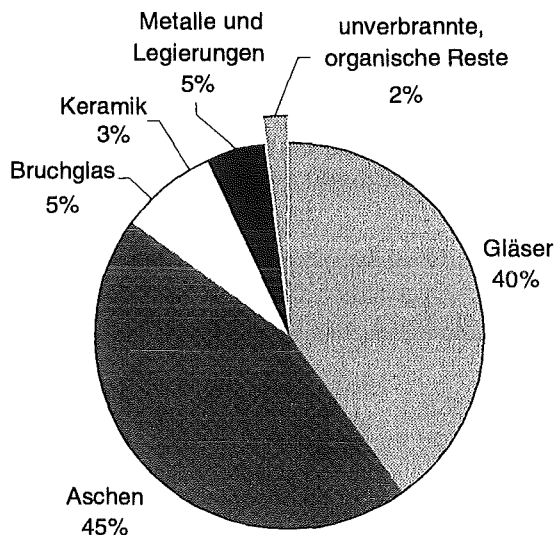


Abbildung 11: Ungefähre Zusammensetzung in Gew.-% typischer Hausmüllverbrennungsschlacke nach makroskopisch differenzierbaren Bestandteilen. Gekennzeichnet ist der mengenmäßig geringe Anteil von Unverbranntem, der im Mittelpunkt dieser Untersuchungen stand (modifiziert nach Eighmy<sup>59</sup>).

Entsprechend der vielen verschiedenen Phasen treten in Schlacken sehr unterschiedliche Schadstoffe (leichtlösliche Salze, organische Schadstoffe, Schwermetalle) auf, die einer Vielzahl von Mobilisierungs- und Immobilisierungsmechanismen unterliegen.

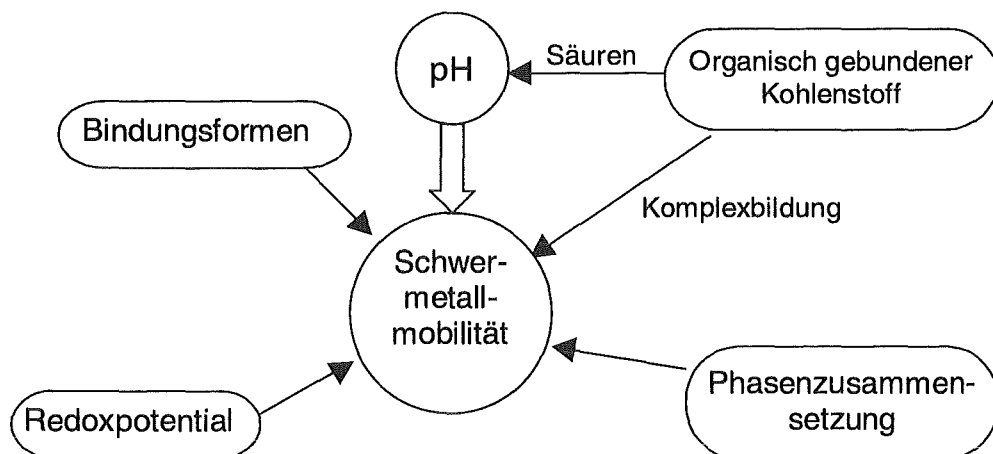


Abbildung 10: Redoxpotential, pH-Wert und Spuren organisch gebundenen Kohlenstoffs haben Einfluß auf die Schwermetallmobilität und damit auf das Gefährdungspotential von Schlacken.

<sup>59</sup> T. T. Eighmy, D. Gress, X. Zhang, S. Tarr, I. Whitehead Bottom Ash Utilization Evaluation for the Concord, New Hampshire Waste-to-Energy Facility. *Environmental Research Group Interim Report 1992*, UNH Durham, NH

Die Beurteilung des Gefährdungspotentials von Schlacken ist schwierig und nur für vergleichbare Proben überhaupt sinnvoll. Um eine Abschätzung über die Entwicklung der Schwermetallmobilität in gelagerten Schlackeproben zu erhalten, wurden daher verschiedene Einflußgrößen der Schwermetallmobilität untersucht (Abbildung 10).

Grundlage für die Beurteilung des Gefährdungspotentials durch Schwermetalle in Schlacken bildet die Ermittlung der Element-Gesamtkonzentrationen. Die Bestimmung der Elementkonzentrationen in Schlacke ist aber nicht nur hinsichtlich des Schadstoffpotentials von Bedeutung sondern, dient, wie bereits erwähnt, auch der Beurteilung der Probenahme.

Ein Vergleich der Elementkonzentrationen (Tabelle 3) mit Werten aus früheren Untersuchungen ergibt, daß die Zusammensetzungen der untersuchten Schlacken **A** und **B** durchaus im Bereich der üblichen Schwankungsbreiten liegen. Die Proben **A** und **B** können also als repräsentative Stichproben für typische Schlacken aus der Hausmüllverbrennung gelten.

Als toxische Elemente sind vor allem Cu, Pb, Cr und Zn relevant, die gegenüber den Mittelwerten für Böden um bis zu 2 Größenordnungen angereichert sind.

Tabelle 3: Die mit TRFA bestimmten Elementkonzentrationen in den frischen Schlacken. Im Vergleich dazu die Mittelwerte und Ergebnisse früherer Studien (nicht aufgeführt: je ca. 25 Gew.-% Si, je ca. 40 Gew.-% O).<sup>58</sup> k. A. = keine Angaben

Element	Schlacke B	Schlacke A	Mittelwerte nach Lit. <sup>58</sup>	Schwankungsbreite	typische Gehalte in Böden <sup>60</sup>
Al g/kg	35	61	50	5 - 95	71
<b>C g/kg</b>	<b>9.81</b>	<b>12.2</b>	<b>16.6</b>	<b>5 - 50</b>	<b>20</b>
Ca g/kg	93.4	94.5	101	30- 140	13.7
Fe g/kg	51	56.3	48	20- 110	38
K g/kg	14	9.4	12	3 - 21	8.3
Mg g/kg	14	26.2	14	6 - 18	23
Na g/kg	33	28.6	24	5 - 35	6.3
As mg/kg	34	61	12	3 - 22	5
Ba mg/kg	1750	3402	k. A.		430
<b>Cd mg/kg</b>	<b>&lt; 15</b>	<b>&lt; 15</b>	<b>10</b>	<b>0.1 - 82</b>	<b>0.06</b>
<b>Cr mg/kg</b>	<b>331</b>	<b>513</b>	<b>500</b>	<b>100 - 9600</b>	<b>100</b>
<b>Cu mg/kg</b>	<b>1031</b>	<b>3662</b>	<b>2200</b>	<b>200 - 7000</b>	<b>30</b>
Mn mg/kg	606	640	k. A.		600
Mo mg/kg	10	18	k. A.		2
Ni mg/kg	93	80	150	40 - 760	40
<b>Pb mg/kg</b>	<b>807</b>	<b>851</b>	<b>1600</b>	<b>600 - 5200</b>	<b>10</b>
S mg/kg	2671	6228	2900	2000 - 4000	700
Sb mg/kg	44	164	k. A.		
Sn mg/kg	94	245	570	200 - 1700	10
Sr mg/kg	319	334	k. A.		200
Ti mg/kg	3942	5529	k. A.		4000
<b>Zn mg/kg</b>	<b>2215</b>	<b>3535</b>	<b>4800</b>	<b>500 - 21000</b>	<b>50</b>

Die Bestimmung der Einzelelementkonzentrationen (außer C (TC-Analysator) und Na, Mg (ICP-AES)) erfolgte mittels TRFA<sup>61</sup> (Total-Reflexions-Röntgen-Fluoreszenz-Analyse) von Schlackeaufschlüssen. Mittels TRFA (vgl. Experimenteller Teil) können vor allem schwere Elemente simultan nachgewiesen werden. Zur Erfassung des Schwermetallgehaltes ist es

<sup>60</sup> W. L. Lindsay *Chemical Equilibria in Soils* 1979, J. Wiley & Sons New York

<sup>61</sup> R. Härtel, J. Vehlou, J. Schneider, *Spectrochimica Acta B* 1996, 51, 1647 – 1653



notwendig, die hohen Anteile silikatischer Verbindungen vollständig aufzuschließen. Der Aufschluß gelingt mit  $\text{HNO}_3$  und  $\text{HF}$  in einer Mikrowelle. Si kann nicht im Aufschluß bestimmt werden. Eine Si-Analyse ist durch Neutronenaktivierungsanalyse möglich, wurde aber im Rahmen dieser Arbeit nicht in Auftrag gegeben.

Bedingt durch die Aufschlußtechnik können nur kleine Probemengen (max. 200 mg) untersucht werden, weswegen die auch in den gut aufgemahlten Proben vorhandenen Inhomogenitäten stören können. Dieses Problem ist aus der Praxis bekannt.<sup>62</sup> Bei einer genauen Untersuchung der Schlacke konnte festgestellt werden, daß diese Inhomogenitäten vor allem durch kleine Körner gediegener Metalle (vor allem Cu, Fe) und Legierungen (vor allem Messing) verursacht werden, die sich nicht vernünftig aufmahlen lassen. Diese Inhomogenitäten wurden auch in zertifiziertem Schlacke-Referenzmaterial (PROMOCHEM, Wesel) beobachtet und sind praktisch nicht zu vermeiden. Die verbreitete Praxis, Proben mit stark erhöhten Werten eines Elementes als Ausreißer zu betrachten und die Analyse zu wiederholen ist sicher für die Einzelbestimmung richtig. Zur Abschätzung der Gesamtkonzentration eines Elementes wäre es aber nötig, eine ausreichend hohe Zahl von Analysen unter Berücksichtigung der Ausreißer zu mitteln. Auf eine solche, umfangreiche Untersuchung wurde verzichtet. Es soll aber darauf hingewiesen werden, daß die in der Tabelle angegebenen Werte speziell für Fe, Cu, Zn die tatsächlichen Gehalte eventuell leicht unterschätzen.

Toxische, organische Komponenten, wie Dioxine, Furane<sup>63, 64</sup> und PAK's<sup>65</sup> sind bereits in umfangreichen Untersuchungen charakterisiert worden. Dioxin- und Furanbestimmungen in Schlacken werden wegen des hohen öffentlichen Interesses von vielen Betreibern von Müllverbrennungsanlagen regelmäßig durchgeführt. Die Gehalte sind mit 0.6 bis 10 pg/g Toxizitätsequivalenten relativ gering, da die Hauptmenge der Dioxine und Furane bei der Verbrennung wirkungsvoll zerstört wird.<sup>66</sup> PAK's liegen in Größenordnungen von einigen ng/g (bis 100 ng/g) vor.<sup>67</sup> Höhere Werte sind unter ungünstigen Verbrennungsbedingungen möglich.<sup>68</sup>

<sup>62</sup> Hr. Härtel, ITC-TAB, Forschungszentrum Karlsruhe, persönliche Mitteilung

<sup>63</sup> K. Horch *VDI-Ber.* 1987, 13, 143 - 148

<sup>64</sup> P. Wunsch *Dissertation an der Fakultät für Landwirtschaft und Gartenbau der Technischen Universität München* 1995

<sup>65</sup> L. Morselli, S. Zappoli *Sci. Tot. Environ.* 1988, 73, 257 - 266

<sup>66</sup> B. Johnke „Dioxinmissionen und Minderungsmaßnahmen aus Abfallverbrennungsanlagen“, Vortrag UTECH Berlin, 1994

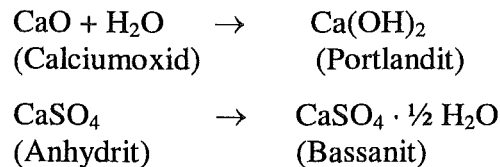
<sup>67</sup> T. Priester, R. Köster, S. H. Eberle *Müll Abfall* 1996, 6, 387 - 398

<sup>68</sup> J. Hartlén, T. Lundgren in: J. J. R. Goumans, H. A. van der Sloot, T. G. Aalbers (Hrsg.): *Waste Materials in Construction* 1991, Elsevier Science Publishers B. V., 406 - 409

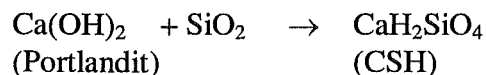
### 2.2.2 Phasenzusammensetzung und Schwermetallspeziation in Schlacken

Die Phasenzusammensetzung der Schlacken ist entscheidend für deren Auslaugverhalten und damit für die Schwermetallmobilität.<sup>69</sup> Die Multikomponentenmatrix Schlacke enthält eine Vielzahl verschiedener Phasen. Neben sogenannten Durchläufern wie Bruchglas, Keramiken und gediegenen Metallen/Legierungen bilden sich durch die thermische Behandlung eine Reihe neuer Phasen. Wichtige Vertreter dieser Gruppe sind amorphe Gläser, Silikate (Feldspäte, Gehlenit, Pyroxen, Melilithe) und Oxide anderer Metalle (CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> etc.). Metalle, die gediegen oder in Legierungen in den Verbrennungsraum eingetragen werden, unterliegen einer Hochtemperaturkorrosion, wodurch unter anderem Eisenoxide (Magnetit, Hämatit) gebildet werden. Im Naßentschlacker und während der Lagerung reagieren einige der gebildeten Phasen weiter. Neu entstehen dadurch z. B. Portlandit, Calcit, Bassanit, Eisenhydroxide (Goethit), Ettringite und verschiedene sogenannte C-S-H<sup>70</sup> und CASH-Phasen (C= CaO, A= Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, S= SiO<sub>2</sub>, H= OH, entsprechend der Nomenklatur in der Zementchemie). C-S-H- und CASH-Phasen sind röntgenographisch nur schwer nachzuweisen.<sup>69</sup> Die wichtigsten Reaktionen, die zu Phasenneubildungen führen, sind nachfolgend zusammengefaßt:

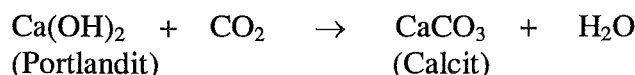
Hydrationsreaktionen, die bereits im Naßentschlacker beginnen:



Verfestigung durch Bildung sogenannter C-S-H- (Calcium-Silikat-Hydrat) und CASH- (Calcium-Aluminium-Silikat-Hydrat) Phasen z.B. (Summgleichung):



Carbonatisierungsreaktionen, die zu einer weiteren Verfestigung führen:



Zur Senkung der Alkalinität und zur Verfestigung der Schlacke tragen Calcit und C-S-H- bzw. CASH- Neubildung bei, was bedeutet, daß diese langsam ablaufenden Prozesse nach einigen Monaten noch nicht vollständig abgeschlossen sind (vgl. die analoge Härtung von Zement).

Schon im Naßentschlacker und bei der anschließenden Lagerung lösen sich teilweise leichtlösliche Chloride und Sulfate. Abwasser aus Naßentschlackern enthält im Mittel Chlorid und Sulfat in Konzentrationen von je 1 g/l.<sup>71</sup>

Andere Phasen binden Schwermetalle und verringern deren Mobilität,<sup>72</sup> bzw. tragen zur Verfestigung und Stabilität bei, so daß die Auslaugbeständigkeit der Schlacken stark zunimmt.<sup>73</sup>

<sup>69</sup> U. Förstner, G. Hirschmann Langfristiges Deponieverhalten von Müllverbrennungsschlacken 1997, Technische Universität Hamburg-Harburg, Projektbericht zu UBA-Projekt 1460799A

<sup>70</sup> Die Notation mit Bindestrichen weist darauf hin, daß keine stöchiometrischen Verhältnisse vorliegen.

<sup>71</sup> D. O. Reimann, *Müll Abfall* 1994, Beiheft 31, 96 - 101

<sup>72</sup> J. Vehlou, G. Pfrang-Stotz, J. Schneider Reststoffe-Charakterisierung, Behandlung, Verwertung in: Symposium 25 Jahre LIT 5 Jahre TAMARA 1992, *KFK-Bericht* Karlsruhe, 124 - 128

Mechanismen der Immobilisierung schließen dabei oberflächliche Adsorptionen, Einbau in Kristallgitter (z. B. Cr in Eisenoxide) und Ausfällungsreaktionen an Grenzflächen ein. Diese Prozesse werden im Folgenden vereinfachend als Sorption bezeichnet.

Als Schwermetalle immobilisierende Phasen kommen hauptsächlich Magnetit (für Cr, Cu, Ni, Pb, Zn), Glas (für Cu, Pb, Zn),<sup>74</sup> Pyroxen (für Cr, Zn) und Melilith (für Zn) in Frage. Ein wesentlicher Teil aller Schwermetalle ist in Form gediegener Metalle/Legierungen gebunden. Vermutlich liegen aber insgesamt nur ca. 50 % des gesamten Schwermetallinventars in den eben erwähnten Phasen vor.<sup>69</sup> Die Bindungsformen des Restes sind unbekannt. In Frage kommen schlecht charakterisierbare Aschen und Salze, die aufgrund ihrer feinen Verteilung nicht detektiert werden können.

Tabelle 4: Ergebnis einer pulverdiffraktometrischen Untersuchung von A.

	Mineralphase	*
1	Quarz SiO <sub>2</sub>	++
2	Calcit CaCO <sub>3</sub>	+
3	Anhydrit CaSO <sub>4</sub>	+
4	Portlandit Ca(OH) <sub>2</sub>	+
5	Kalifeldspat	+
6	Plagioklas	+
7	Gehlenit Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> SiO <sub>7</sub>	+
8	Hämatit Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	+
9	Magnetit Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	+

\* ++ = hoher Anteil  
+ = vorhanden

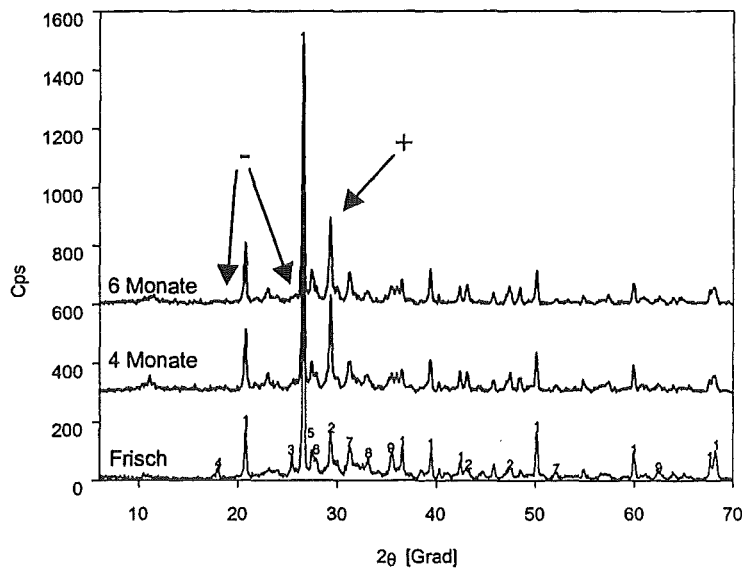


Abbildung 12: Pulver-Röntgendiffraktogramm der Probe A/F nach 4 und 6 Monaten Lagerdauer. Gut erkennbar ist das Ansteigen der Calcit- (2) und das Verschwinden der Portlandit- (4) und Anhydritreflexe (3). Die Auswertung der Reflexe erfolgte durch Vergleich mit einer JCPDS-Datenbank. Die Zuordnung der gekennzeichneten Reflexe zu einzelnen Phasen richtet sich nach der Tabelle 5.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden pulverdiffraktometrische Untersuchungen an Schlackeproben durchgeführt. Die damit qualitativ nachzuweisenden Phasen entsprechen denen, die auch in anderen Schlacken gefunden wurden. Erwartungsgemäß tritt das im Naßentschlacker gebildete Portlandit und der wasserfreie Anhydrit auf. Die Hydratisierung von Anhydrit zu Bassanit (CaSO<sub>4</sub> · ½ H<sub>2</sub>O) verläuft langsam und kann wegen der geringen Intensität der Bassanit-Reflexe nur durch die Abnahme der Anhydrit-Reflexe verfolgt werden.<sup>69</sup>

Als mögliche Sorbentien für Schwermetalle wie Cu und Cr wurden Hämatit, Magnetit sowie die Silikate Gehlenit und Plagioklas identifiziert.

Die Löslichkeit von Cr hängt stark von dessen Oxidationsstufe ab. In Schlackeeluatun findet sich überwiegend leichtlösliches Cr(VI).<sup>75</sup> Cr(III), das als amphoterer Hydroxid im stark Ba-

<sup>73</sup> D. H. Stämpfli, H. Belevi, R. Fontanive, P. Baccini „Reactions of Bottom Ash from Municipal Solid Waste Incinerators and Construction Waste Samples with Water“ 1990, EAWAG/AWS Projekt 3335, Dubendorf Schweiz

<sup>74</sup> C. S. Kirby, J. D. Rimstidt *Environ. Sci. Technol.* 1993, 27, 652 - 660

<sup>75</sup> M. Kersten, C. Moor, C. A. Johnson *Müll Abfall* 1995, 11, 748 - 758

sischen löslich ist, dürfte an sorbierende Glas- und Eisenoxidphasen gebunden sein.<sup>76</sup> Pb ist bei pH-Werten > 11.5 aufgrund seines amphoteren Charakters ( $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$ ) merklich löslich. Die in Eluaten gefundenen tatsächlichen Pb-Konzentrationen liegen aber ca. 3 Größenordnungen unter den zu erwartenden Werten und lassen sich ebenfalls nur durch die Annahme sorbierender Phasen erklären. Analoges gilt für die Elemente Ni und Zn.<sup>75</sup> Diese kommen häufig als Legierungsbestandteile (Stähle bzw. Messing) vor und können durch Hochtemperaturkorrosion in lösliche Oxide überführt werden.

Eine genaue Charakterisierung der Bindungsformen von Schwermetallen ist schon für ein einziges Element sehr aufwendig und schwierig durchzuführen. Kupfer neigt besonders stark zur Komplexbildung mit organischen Säuren, weswegen im Zusammenhang mit dieser Arbeit der Versuch unternommen wurde, die Bindungsverhältnisse für Kupfer mit naßchemischen und oberflächenanalytischen Methoden zu spezifizieren.<sup>77</sup> Dabei zeigte sich, daß Kupfer in einer ganzen Reihe sehr unterschiedlich löslicher Verbindungen in Schlacke vorliegt.<sup>78</sup> Besonders bemerkenswert ist das Auftreten der leichtlöslichen Verwitterungsprodukte Malachit und Azurit neben dem schwerlöslichen Tenorit (vgl. Kapitel 2.4), die schon in frischer Schlacke nachzuweisen sind.<sup>79</sup> Dies wird auf beschleunigte Verwitterung im stark alkalischen Milieu des Naßentschlackers zurückgeführt.

Die Mobilität von Kupfer bei pH 11.5 wird also möglicherweise durch Verwitterungsreaktionen im alkalischen Milieu der Schlacke wesentlich erhöht.

Tabelle 5: Nachweis von Cu-Phasen in Schlacken aus der Hausmüllverbrennung mit verschiedenen naßchemischen und oberflächenanalytischen Methoden (XRD = Röntgendiffraktometrie, XMPA = Röntgen-Mikrosonden-Analyse, XPS = Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie)<sup>77</sup>

Cu-Phase	Lichtmikroskopie	XRD	XMPA	XPS	Seq. Extraktion	Löslichkeit ( $\mu\text{mol/l}$ ) <sup>a)</sup>
$\text{Cu}^0$	+			⊗	⊗	--
Cu-Legierung			+		⊗	--
CuO		+		⊗	≈	0.2
$\text{Cu}_2\text{O}$		+		⊗	≈	(0.2) <sup>b)</sup>
<i>Verwitterungsprodukte:</i>						
Malachit ( $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ )		⊗		⊗		$1 \cdot 10^3$
Azurit ( $2 \text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ )		⊗	≈	⊗		$1 \cdot 10^5$
Cu in leichten Phasen (Silikate)		- ≈ Dichtentrennung -				?

+ = sicher      ⊗ = sehr wahrscheinlich      ≈ = wahrscheinlich

<sup>a)</sup> abgeschätzt durch Berechnung mit EQ3NR bei pH 11.5 (vgl. Kapitel 2.5)

<sup>b)</sup> Cuprit ist sehr unlöslich. In Gegenwart von Sauerstoff sollte seine Löslichkeit jedoch durch die Löslichkeit von Tenorit bestimmt sein.

<sup>76</sup> Anonymus „Analysis, Distribution and Interactions of Chromium in the Aquatic Environment“ 1981, US Department of Commerce, NTIS

<sup>77</sup> M. Amme *Diplomarbeit an der Fakultät für Chemie der Universität Karlsruhe* 1997

<sup>78</sup> A. Augsburg *Diplomarbeit an der Fakultät für Chemie der Universität Karlsruhe* 1996

<sup>79</sup> A. Augsburg, R. Köster, M. Amme, S. H. Eberle *Müll Abfall* 1997, 3, 144 - 153

### 2.2.3 Redoxpotential in Schlacke

Die Löslichkeit vieler Metallverbindungen (z. B. Cr) hängt stark von deren Metall-Oxidationsstufe ab. Die Kenntnis des Redoxmilieus in Schlackeeluat kann daher wichtige Hinweise auf die Mobilität von Schwermetallen liefern.

In der wässrigen Phase von Schlackeeluat lässt sich mit Redoxelektroden ein sogenannter  $E_h$ -Wert<sup>80</sup> bestimmen. Dieser  $E_h$ -Wert entspricht im Gleichgewicht dem Potential einer Lösung mit einer bestimmten Konzentration einer Spezies in oxidiert oder reduzierter Form. In Gegenwart mehrerer Redoxpaare, wie dies in Schlacken der Fall ist, wird ein gemischtes Potential verschiedener Redoxreaktionen gemessen:

$$E_h = E_h^0 + \frac{2.303RT}{F} \log \left( \prod_i a_i^{v_i} \right) \quad (\text{Nernst'sche Gleichung})$$

Speziell in Gegenwart von  $O_2$  wird das gemessene Potential stark von kinetischen Effekten geprägt. Quantitative Aussagen sind in solchen Fällen nicht möglich. Selbst in Abwesenheit von  $O_2$  kann es mehrere Wochen dauern, bis sich ein stabiles Redoxpotential an einer Elektrode messen lässt. Es kann ebenfalls nicht davon ausgegangen werden, daß alle Redoxprozesse in einem System miteinander im Gleichgewicht stehen. Der gemessene  $E_h$ -Wert kann also nur als Indikator dafür angesehen werden, ob eher oxidierende oder reduzierende Verhältnisse vorliegen. Auf keinen Fall können Rückschlüsse auf die Konzentrationsverhältnisse einzelner Spezies gezogen werden.<sup>81</sup>

Al(III)	- 2.31	Al
Zn(II)	- 1.28	Zn
Cr(VI)	- 1.02	Cr
Fe(III)	- 0.75	Fe
Pb(II)	- 0.54	Pb
Cu(II)	+ 0.34	Cu
O(II)	+ 0.52	O

Abbildung 13: Oxidationspotentiale einiger in Schlacke vorkommender Elemente. Darstellung Latimer-Schreibweise in mV; Potentiale in alkalischer Lösung (ca. pH 12).  
Nach: D. F. Shriver, P. W. Atkins, C. H. Langford *Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, 1990

Der  $E_h$ -Wert im wässrigen Überstand von Schlackeeluat liegt unter Luftausschluß bei ca. -200 mV (gegen NHE, Messung mit einer Redoxelektrode Fa. METTLER, Pt805-S7). Wird in Gegenwart von Luft gemessen, stellen sich übliche Potentiale für  $O_2$ -haltige Lösungen von ca. +200 mV (NHE) ein. Das reduzierende Milieu unter Inertgasbedingungen wird vorwiegend durch Korrosion von Aluminium verursacht, das in geringen Mengen elementar in Schlacke enthalten ist und bei pH-Werten > 11 nicht passiviert wird (Bildung von Aluminaten).<sup>82</sup>

Die theoretische „Reduktionskapazität“ von Schlacke unter Inertgasbedingungen hängt nicht nur von der Menge des vorhandenen elementaren Aluminiums ab, sondern natürlich auch von der Stärke und Art des Oxidationspartners, da andere Metalle wie Eisen ebenfalls potentielle Reduktionsmittel darstellen. Eine Angabe einer „Gesamtkapazität“ ist daher nicht sinnvoll.

Geht man davon aus, daß während eines Elutionsversuchs anaerobe Bedingungen herrschen, sollten Metalle, die ein stärker negatives Potential für die Korrosion in wässrigen Systemen besitzen als Aluminium nicht mobilisiert werden.

<sup>80</sup> Das  $h$  in  $E_h$  zeigt an, daß die Werte in V gegen eine Normalwasserstoffelektrode (NHE) angegeben werden.

<sup>81</sup> W. Stumm, J. J. Morgan *Aquatic Chemistry* 1996, 3rd. Edition, Environmental Science and Technology, Wiley-Interscience Publication, 491 - 495

<sup>82</sup> N. Hoogen *Diplomarbeit an der Universität Regensburg* 1997

In diese Gruppe fallen praktisch alle relevanten Schwermetalle, so daß unter striktem Ausschluß von Sauerstoff keine Schwermetallmobilisierung möglich sein sollte.

Unter realen Bedingungen ist jedoch weder davon auszugehen, daß anaerobe Bedingungen herrschen noch daß zwischen verschiedenen Bereichen in Schlacken ein vollständiger Stoffaustausch stattfindet (in realen Schlackesickerwässern liegen über 99 % des ausgewaschenen Chroms als Cr(VI) vor).<sup>83</sup> Eine Limitierung der Schwermetallmobilisierung durch das Redoxpotential ist zwar theoretisch möglich, kann aber nicht vorhergesagt werden.

---

<sup>83</sup> M. Kersten, C. Moor, C. A. Johnson *Müll Abfall* 1995, 11, 748 - 758

## 2.2.4 pH-Wert, Alkalinität und Puffervermögen

### 2.2.4.1 Allgemeines zur Bestimmung des pH-Wertes und der Alkalinität

Analog zur Definition in der Bodenkunde ist mit dem Begriff „Schlacke pH-Wert“ der pH-Wert des Porenwassers, das sich zwischen Schlackekörnern bildet, gemeint.<sup>84</sup> Der Begriff „Alkalinität“ bezeichnet die Summe der vorhandenen Basen, die bei der Titration einer Suspension mit Säure bis zu einem Referenz-pH neutralisiert werden.<sup>85</sup> Dabei wird die Alkalinität im Zusammenhang mit Schlacken als die Zahl an Protonen (in mol/kg) definiert, die nötig ist, um in einer Schlackesuspension (1:10 fest:flüssig) einen pH von 7.5 einzustellen. Calciumcarbonat wird also vollständig, Bicarbonat jedoch nicht erfaßt.

Der pH-Wert von Schlackeeluaten liegt in der Regel zwischen 10.5 und 11.5. In diesem pH-Wert-Bereich haben viele Schwermetalloxide ein Löslichkeitsminimum. Pb(II), Cu(II) und Cr(III) bilden erst bei pH > 11.5 amphotere Hydroxokomplexe. Cr wird allerdings in Schlackeeluaten überwiegend als Cr(VI) gefunden, das im Alkalischen gut löslich ist.<sup>86</sup> Außer durch die Bildung schwerlöslicher Hydroxide wird die Mobilität von Kationen bei hohen pH-Werten durch Sorption an ionenaustauscherähnliche Phasen limitiert (z. B. Silikate und Eisenhydroxide).<sup>87</sup> Infolgedessen erhöht sich die Mobilität von Schwermetallen bei sinkenden pH-Werten stark. Eine genaue Kenntnis des Inventars an alkalischen Komponenten und somit des Pufferpotentials ist für die Beurteilung der Auslaugbeständigkeit von Schlacken entscheidend.

Als stark basische Komponenten in Schlacken kommen vor allem CaO bzw. Ca(OH)<sub>2</sub> in Frage. Aus der Wasserlöslichkeit von Ca(OH)<sub>2</sub> bei 25 °C läßt sich für eine gesättigte Lösung ein pH-Wert von 12.35 berechnen, was nur leicht über den tatsächlichen pH-Werten in Eluaten frischer Schlacken liegt.<sup>88</sup> Weitere stark basische Komponenten in Schlacken sind Wassergläser (Metasilikate), die bei Temperaturen < 800 °C schmelzen und aus dem Verbrennungsofen als amorphe, glasartige Phasen ausgetragen werden können.

Daneben enthält das Multikomponenten-Gemisch auch Ferrate und Aluminate in großen Mengen. Schlacke zeigt daher bei einer Säure-Base-Titration in mehreren pH-Bereichen ausgeprägtes Puffervermögen. Wegen langsam ablaufender Hydrolysereaktionen sind zum Einstellen eines pH-Gleichgewichts Wartezeiten bis zu 24 h nötig.<sup>89</sup>

Zur Bestimmung der Alkalinität und des Pufferverhaltens von Schlacke eignet sich die langsame, stufenweise Titration von Schlackesuspensionen. Dabei kann, im Gegensatz zu sogenannten pH-Stat-Versuchen, neben den Alkalinitätskennzahlen ANC<sub>7.5</sub> und ANC<sub>4</sub> auch der Verlauf der Titration erfaßt werden. Dadurch sind genaue Aussagen zur Lage von Pufferbereichen möglich.

<sup>84</sup> P. Schachtschabel, H.-P. Blume, G. Brümmer, K.-H. Hartge, U. Schwertmann *Lehrbuch der Bodenkunde* 1992, Ferdinand Enke Verlag Stuttgart, 113ff

<sup>85</sup> C. A. Johnson, *Müll Abfall* 1994, 31, 92 - 95

<sup>86</sup> W. Stumm, J. J. Morgan *Aquatic Chemistry* 1996, 3. Ausgabe, Wiley & Sons Chichester

<sup>87</sup> M. Kersten, C. Moor, C. A. Johnson *Müll Abfall* 1995, 11, 748 - 758

<sup>88</sup> D. Spuziak-Salzenberg, J. Ferber *Abfallwirtschaftsjournal* 1994, 6, 46 - 48

<sup>89</sup> C. A. Johnson, S. Brandenberger, P. Baccini, *Environ. Sci. Technol.* 1995, 29, 142 - 147

#### 2.2.4.2 Titration von Schlackesuspensionen und ANC-Werte

Bei der langsamen, stufenweisen Titration können der pH-Wert-Verlauf und Pufferzonen gut verfolgt und Erkenntnisse über die dabei ablaufenden Vorgänge gewonnen werden.<sup>85</sup>

In der Praxis wird eine Suspension von Schlacke in Wasser (ca. 1:50) mit 1 M Säure stufenweise titriert. Diese Methode ist trotz praktischer Schwierigkeiten bei der Durchführung weit verbreitet. Die Größen ANC<sub>7.5</sub> bzw. ANC<sub>4</sub> werden in der Regel so bestimmt (Acid Neutralizing Capacity pH 7.5 bzw. pH 4 = Verbrauch an Mol H<sup>+</sup> bei einer Titration bis zum angegebenen pH-Wert. Der ANC<sub>7.5</sub> entspricht der Alkalinität von Schlacke).

Problematisch ist dabei die bereits erwähnte, sehr langsame Einstellung eines konstanten pH-Wertes. Die Titration wird erheblich verzögert, weil pro Messung bis zu 20 Einzeldosierungen erforderlich sind, um Umschlagspunkte und Kurvenverlauf im Bereich von pH 12 bis mindestens pH 4 deutlich zu erfassen. Bei so langen Titrationszeiten treten praktische Probleme auf:

- Zur Vermeidung von Carbonatisierungsreaktionen in den stark alkalischen Suspensionen muß in CO<sub>2</sub>-freier Atmosphäre titriert werden. Dies erfordert Apparaturen, die bis zu einem Monat dicht gehalten werden können.
- Der hohe Silikat- und Gesteinsanteil in den Schlacken macht Schlackesuspensionen sehr abrasiv. Vor allem pH-Elektroden mit Glasmembranen/Diaphragmen werden dadurch beeinträchtigt und bedürfen der regelmäßigen Kalibration. Durch diskontinuierliche pH-Messungen (oder Kalibration) besteht die Gefahr, anhaftendes Material auszutragen oder Waschwasser einzubringen.

Außer von den gewählten Wartezeiten ist der Kurvenverlauf und Endpunkt einer stufenweisen Titration abhängig vom Grad der Aufmahlung, da dadurch die Geschwindigkeit der Hydrolyse (schnellerer Stofftransport, höhere spezifische Oberfläche) beeinflusst wird. Die Aufnahme von Titrationskurven und die Bestimmung von ANC-Werten sind daher operationelle Größen, die nur unter dem Vorbehalt gleicher Wartezeiten und Aufmahlgrade (Temperaturkonstanz etc. vorausgesetzt) vergleichbar sind.

Ein Vergleich mit tatsächlich vorliegenden Verhältnissen in einer inhomogenen Schlackeablagerung ist gerade aufgrund der stark unterschiedlichen Korngrößen sehr schwierig. Reaktionen wie z. B. die Carbonatisierung an Luft, die den pH-Wert von Schlacken senken, wirken sich vorrangig an den Rändern größerer Schlackekörner stark aus. Durch das Aufmahlen werden alle Bereiche eines Kornes für die Titration zugänglich und es wird eine mittlere Alkalinität gemessen. Im Rahmen dieser Untersuchung wiesen alle Proben den gleichen Aufmahlgrad auf, um vergleichende Messungen zu ermöglichen.

Es wurden verschiedene Ansätze überprüft, um die geeignetste Methode zur Titration solcher Suspensionen zu bestimmen:

- Automatische Titration mit einem Dosimaten unter Stickstoffatmosphäre mit Einstellzeiten von 4 min bis zu 60 min
- Diskontinuierliche Titration in einer Inertgasbox mit 24-stündiger Einstellzeit

Bei den automatischen Titrationsverfahren, die wegen der exakt gleichen Bedingungen wie Rührgeschwindigkeit, Art der Dosierung etc. gut vergleichbar sind, wurden Wartezeiten von 4 min, 15 min und 60 min gewählt. Die diskontinuierlichen Titrationsverfahren wurden wegen der Probleme, CO<sub>2</sub>-Ausschluß zu gewährleisten, in einer Inertgasbox durchgeführt. Es mußten andere Rührer etc. verwendet werden und die Dosierung erfolgte mit einer Eppendorf-Pipette, so daß diese Titration schlecht mit dem automatischen Titrationsverfahren vergleichbar ist.



Tabelle 6: ANC-Werte von A mit unterschiedlichen Einstellzeiten (Titration mit 24 h diskontinuierlich in Inertgasbox).

Einstellzeit	ANC <sub>7,5</sub>	ANC <sub>4</sub>
4 min	0.88	2.92
15 min	1.12	3.32
60 min	1.37	3.80
24 h	2.0	5.3

Als praktikabler Kompromiß wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Einstellzeit von 60 min gewählt. Wartezeiten von 60 min ermöglichen eine reproduzierbare automatische Titration und nähern sich an den wahrscheinlich realistischen Verlauf der 24-stündigen Titrationsen gut an. Vergleichende Untersuchungen können so gut vorgenommen werden und Rückschlüsse auf tatsächlich vorhandene Pufferbereiche etc. sind möglich.

### 2.2.4.3 Titration der Schlacken

Ein Vergleich der Schlacken zeigt deutlich den Einfluß der Probenahme auf die Alkalinität frischer Schlacke. Während die Probe A nicht sofort von anhaftendem Tropfwasser befreit wurde, wurde bei Probe B das sich absetzende Tropfwasser abgegossen, so daß diese Probe sehr trocken zur weiteren Aufarbeitung (Siebung, Trocknung bei 105 °C) gelangte (vgl. Kapitel 2.1). Offensichtlich wurde Probe A bereits innerhalb von 48 h durch CO<sub>2</sub> aus der Luft carbonatisiert, während die sehr viel trockenere Probe B kaum carbonatisiert wurde. Die vollständige Carbonatisierung der Probe B erfolgte aber dann während der ersten Phase der Lagerung, wie ein Vergleich mit einer ebenfalls kurz gelagerten Probe A zeigt.

Tabelle 7: Überblick über Anfangs-pH und ANC-Werte der untersuchten Schlacken in frischem Zustand und nach 3- bzw. 4-monatiger Lagerung (ermittelt durch Titration bei 60 min Wartezeit).

	A/F	B/F	A/4	B/3
Anfangs-pH	11.03	11.39	11.05	11.11
ANC <sub>7,5</sub>	1.37	0.80	0.78	1.11
ANC <sub>4</sub>	3.80	1.97	3.20	3.62

Vor allem der ANC<sub>4</sub>-Wert der Schlacke B/F lag deutlich unter dem Wert der Schlacke A/F. Bei Betrachtung der Titrationsverläufe in Abbildung 14 fällt auf, daß ein Pufferbereich bei pH 6 in frischer Schlacke B nicht vorhanden war, sich aber nach kurzer Lagerung bildete.

### 2.2.4.4 Diskussion der Alkalinitätsbestimmungen

Der Titrationsverlauf bei der Titration einer Schlackesuspension läßt sich mit Einschränkungen mit realen Vorgängen bei der Lagerung von Schlacke vergleichen. Eine sehr ausführliche Diskussion und Untersuchung der Vorgänge bei der Titration von Schlacken findet sich in den Arbeiten von Johnson et al.<sup>85,89</sup> und Kida et al.<sup>90</sup>

Danach werden im Bereich von pH 12 bis ca. pH 10 vor allem relativ stark basisches Calciumhydroxid und Calciumsilikate bzw. Wassergläser (Alkalisilikate) titriert. Ab pH 10 bis ca. pH 8.2 wird überwiegend Calciumcarbonat neutralisiert. Unter pH 7 werden zunehmend Calciumhydrogencarbonat und weniger alkalische Calciumsilikate und Aluminiumsilikate erfaßt, was bei ca. pH 6 zu einem ausgeprägten Pufferbereich führt. Unter pH 4 beginnt der Bereich, in dem zusätzlich Aluminium- und Eisenhydroxide anfangen zu puffern. Dies hat zur Folge, daß durch den relativ großen Vorrat an Silikaten und Aluminaten der pH nur noch durch Zugabe großer Säuremengen langsam gesenkt werden kann. Während die Titration von Calciumhydroxiden und -carbonaten mit kurzen Einstellzeiten möglich ist, wird die langsame Ein-

<sup>90</sup> A. Kida, Y. Noma, T. Imada *Waste Managem.* 1997, 16, 527 - 536

stellung eines konstanten pH-Wertes vor allem durch langsame Hydrolyseprozesse von Silikaten und Aluminaten bedingt.

Der Unterschied der frischen Schlacke **B** gegenüber den gelagerten Proben ist zum Teil auf die erst während der Lagerung einsetzende Carbonatisierung stark alkalischer Verbindungen zurückzuführen. Das Verschwinden der Pufferzone bei pH 10 während der Lagerung geht zurück auf die Bildung von C-S-H-Phasen (Verbrauch von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ )<sup>91</sup> und die Carbonatisierung von löslichem  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  bzw. stark alkalischen, löslichen Silikaten. Vor allem die Zunahme des  $\text{ANC}_4$ -Wertes um ca.  $1.5 \text{ mol H}^+/\text{kg}$  kann aber nicht alleine durch Carbonatisierung der stark basischen Anteile erklärt werden, da dies theoretisch auf den gesamten Säureverbrauch bis pH 4 keinen Einfluß haben kann. Es ist zu vermuten, daß die geringere Gesamtkapazität der Schlacke **B** auf kinetische Effekte bei der Titration zurückgeht. Es ist bekannt, daß sich bei sogenannten Schlackegläsern (typische Bestandteile:  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ) silikatische, calciumarme Filme an der Oberfläche von Schlackekörnern bilden, wenn diese in

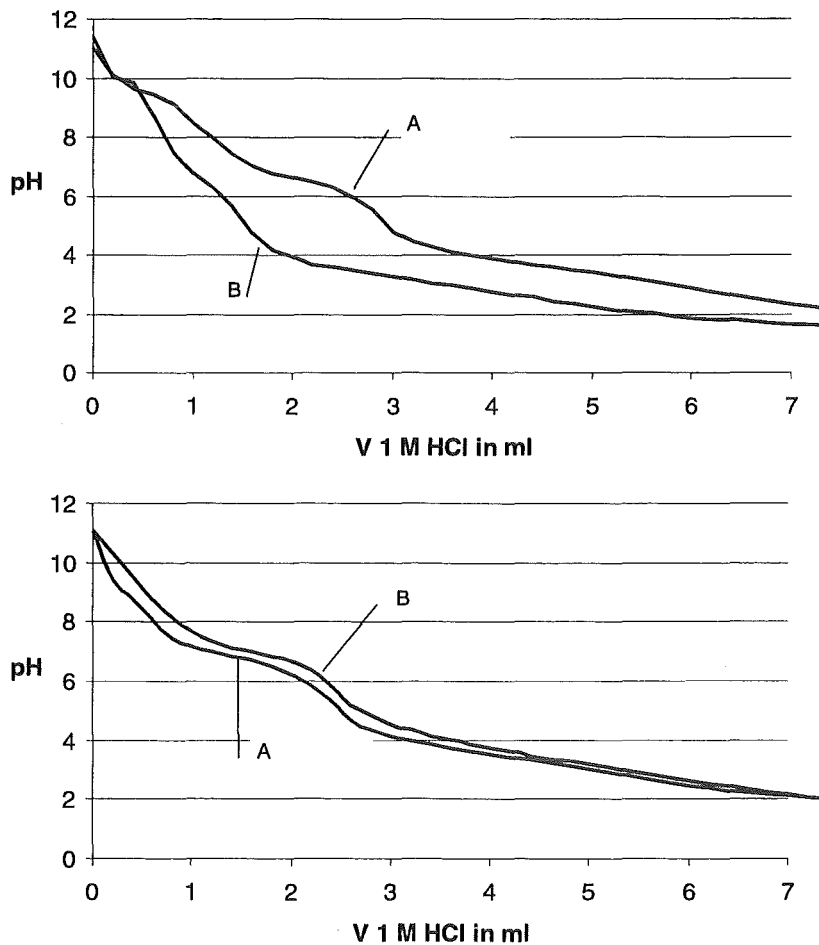


Abbildung 14: Vergleich der Titrationsverläufe A/F und B/F (oben) und nach kurzer Lagerung in einem Lysimeter (unten). B/F wurde aufgrund der „trockenen“ Probenahme nicht ausreichend aktiviert, während bei der „feucht“ gezogenen Probe A/F die Aktivierung während der ca. 2-tägigen Lagerung in alkalischem Tropfwasser erfolgte.

<sup>91</sup> C. A. Johnson „Chemische Eigenschaften und Langzeitverhalten der Müllschlacke“ in: P. Baccini et al: *Deposition fester Rückstände aus der Abfallwirtschaft - Endlager Qualität am Beispiel Müllschlacke* 1994, Tagungsunterlagen, vdf Hochschulverlag der ETH Zürich

Kontakt mit Wasser kommen und den Stoffaustausch mit dem Korninneren verhindern (Passivierung). Zur Aktivierung solcher Schlackegläser wird deshalb in der Zementindustrie häufig Portlandit zugesetzt, um die Bildung passiver Schichten zu verhindern.<sup>92</sup> Bei der länger in alkalischem Wasser ruhenden Schlacke **A** erfolgte diese Aktivierung bereits vor der Trocknung, während die Schlacke **B** erst während der Lagerung aktiviert wurde. Die hochalkalischen Bestandteile der Schlacke **B** waren bei der Titration daher nicht zugänglich.

#### 2.2.4.5 Auswirkungen auf die Schwermetallmobilisierung

Die Titrationsergebnisse der frischen Schlacken zeigten, daß die pH-Werte von Suspensionen frischer Schlacken bei ca. 11 liegen. Bei diesem pH-Wert befinden sich die meisten Schwermetalle in einem Löslichkeitsminimum, und es ist nicht mit der Freisetzung signifikanter Mengen Schwermetalle zu rechnen.<sup>93</sup> Durch die relativ hohe Alkalinität von ca. 1 mol H<sup>+</sup>/kg ist ein gewisses Pufferpotential für eventuelle Säureinträge durch sauren Regen etc. vorhanden, da mit einer verstärkten Freisetzung von z. B. Kupfer aufgrund der stabilen Cu-Phasen im Alkalischen (vgl. Abbildung 15) erst ab einem pH von 8 zu rechnen ist.<sup>87</sup>

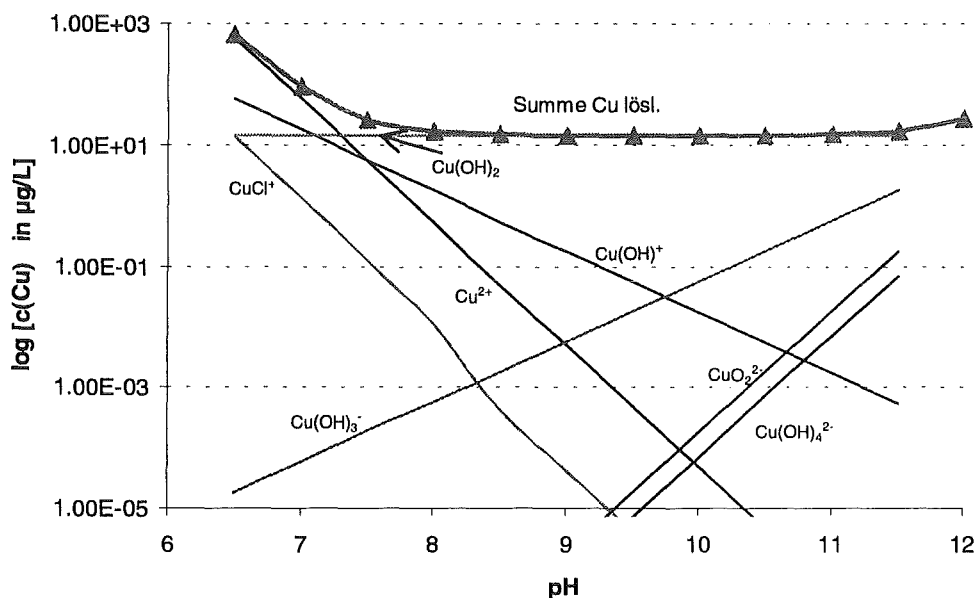


Abbildung 15: Berechnung der Cu-Löslichkeit in Abhängigkeit des pH-Wertes. Eine signifikante Zunahme der Löslichkeit setzt im Pufferbereich von CaCO<sub>3</sub> (ca. pH 8 - 10) nicht ein. Die Gesamtlöslichkeit wird in erster Linie bestimmt durch die Löslichkeit von Tenorit (CuO). (Berechnung mit EQ3NR, 0,2 g/l SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Al<sup>3+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Ladungsausgleich mit Cl<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>, vgl. dazu Kapitel 2.5).

Für eine Diskussion der Veränderung der Alkalinität während der Lagerung von Schlacken an Luft wird auf Kapitel 2.4 verwiesen.

<sup>92</sup> H. F. N. Taylor, *Cement Chemistry* 1990, Academic Press London New York, 97

<sup>93</sup> A. Esser, H.-J. Schwefer *Müll Abfall* 1994, Beiheft 31, 215 - 219

## 2.2.5 Einfluß organischer Komponenten auf die Schwermetallmobilisierung

### 2.2.5.1 Einführung in die Problematik

Die Mobilität von Schwermetallen in einer Multikomponentenmatrix wie Schlacke wird in Abwesenheit organischer Bestandteile alleine durch die vorliegenden anorganischen Phasen und deren Stabilität, Löslichkeit und Sorptionseigenschaften bestimmt. Die Stabilität und die Eigenschaften dieser Phasen sind abhängig von äußeren Einflüssen wie pH-Wert, Temperatur, Sauerstoffpartialdruck und Feuchtegehalt.

Organische Anteile können die Schwermetallmobilität beeinflussen,<sup>94</sup> indem sie nach biotischem oder abiotischem Abbau zur Senkung des pH-Wertes beitragen oder als Ligand lösliche Schwermetallkomplexe bilden und so als Löslichkeitsvermittler<sup>95</sup> wirken.

Ein Einfluß auf die Temperatur, den Sauerstoffpartialdruck und den Feuchtegehalt ist nur bei hohen Anteilen (> 10 %) organischer Anteile durch mikrobiellen Abbau gegeben. Wegen der geringen Gesamtkohlenstoffgehalte von < 3 % in Hausmüllverbrennungsschlacken wird dies hier nicht diskutiert.

In der Vergangenheit wurden Hinweise auf mikrobielle Aktivität in Schlacke gefunden,<sup>96,97</sup> so daß davon auszugehen ist, daß nicht nur bereits bei der Verbrennung entstandene Komponenten in Schlacke vorliegen, sondern auch laufend neue Verbindungen gebildet werden.

### 2.2.5.2 Einfluß auf die Alkalinität

Sowohl abiotische Oxidation als auch mikrobieller Abbau kohlenstoffhaltiger Verbindungen führt zur Bildung von CO<sub>2</sub> oder dessen Vorstufen, organischen, polaren Carbonsäuren.

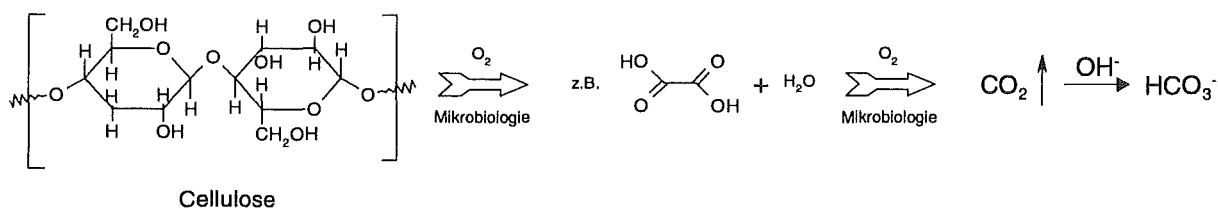


Abbildung 16: Vor allem kurzkettenige Mono- und Dicarbonsäuren entstehen durch anaerobe mikrobielle Oxidation von Cellulose. Neben biotischen Oxidationen können in den schwermetallhaltigen, stark alkalischen Schlacken auch abiotische Oxidationen nicht ausgeschlossen werden.

Das Potential für die Bildung von Säure in Schlacken durch Oxidation von C liegt in einer relevanten Größenordnung, wenn man die Alkalinität von Schlacke zu Grunde legt. So können bei einem Gehalt von z. B. 12 g C pro kg Schlacke (typische Werte liegen zwischen 10 und 20 g pro kg Schlacke) durch Oxidation der Hälfte des Kohlenstoffs 1 mol H<sup>+</sup>/kg in die Schlacken eingetragen werden. Aus den Titrationskurven von Schlacken ist leicht zu erkennen, daß durch Abbau des Restkohlenstoffes der pH-Wert von Schlacke weit unter 10 sinken könnte.

<sup>94</sup> E. J. M. Temminghoff, F. E. A. T. M. van der Zee, F. A. M. de Haan *Environ. Sci. Technol.* **1997**, *31*, 1109 - 1115

<sup>95</sup> M. A. Ali, D. A. Dzombak *Geochim. Cosmochim. Acta* **1996**, *60*, 291 - 304

<sup>96</sup> H. Belevi, M. Langmeier, H. Moench „Influence of organic carbon on the long-term behaviour of bottom ash monofills“ **1993**, Proceedings of the 4<sup>th</sup> International Landfill Symposium, S. Marghrita di Pula, Italy

<sup>97</sup> K. Fichtel, W. Beck, J. Giglberger „Auslaugverhalten von Rückständen aus Abfallverbrennungsanlagen“ *Schriftenreihe Bayerisches Landesamt für Umweltschutz* **1982**, *55*, R. Oldenburg Verlag München

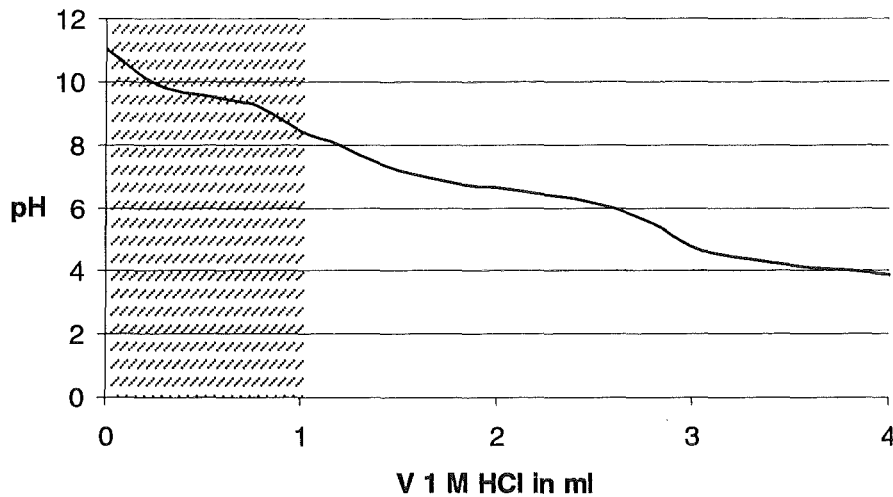


Abbildung 17: Titrationskurve von A/F. Schraffiert ist die Menge an Säureäquivalenten (in ml 1M HCl), die durch Oxidation von 50 % des Restkohlenstoffes in die Schlacke eingetragen werden kann. Der pH-Wert könnte bei einer solchen Betrachtung dadurch auf Werte weit unter pH 10 fallen.

### 2.2.5.3 Erhöhung der Löslichkeit durch Komplexbildung

Neben der Gefahr, durch Bildung saurer Komponenten den pH-Wert abzusenken und so unlösliche Schwermetallhydroxide aufzulösen, können Schwermetalle durch organische Substanzen komplexiert und in wasserlösliche Verbindungen überführt werden.

Tabelle 8: Beispiele für Stabilitätskonstanten organischer Cu-Komplexe. Cit = Citrat, Ox = Oxalat, Tart = Tartarat. Nach: R. M. Smith, A. E. Martell *Critical Stability Constants*, 4, Plenum Press New York 1976

Massenwirkungsgleichung	log K
$K = \frac{[CuCit]^-}{[Cu^{2+}] \cdot [Cit^{3-}]}$	5.90
$K = \frac{[Cu_2Cit_2]^{2-}}{[Cu^{2+}]^2 \cdot [Cit^{3-}]^2}$	13.2
$K = \frac{[Cu_2Ox_2]}{[Cu^{2+}]^2 \cdot [Ox^{2-}]^2}$	9.82
$K = \frac{[CuH_2Tart_2]}{[Cu^{2+}] \cdot [H^+]^2 [Tart^{2-}]^2}$	10.4
$K = \frac{[Cu_2Tart_2]}{[Cu^{2+}]^2 [Tart^{2-}]^2}$	8.58

Technische Verfahren zur Schlackewäsche machen sich diesen Effekt zu Nutze und arbeiten mit komplexbildnerhaltigen Elutionsmitteln, um den Schwermetallgehalt von Schlacken zu senken.<sup>98</sup> Besonders ausgeprägt ist dieser Effekt für Cu, da Cu(II) sehr stabile, organische Komplexe bildet.<sup>99</sup> Der pH-Wert, bei dem die Löslichkeit von CuO (Tenorit) stark zunimmt, liegt in Gegenwart eines mittelstarken organischen Komplexbildners (Oxalsäure, vgl. nebenstehende Tabelle) bei ca. pH 9.5 statt bei pH 7.5 (vgl. Abbildung 18). Da während der Lagerung die Alkalinität von Schlacke beständig absinkt, setzt demzufolge die Mobilisierung von Schwermetallen bei Anwesenheit organischer Komplexbildner wesentlich früher ein als bei Abwesenheit dieser.

<sup>98</sup> P. Wunsch, H.-P. Bipp „Verfahren zur Reduzierung der Schwermetallgehalte von schwermetallhaltigen Verbrennungs- und Pyrolyserückständen“, Patentanmeldung 195 07 803.9

<sup>99</sup> H. A. van der Sloot, R. N. J. Comans, T. T. Eighmy, D. S. Kosson in: M. Faulstich (Hrsg.) *Rückstände aus der Müllverbrennung 1992*, EF-Verlag Berlin, 331 - 346

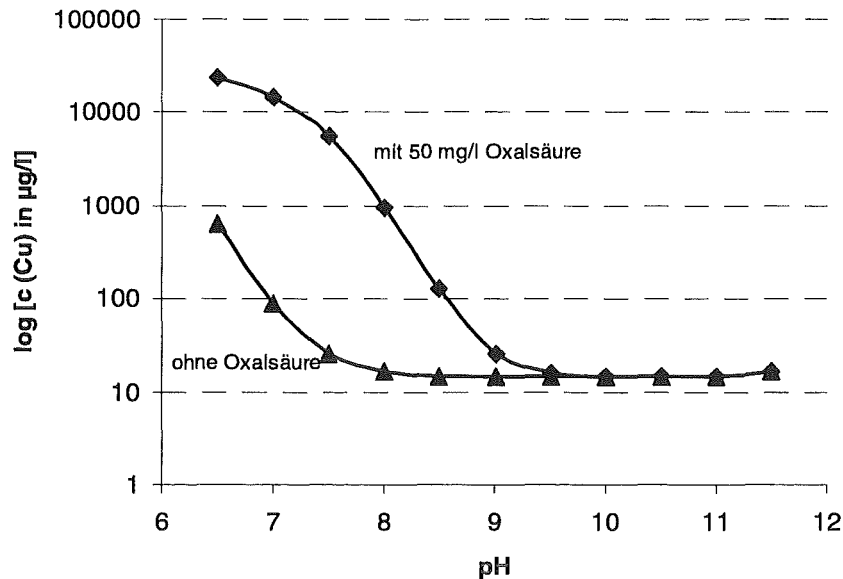


Abbildung 18: Einfluß organischer Komplexbildner (hier Oxalsäure,  $K = 9.82$ ) auf die Löslichkeit von Cu Tenorit ( $\text{CuO}$ ) in einer 1:10 (fest:flüssig) Elution als Bodenkörper. (Berechnung mit EQ3NR, 0.2 g/l  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , Ladungsausgleich mit  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ , Tenorit als Gleichgewichtsphase; vgl. dazu Kapitel 2.5). Die merkliche Elution beginnt bei Zusatz von Oxalsäure ab pH 9.5 statt bei pH 7.5.

Sind Cu und andere Schwermetalle in der Schlacke nicht als schwerlösliche Oxide etc. fixiert, sondern nur oberflächlich an Eisenhydroxid- und Silikatphasen sorbiert, ist ein wesentlich deutlicherer Einfluß organischer Komplexbildner auf die Schwermetallmobilität zu erwarten.<sup>100, 95</sup> Für diesen Fall treten organische Komplexbildner in Konkurrenz zu sorptiven Stellen an Oberflächen der Schlackematrix. Eine Erhöhung der Mobilität von Schwermetallen wäre dann auch für pH-Werte > 10 denkbar.<sup>101</sup>

Neben niedermolekularen, organischen Verbindungen können auch kolloide, hochmolekulare Huminstoffe, die als Zwischenprodukte beim Abbau von Biomasse auftreten, als Komplexbildner wirken.<sup>102, 94</sup> Der Einfluß kolloider, organischer Anteile auf den Schwermetalltransport ist in der stark salinen Matrix der Hausmüllverbrennungsschlacken direkt nur sehr schwer zu quantifizieren. Organische Substanzen wie Oxalsäure oder Citronensäure können zur Modellierung einer solchen Wechselwirkung dienen (vgl. Kapitel 2.5).

<sup>100</sup> D. P. H. Laxen *Water Res.* **1985**, *19*, 1229 - 1236

<sup>101</sup> H. A. van der Sloot, R. N. J. Comans, T. T. Eighmy, D. S. Kosson in: M. Faulstich (Hrsg.) *Rückstände aus der Müllverbrennung 1992*, EF-Verlag Berlin, 331 - 346

<sup>102</sup> J. J. Steketeer, J. C. M. de Wit, G. J. van Rossum, L. G. C. M. Urlings in: J.J.J.M. Goumans, H. A. van der Sloot, Th. G. Aalbers (Hrsg.) *Environmental Aspects of Construction with Waste Materials 1994*, 507 - 517

#### 2.2.5.4 Zusammenfassung und Diskussion

Die für eine Verwertung oder Deponierung von Schlacke nach Deponieklasse I bzw. II problematischen, umweltrelevanten Schlackeeinhaltsstoffe sind vor allem die Schwermetalle Pb, Cr, Zn, Ni und Cu, die zum Teil um bis zu 2 Größenordnungen gegenüber den für Böden üblichen Mittelwerten angereichert sind. Lösliche Chloride und Sulfate sind dann kritisch, wenn Schlacken in Bereichen eingesetzt werden, in denen beispielsweise Rohrleitungen verlegt sind, da erhöhte Korrosionsgefahr besteht (Chlorid- und Sulfatkorrosion).

Die Gefahr, die von den Schwermetallen ausgeht, ist in erster Linie bestimmt durch deren Verfügbarkeit für den Transport über den Wasserweg und nicht durch deren Gesamtkonzentration in den Schlacken.

Die Eluate der untersuchten frischen Schlacken wiesen pH-Werte zwischen 10.5 und 11.5 auf und lagen damit im für derartige Schlacken typischen pH-Bereich. Verursacht werden diese hohen pH-Werte vor allem durch CaO und stark alkalische Silikate, die durch röntgenographische Methoden nur schwer zu erfassen sind. Bei diesen pH-Werten bilden fast alle Schwermetalle (Ausnahme Cr) schwerlösliche Oxide und Hydroxide, so daß sich diese in einem Löslichkeitsminimum befinden.

Daneben kommen in Schlacken eine Reihe anorganischer Phasen vor, die einen wesentlichen Einfluß auf die Schwermetalllöslichkeit haben. Vor allem die reichlich vorhandenen Eisenhydroxide und Silikate können Schwermetalle durch Sorption bzw. Einbau in die Mineralstruktur immobilisieren.

Bereits nach kurzer Lagerung an Luft veränderte sich der Mineralbestand der Schlacken. Carbonatisierungsreaktionen und die Bildung sogenannter C-S-H- und CASH-Phasen führten zu einer Verfestigung der Schlacken während der Lagerung. Aufgrund dieser Verfestigung sinkt ganz allgemein die Auslaugbarkeit und damit auch die Schwermetallmobilität.

Die Bindungsformen der Schwermetalle, die Stabilität unlöslicher, schwermetallhaltiger Phasen und die Sorptionskapazität und Stabilität von Eisenhydroxiden und Silikaten hängen ganz wesentlich vom pH-Wert in Schlacken ab. Bei Unterschreiten eines pH von 8 ist z. B. mit einer massiven Mobilisierung des hier genauer untersuchten Kupfers zu rechnen.

Die Vorhersage der Entwicklung des pH-Wertes bei der Lagerung oder im Kontakt mit beispielsweise saurem Regen bedingt eine genaue Kenntnis der alkalischen Bestandteile der Schlacken. Als operationelle Kennziffer für die Säureneutralisationskapazität ist der Verbrauch in ml 1 M HCl pro 1 g Schlacke bis zu pH 7.5 (die sogenannte Alkalinität) bzw. pH 4 weit verbreitet ( $ANC_{7.5}$  bzw.  $ANC_4$ ). Die  $ANC_{7.5}$ -Werte der untersuchten frischen Schlacken lagen bei 0.8 bzw. 1.3 ml 1 M HCl pro g Schlacke und entsprachen damit den Werten anderer Schlacken, die unter ähnlichen Bedingungen titriert wurden.

Das Redoxpotential, das mit einer Redoxelektrode in Schlackeeluaten gemessen werden kann, hat wenig Aussagekraft hinsichtlich der tatsächlich vorliegenden Redoxverhältnisse in Schlacken, da nicht davon auszugehen ist, daß in den Schlacken ein homogenes Redoxpotential vorliegt. Unter Luftausschluß wiesen  $E_h$ -Messungen in den hergestellten Schlackeeluaten jedoch auf ein deutlich negatives Redoxpotential hin (ca. -200 mV gegen NHE). In einer Luftatmosphäre stellten sich Werte von ca. +200 mV gegen NHE ein.

Organische Bestandteile in Schlacken wirken sich potentiell in zweierlei Hinsicht negativ auf die Fixierung von Schwermetallen, insbesondere Kupfer, aus:

- Durch biotischen (oder abiotischen) Abbau entstehen organische Säuren bzw. CO<sub>2</sub>, die zu einer Erniedrigung des pH-Wertes in Schlacken führen.
- Polare organische Substanzen wie Hydroxycarbonsäuren, können Schwermetalle, speziell Kupfer, komplexieren und so dessen Mobilität erhöhen.

Durch die für Schlacken typischen Gehalte von ca. 1 % nicht carbonatischem Kohlenstoff, liegt ein Säurebildungspotential in der Größenordnung der Alkalinität frischer Schlacke vor. Setzt man eine vollständige Oxidation von 50 % des Kohlenstoffes voraus, würde der pH-Wert deutlich unter 10 sinken. Bei weiterer oder vorausgegangener Carbonatisierung der Schlacke könnten so relativ schnell pH-Werte um 8 erreicht werden, was eine massive Mobilisierung der meisten Schwermetalle zur Folge hätte.

Für das Vorliegen von biologischer Aktivität gibt es deutliche Hinweise, konkret quantifiziert konnte die pH-Wert-Erniedrigung durch biologischen Abbau organischer Verbindungen bisher nicht werden.

Die Komplexierung von Kupfer durch organische Komplexbildner führt zur einer verstärkten Freisetzung bei deutlich höheren pH-Werten, als dies ohne die Anwesenheit von Komplexbildnern zu erwarten wäre. Bei einer ausreichend hohen Konzentration ist eine massive Zunahme der Schwermetalllöslichkeit ab pH 9 zu erwarten.



## 2.3 Speziation organischer Restkomponenten in Schlacke

### 2.3.1 Herkunft organischer Restkomponenten in Schlacken aus der Hausmüllverbrennung

#### 2.3.1.1 Produkte der Pyrolyse und Verbrennung von Müll

Die Verbrennung von Kohlenstoff und kohlenstoffhaltigen Substanzen bei ausreichender Luftzufuhr führt idealerweise zur vollständigen Oxidation des Kohlenstoffes zu  $\text{CO}_2$ .

Ideale Verbrennungsbedingungen (vollständige Durchmischung, gleichmäßiger Sauerstoffüberschuß) liegen auch in optimal ausgelegten Feuerungseinrichtungen nicht vor. Die Vorhersage der Nebenprodukte einer realen Verbrennung ist selbst für den Brennstoff Methan schwierig.

Prognosen über Pyrolyseprodukte des sehr heterogenen Brennstoffs Hausmüll sind praktisch nicht möglich. Zahlreiche Parameter wie Müllzusammensetzung und Wassergehalt, Pyrolysetemperatur, Sauerstoffüberschuß und Verweilzeit beeinflussen die Verbrennung. Neben einer Vielzahl unterschiedlicher, brennbarer Anteile finden sich in Hausmüllaschen auch Schwermetalle und andere Bestandteile (Silikate), die katalysierend auf die Bildung verschiedener Pyrolyseprodukte wirken können. Ein Rahmen der zu erwartenden Produkte ist gegeben durch grundsätzliche Betrachtungen zur Pyrolyse organischer Verbindungen und bereits durchgeführte empirische Untersuchungen zur Pyrolyse einzelner Substanzen. Beispiele für organische Verbindungsklassen, die in Hausmüll auftreten, sind:

- Polymere Kunststoffe
  - PVC, Polyethylen und Polypropylen
  - Polyamide (Nylon)
  - Polyacrylat, Polyacetat, Polystyrol
  - ...
- Biopolymere
  - Polymere Kohlehydrate (Cellulose, Stärke)
  - Polymere Peptide (pflanzliche und tierische Produkte, Wolle etc.)
  - Lignine
  - ...
- Niedermolekulare organische Verbindungen
  - mineralische und tierische Öle und Fette
  - Lösemittel aus Farben etc.
  - Geruchs- und Säuerungsmittel aus Nahrungsmitteln etc.
  - ...

Bei der Verbrennung dieser Substanzen auf einem Rost können in Teilbereichen verschiedene Prozesse ablaufen, die zum Eintrag organischer Substanz in die Asche führen. Diese lassen sich wie folgt unterteilen:

- *Keine thermische Belastung:* Durch Überdeckung oder Ähnliches werden Teilbereiche des Mülls nicht wesentlich erhitzt. Die Ausgangsstoffe passieren den Ofen ohne Umwandlung, da ihre jeweilige Zersetzungstemperatur nicht erreicht wurde.
- *Unvollständiger Ausbrand:* Der Müll wird langsam, eventuell. unter Sauerstoffmangel pyrolysiert. Die notwendigen Zersetzungstemperaturen werden nicht für alle Bestandteile erreicht. Es treten unvollständige Oxidationen, Kondensationsreaktionen und thermische Spaltungen auf. Teilbereiche werden verkocht und damit in mehr oder weniger elementaren Kohlenstoff (Ruß) umgewandelt.

- *Guter Ausbrand:* Der Müll wird stark thermisch belastet. Die organischen Verbindungen werden flüchtig und oxidieren bei ausreichendem Sauerstoffangebot in unterschiedlichem Ausmaß. Gasförmige Pyrolyseprodukte verbrennen annähernd vollständig. Durch Oxidation, Kondensations- und Spaltreaktionen bilden sich in geringem Ausmaß neue Verbindungen, die in der Schlacke verbleiben.
- *Vollständiger Ausbrand:* Bei langanhaltender, hoher thermischer Belastung verbrennen flüchtige Pyrolyseprodukte und Ruß gut. In der Schlacke verbleibt kaum organische Substanz. Der Restkohlenstoffgehalt der Schlacke ist sehr gering (< 0.1 %) und besteht aus weitgehend elementarem Kohlenstoff.

Je nach thermischer Belastung sind im Schlackebett unterschiedliche Pyrolyseprodukte zu erwarten. Bedingung für die Fixierung von Pyrolyseprodukten in der Schlacke ist, daß diese Produkte schwer flüchtig sind, da sie ansonsten mit dem Rauchgasstrom sehr schnell ausge-tragen werden.

Reaktionen, die bei der Pyrolyse der meisten künstlichen Polymere zunächst ablaufen sind<sup>103,104</sup>:

- Spaltung der Polymerkette an beliebiger Stelle. Folgereaktionen sind Umlagerungen oder Kombinationsreaktionen mit Sauerstoff (Peroxidbildung).
- Abspaltung von Monomeren. Folgereaktionen ergeben sich aus der spezifischen Reaktivität des Monomers. Häufig ist z. B. die Bildung einer ungesättigten Bindung die Folge.
- Abspaltung einer Seitenkette. Wieder richten sich Folgereaktionen nach deren spezifischer Reaktivität.

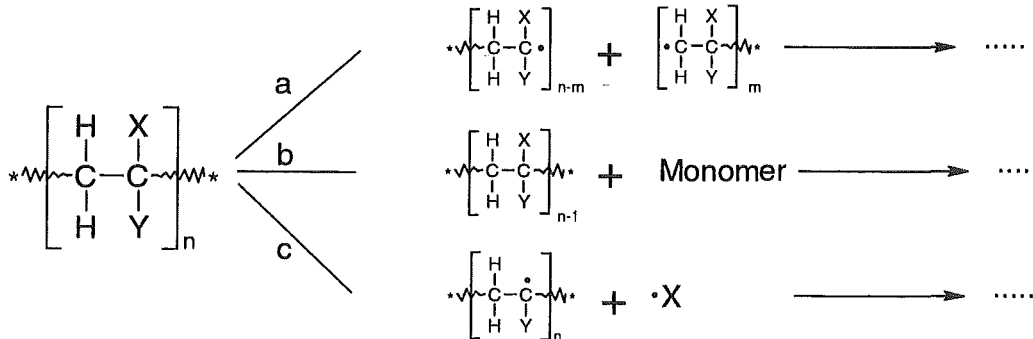


Abbildung 19: Typische Startreaktionen, die den thermischen Abbau von Polymeren einleiten. Folgereaktionen führen zu Radikalkombinationen oder zu Reaktionen mit spezifischen Bruchstücken (X, Y: beliebige Gruppen oder Atome).

<sup>103</sup> G. G. Cameron NBS Special Publication 357: Proceedings of the 4th Materials Research Symposium, Oct. 1970, Gaithersburg, MD, 61 - 70

<sup>104</sup> L. A. Wall NBS Special Publication 357: Proceedings of the 4th Materials Research Symposium, Oct. 1970, Gaithersburg, MD, 47 - 52

Wenn, wie in der Verbrennung, genügend Sauerstoff vorhanden ist, spielt die Bildung von Peroxiden bzw. Hydroperoxiden und Epoxiden beim weiteren Abbau der entstandenen Bruchstücke eine entscheidende Rolle. Eventuell bilden sich Hydroperoxide auch vor der Spaltung des Polymers, so daß die Hydroperoxidgruppe als eine mögliche Gruppe X bzw. Y in obiger Abbildung gesehen werden kann.<sup>105</sup>

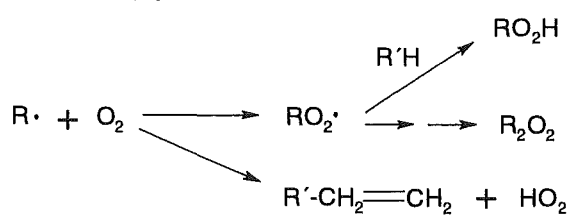


Abbildung 20: Folgereaktionen nach einer Kettenspaltung, die zur Bildung carbonylhaltiger Verbindungen führen.

Endprodukte dieser Reaktionen (wenn kein weiterer thermischer Abbau folgt) sind neben bekannten Monomeren wie Styrol, Acrylsäurederivaten oder den Bestandteilen von Polyamiden auch Alkane und kurzkettige, carbonylhaltige Verbindungen.<sup>106</sup> Genauere Untersuchungen zu Folgeprodukten pyrolytischer Prozesse sind sehr selten (Ausnahme: Isobutan<sup>107</sup>), da heterogene Oxidationsreaktionen dieser Art nur schwer zu untersuchen sind und stark von den jeweiligen Pyrolysebedingungen abhängen.<sup>108</sup>

Ein weiteres, wesentliches Produkt der Verbrennung stellen rußähnliche Verbindungen dar, die häufig als elementarer Kohlenstoff bezeichnet werden, in Wirklichkeit aber oft nur zu ca. 60 – 70 % aus Kohlenstoff bestehen (Weitere Bestandteile: H, N, O, S).

Noch vielfältiger als bei künstlichen Polymeren sind die Abbaumechanismen bei natürlichen Polymeren und bei Fetten.<sup>109, 110</sup>

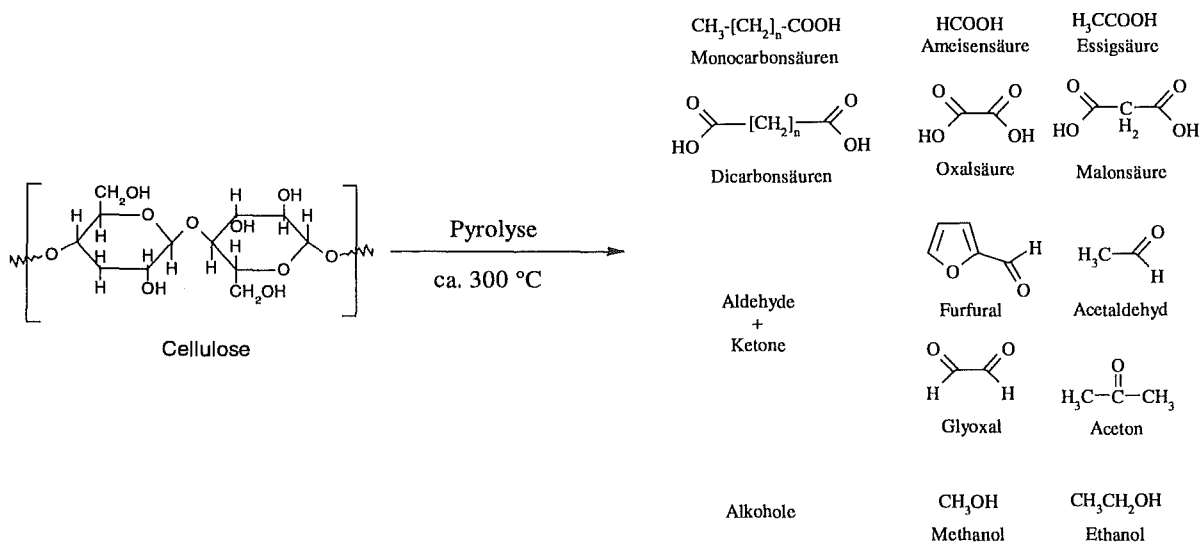


Abbildung 21: Abbauprodukte, die bei der Pyrolyse von Cellulose möglich sind. Häufige Produkte sind kurzkettige Carbonsäuren und Alkohole.<sup>109</sup>

<sup>105</sup> G. G. Cameron, G. P. Kerr *European Polymer J.* **1970**, 6, 423 - 433

<sup>106</sup> S. S. Stivala, L. Reich *Polym. Eng. Sci.* **1965**, 5, 1 - 21

<sup>107</sup> D. L. Allara, T. Mill, D. G. Hendry, F. R. Mayo *Advan. Chem. Ser.* **1968**, 76, 1 - 12

<sup>108</sup> F. R. Mayo *NBS Special Publication 357: Proceedings of the 4th Materials Research Symposium, Oct. 1970, Gaithersburg, MD*, 95 - 99

<sup>109</sup> F. Shafizadeh in: R. P. Overend, T. A. Milne, L. K. Mudge (Hrsg.) *Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion* **1985**, Elsevier, 183 - 218

<sup>110</sup> L. Rupp, *Mechanismen des thermischen Abbaus von Fetten und Fettsäuren* **1986**, Dissertation Universität Tübingen

Hierbei entstehen eher untergeordnet Alkane, Aromaten und Heterocyclen.<sup>111</sup> Je nach Bedingungen fallen in besonderem Ausmaß organische Carbonsäuren an, die durch einfache Ester-spaltung bzw. durch Spaltung von Doppelbindungen als Mono- oder Dicarbonsäuren vorliegen.<sup>109, 112</sup> Die trockene Destillation von Holz stellte beispielsweise lange Zeit das Hauptproduktionsverfahren für Oxalsäure dar.<sup>113</sup>

Ebenso führt die Pyrolyse von Cellulose (Abbildung 21) und Fetten zu einer großen Vielfalt an Produkten,<sup>114</sup> die von kurzkettigen Säuren über Alkane und PAK's bis zu hochkondensierten, rußähnlichen Produkten reicht. Bei der Pyrolyse von Lignin entstehen neben kurzkettigen, polaren Verbindungen auch phenolische und andere aromatische Komponenten.<sup>115</sup>

### 2.3.1.2 Produkte biotischen und abiotischen Abbaus hochmolekularer Spezies

Ähnlich unübersichtlich wie die Prozesse bei der Pyrolyse sind die Möglichkeiten biotischen oder abiotischen Abbaus von kohlenstoffhaltigen Spezies.

Für einen abiotischen Abbau kommt hauptsächlich die hydrolytische Spaltung von z. B. Cellulose oder Proteinen in Frage. Weitere Reaktionen, die bereits im Naßentschlacker einsetzen können, sind Hydrierungen und Reduktionsreaktionen in Gegenwart katalytisch wirkender Metalle. In Einzelfällen ist in Gegenwart von elementaren Metallen auch die Synthese von Alkanen aus kurzkettigen Kohlenstoffspezies möglich.<sup>116</sup>

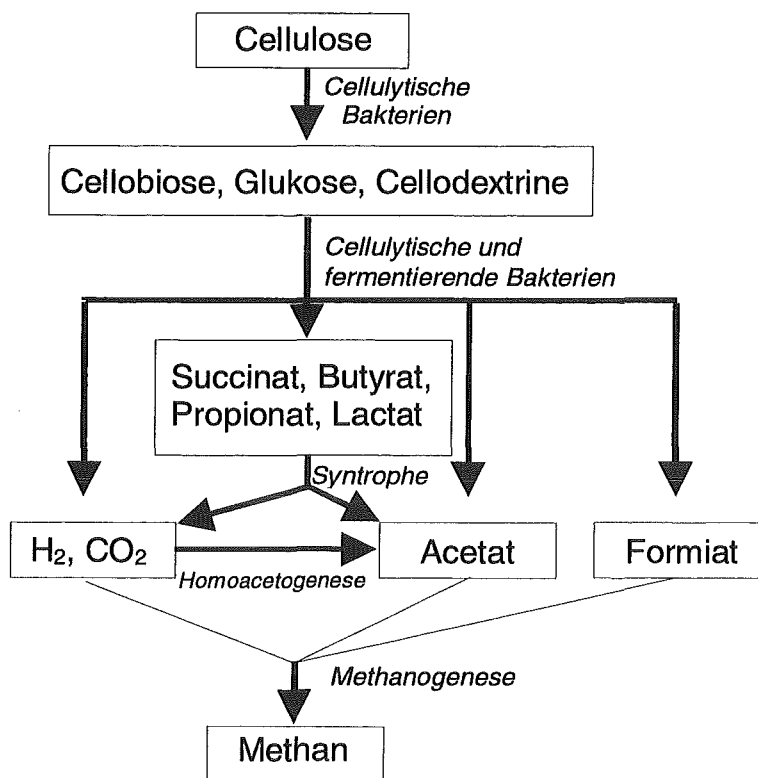


Abbildung 22: Anaerobe Verstoffwechslung von Cellulose und dabei entstehende Carbonsäuren (nach Le-schine<sup>117</sup>).

<sup>111</sup> H. Alden, G.-G. Espenäs, E. Rensfelt *Proceedings on Reserarch in Thermochemical Biomass Conversion* 1988, Phoenix, AZ

<sup>112</sup> C. Roy, E. Chornet *J. Anal. Appl. Pyrol.* 1983, 5, 261 - 332

<sup>113</sup> L. F. Hawley in: L. E. Wise (Hrsg.) *Wood Chemistry, ACS Monograph Series* 1946, 97, 789 - 795

<sup>114</sup> A. G. Buekens, A. V. Bridgwater, G.-L. Ferrero, K. Maniatis, *Commercial and Marketing Aspects of Gasi-fiers, EUR 12736 EN* 1990, Commission of the European Communities

<sup>115</sup> M. J. Antal, G. Varhegyi *J. Energy Fuels*, 1988, 2, 273 - 277

<sup>116</sup> L. I. Hardy, R. W. Gillham *Environ. Sci. Technol.* 1996, 30, 57 - 65

Für das Entstehen kurzkettiger, polarer Spezies während der Lagerung von Schlacke sind vor allem biotische Abbaumechanismen höherpolymerer Kohlenstoffbestandteile von Bedeutung.<sup>117</sup> Selbst bei dem hohen pH-Wert der Schlacken ist von einer Besiedelung durch Bakterien und Pilze, die sich schnell an das alkalische Milieu adaptieren, auszugehen.<sup>118</sup> Mögliche Produkte des Celluloseabbaus durch anaerobe Bakterien und Pilze sind beispielsweise Succinat, Butyrat, Lactat, Propionat, Acetat, Formiat und andere kurzkettige Fettsäuren.<sup>119</sup> (Abbildung 22).

In den meisten Fällen aeroben Abbaus von geringen Mengen organischer Substanz entsteht durch vollständige Oxidation nur CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O. Es ist aber auch bei aeroben Bedingungen die Entstehung kurzkettiger Carbonsäuren zumindest möglich. So erzeugen z. B. Essigsäurebakterien in aeroben Medien Essigsäure.

Weitaus häufiger entstehen kurzkettige Säuren in aeroben Umgebungen, wenn vitale Stoffwechselfvorgänge von Pilzen durch Gifte oder Temperaturwechsel unterbrochen werden.<sup>120</sup>

Bekannt ist die Produktion von Milchsäure, Oxalsäure, Äpfelsäure, Fumarsäure, Gluconsäure, und Citronensäure mittels Pilzkulturen. *Aspergillus Niger*, ein citronensäureproduzierender Pilz, wird eingesetzt, um die Schwermetallgehalte in Flugaschen zu verringern.<sup>121</sup> Solche Pilze können auch in Schlacken aktiv sein.

In jedem Fall spielen die erwähnten kurzkettigen organischen Säuren eine wichtige Rolle als Zwischen- oder Endprodukte des mikrobiellen Abbaus organischer Verbindungen und stehen daher im Mittelpunkt des Interesses, wenn Hinweise auf mikrobielle Aktivität gesucht werden.

<sup>117</sup> S. B. Leschine *Annu. Rev. Microbiol.* **1995**, 49, 399 - 426

<sup>118</sup> U. Förstner, G. Hirschmann „Langfristiges Deponieverhalten von Müllverbrennungsschlacken“ **1997**, Technische Universität Hamburg-Harburg, Projektbericht zu UBA-Projekt 1460799A

<sup>119</sup> P. J. Colberg in: A. J. B. Zehnder (Hrsg.) *Biology of Anaerobic Microorganisms* **1988**, Wiley Interscience, 333 - 372

<sup>120</sup> H. G. Schlegel *Allgemeine Mikrobiologie* **1992**, 7. Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart New York

<sup>121</sup> P. P. Bosshard, R. Bachofen, H. Brandl *Environ. Sci. Technol.* **1996**, 30, 3066 - 3070

## 2.3.2 Auswahl und Anpassung analytischer Methoden im Spurenbereich

### 2.3.2.1 Summenparametrische Methoden

Diese Methoden können einen schnellen Überblick über die zu erwartende Größenordnung des Kohlenstoffgehaltes oder einer damit verbundenen Größe geben. Da sie substanzunspezifisch sind, ist eine Erfassung aller Verbindungen leichter und zuverlässiger zu erreichen als bei einem Einzelbindungsnachweis. Im Rahmen dieser Untersuchungen sollte zunächst eine Übersicht über den gesamten Kohlenstoffgehalt in Schlacken geschaffen werden, um später durch Einzelbindungsnachweise detailliertere Informationen gewinnen zu können. Wenn möglich sollte dieser Gesamtkohlenstoffgehalt differenzierbar sein in:

- anorganisch gebundenen Kohlenstoff (IC = Inorganic Carbon)
- elementaren Kohlenstoff (EC = Elemental Carbon, auch z. B. Ruß)
- organisch gebundenen Kohlenstoff (OC = Organic Carbon)
- biologisch abbaubaren Kohlenstoff

Naßchemische Methoden wie sequentielle Extraktion<sup>122</sup> oder Extraktion mit Detergentien<sup>123</sup> schienen aufgrund des zu erwartenden geringen Gehaltes an organisch gebundenem Kohlenstoff von < 1 % nicht geeignet. Ebenso ist die weitverbreitete Bestimmung des Glühverlustes<sup>124</sup> nicht geeignet, um Rückschlüsse auf den Gehalt an Kohlenstoff in Schlacke zu ziehen. Die Glühverluste durch Kristallwasser und Restfeuchte liegen auch bei getrockneter Schlacke in der Regel in der Größenordnung des Glühverlustes durch Verbrennung von Restkohlenstoff.

Die Bestimmung des Gesamtkohlenstoffgehaltes ist möglich durch Verbrennen einer Probe im Sauerstoffstrom und nachfolgende Analyse des entstandenen CO<sub>2</sub> mittels eines IR-Detektors. Der anorganisch gebundene Anteil des Kohlenstoffs (IC) kann durch Ansäuern einer Probe mit ½ konz. HCl ausgetrieben und über eine Differenzbildung zu nicht angesäuerten Proben bestimmt werden. Die Bestimmung des gesamten, nicht anorganisch gebundenen Kohlenstoffes<sup>125</sup> (TOC = Total Organic Carbon) mit kommerziell erhältlichen Geräten erlaubt eine Nachweisgrenze von ca. 0.1 % Kohlenstoff. Problematisch ist die Differenzierung von organischem und sogenanntem elementarem bzw. rußähnlichen Kohlenstoff. Der als Parameter weitverbreitete TOC besteht irreführender Weise aus der Summe EC und OC:

$$TC-IC = TOC = OC + EC$$

Die Unterscheidung OC/EC ist möglich mit Geräten, die temperaturprogrammierbar sind, da organisch gebundener Kohlenstoff bei niedrigeren Temperaturen (ca. 350 - 600 °C) verbrennt als Ruß und elementare Kohlenstoffmodifikationen (ca. 600 - 700 °C). Solche Untersuchungen wurden im Rahmen einer Diplomarbeit durchgeführt.<sup>126</sup>

Die Bestimmung des biologisch abbaubaren Anteils des Restkohlenstoffgehaltes in Schlacken ist mit nicht biologischen Methoden nicht möglich. Für bestimmte Matrices wie z. B. Düngemittel und bestimmte Abfallarten<sup>125, 127</sup> existieren empirisch gefundene Korrelationen zwi-

<sup>122</sup> T. A. J. Kuhlbusch *Environ. Sci. Technol.* **1995**, 29, 2695 - 2702

<sup>123</sup> P. Lepom, P. Henschel *Müll Abfall* **1993**, 7, 530 - 537

<sup>124</sup> B. Jäger „Bestimmung der Zusammensetzung fester Abfälle“ *Müllhandbuch März 1988*, Kennzahl 1720, Erich Schmidt Verlag Berlin

<sup>125</sup> G. Kraschon, C. U. Schmidt, M. Bahadir *Müll Abfall* **1993**, 25, 163 - 168

<sup>126</sup> H. Nawrath *Diplomarbeit Universität Gesamthochschule Paderborn 1997*, angefertigt am ITC-WGT des FZK

<sup>127</sup> R. Dörr *Landwirt. Forsch.* **1965**, 18, 238 - 246

schen der Löslichkeit von Kohlenstoffverbindungen in verschiedenen Lösemitteln und deren biologischer Abbaubarkeit. Für Schlacken wurden solche Untersuchungen bisher jedoch nicht durchgeführt. Es mußte daher auf biologische Verfahren zurückgegriffen werden, die in der Regel wenig reproduzierbar und sehr langwierig sind.

Eine aus der Abwasseruntersuchung bekannte Methode zur Bestimmung des biologisch abbaubaren Anteils ist die Messung des BSB<sub>5</sub> (Biologischer Sauerstoffbedarf in 5 Tagen). Dieses Verfahren wurde zur Bodenuntersuchung für Feststoffe modifiziert<sup>128</sup> und wird dort erfolgreich zur Messung der sogenannten „Sauerstoff-Aufnahme“ eines Bodens angewandt. Für Schlackeuntersuchungen wurden daran angelehnte Messungen in Suspension durchgeführt, um orientierende Werte zur „Sauerstoff-Aufnahme“ von Schlacke zu erhalten.

### 2.3.2.2 Einzelverbindungs-nachweise

Mit einem substanzspezifischen Analyseverfahren können wesentlich differenziertere Aussagen zur Art und zum Lagerverhalten organischer Komponenten gemacht werden, als dies mit summenparametrischen Methoden möglich ist. Es ist aber nicht zu erwarten, daß dabei eine Bilanzierung des Gesamtkohlenstoffes gelingt, da sich hochspezifische Methoden immer nur für eine relativ kleine Auswahl an Zielanalyten eignen.

Die Art und die ungefähre Konzentration der zu erwartenden Analyten ist für die Auswahl eines Analyseverfahrens entscheidend. In diesem Fall war - nach den Ausführungen im vorangehenden Kapitel - mit dem Auftreten einer Vielzahl unterschiedlicher, polarer und unpolarer Verbindungen zu rechnen. Eine Reihe akut toxischer Verbindungen wie Dioxine, Furane und PAK's werden standardmäßig in Schlacken analysiert und wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht.

Besonderes Gewicht wurde auf die Analyse saurer und potentiell komplexierender Verbindungen gelegt. Ergänzend sollten auch andere, unpolare Komponenten analysiert werden, um einen Überblick über deren Konzentrationen und Lagerverhalten zu bekommen. Die Auswahl der zu analysierenden Substanzen wurde daher wie folgt festgelegt:

- kurzkettige organische Mono- und Dicarbonsäuren
- Hydroxycarbonsäuren
- längerkettige (> C<sub>6</sub>) Carbonsäuren und Fettsäuren
- unpolare Verbindungen (z. B. Alkane)
- carbonylhaltige Verbindungen

Chromatographische Trennverfahren bieten sich für die Untersuchung der genannten Substanzen an, da damit die zu erwartenden Gemische aufgetrennt und mit geeigneten Detektoren einzeln identifiziert und quantifiziert werden können.

Für die durchzuführenden Untersuchungen standen am Institut für Technische Chemie des Forschungszentrums Karlsruhe verschiedene Trenn- und Detektionsmethoden zur Verfügung (Tabelle 9). Die universellste Methode stellt aufgrund der hohen Trennleistung und der sehr leistungsfähigen massenselektiven Detektoren die GC dar. Geringere Trennleistung und schwieriger zu identifizierende Signale erhält man mit den flüssigchromatographischen Methoden HPLC und IC. Da mit diesen Methoden aber vor allem Carbonsäuren direkt in wässriger Lösung ohne Derivatisierung meßbar sind, wurden auch diese eingesetzt. Die Isotachophorese (ITP), eine elektrophoretische Methode, ist sehr gut geeignet, organische und anorganische Ionen voneinander zu trennen und bis in den mg/kg-Bereich nachzuweisen. Allerdings ergaben sich bei der Untersuchung der realen Matrix große Schwierigkeiten mit Verunreini-

<sup>128</sup> F. Schinner, R. Öhlinger, E. Kandeler, R. Margesin in: *Bodenbiologische Arbeitsmethoden* 1993, 2. Auflage, Springer-Verlag Berlin, 100 - 103

gungen und der recht geringen Trennleistung für organische Anionen, so daß diese Methode nicht angewandt wurde.

Tabelle 9: Überblick über die Vor- und Nachteile der zur Verfügung stehenden Analysemethoden. (GC = Gaschromatographie, HPLC = Hochdruck-Flüssigchromatographie, IC = Ionenchromatographie, ITP = Isotachophorese)

	Vorteile	Nachteile	Auswahl
GC	sehr hohe Auflösung, sehr variabel, sehr empfindlich, massenselektive Detektoren	nur gasförmige Komponenten zu trennen, aufwendige Derivatisierung erforderlich (Fehlerquelle), evtl. Absorptionsprobleme	mit MS-Kopplung gut geeignet für screening und Nachweis einer großen Anzahl verschiedener Substanzen, Methode der Wahl für die meisten Komponenten
HPLC	einfache Messung nicht-flüchtiger Komponenten, Messung in wässriger Lösung, gut reproduzierbar	verglichen mit GC geringe Trennleistung, keine Möglichkeit zur substanzspezifischen Detektion mit MS verfügbar, UV-Detektor unempfindlich für Carbonsäuren	schnell und einfach durchzuführen, wegen geringer Trennleistung und geringer Empfindlichkeit nur bedingt einzusetzen
IC	wie HPLC, jedoch spezialisiert für Ionentrennung- und detektion	wie HPLC, aber empfindlichere Detektion	Methode der Wahl für sehr kurz-kettige und schwer zu derivatisierende Komponenten, ergänzung zur GC/MS
ITP	sehr gute Trennleistung für organische und anorganische Ionen, Messung in wässriger Lösung	anfällig gegen Verunreinigungen, schlechte Trennleistung verschiedener organischer Anionen	für Schlackeeluate ungeeignet, da zu große Störungen durch Kationen und andere Verunreinigungen

Bei der GC/MS konnte zusätzlich zur normalen elektronischen Ionisierung (EI) eine weitere Ionisierungsmethode, die sogenannte chemische Ionisierung (CI, vgl. Experimenteller Teil) angewandt werden, mit deren Hilfe eine verbesserte Identifizierung der häufig leicht fragmentierenden organischen Säuren und Ester erreicht wird. Die GC/MS wurde daher für alle Substanzen angewendet, die flüchtig waren oder durch Derivatisierung in flüchtige Verbindungen überführt werden konnten.

Als Ergänzung dazu diente die Ionenchromatographie, um die durch Derivatisierung zu flüchtige Ameisensäure und Essigsäure sowie sehr polare Substanzen wie Oxalsäure und Citronensäure nachzuweisen. Für die Ionenchromatographie existiert eine Reihe kommerziell erhältlicher Säulen, die zur Trennung organischer Säuren gut geeignet sind. Die für den Nachweis von Ionen speziell entwickelten Detektoren ermöglichen Nachweisgrenzen für organische Anionen im sub-mg/kg-Bereich.

Für die HPLC stand ein UV-Detektor zur Verfügung, der vor allem in der stark salzhaltigen Matrix nur Nachweisgrenzen bis ca. 10 ppm ermöglichte.



### 2.3.3 Gesamtkohlenstoffgehalt und C-Summenparameter

#### 2.3.3.1 Bestimmung des Gesamtkohlenstoffgehaltes (TOC und TC)<sup>129</sup>

Wie bereits erwähnt besteht der TC (Total Carbon) eines Feststoffes aus der Summe des organisch gebundenen (OC = Organic Carbon), elementaren (EC = Elemental Carbon) und anorganisch gebundenen Kohlenstoffs (IC = Inorganic Carbon). Der sogenannte TOC stellt die Summe OC und EC dar. Der IC wird berechnet als die Differenz von TC - TOC (zur Durchführung vgl. Experimenteller Teil).

$$\text{TC} = \text{IC} + \text{TOC} \quad \xrightarrow[\text{- IC}]{\text{ansäuern}} \quad \text{TOC} = \text{OC} + \text{EC}$$

Tabelle 10: Ergebnisse der Bestimmungen des TC, TOC und IC der Schlacken A/F und B/F. Die Kohlenstoffgehalte liegen im üblichen Bereich für Schlacken aus der Hausmüllverbrennung. Die Angaben beziehen sich auf % C in Schlacke.

Schlacke	TC (%) <sup>a)</sup>	TOC (%) <sup>a)</sup>	OC (%) <sup>b) 126</sup>	IC (%)
A/F	1.224	0.535	0.09	0.689
B/F	0.981	0.814	0.14	0.167

a) Mittelwerte aus je mind. 6 Messungen. Standardabweichungen: ca. 4 % bei TC, 10 % bei OC+EC.

b) Die Bestimmung des OC erfolgte durch temperaturprogrammierte Pyrolyse von Schlacke in Stickstoff- und Sauerstoffatmosphäre. Das EC:OC-Verhältnis beträgt für diese Schlacken ca. 5:1.

Beim Vergleich der beiden Schlacken fällt vor allem der relativ geringe Anteil IC in B/F auf. Da bei dieser Schlacke (anders als bei A) das sich auf den Proben absetzende Tropfwasser (vgl. Kapitel 2.1) sorgfältig abgegossen wurde, kann davon ausgegangen werden, daß die Carbonatisierung bei dem hohen Feuchtegehalt der Schlacke A/F sehr schnell ablief und diese bereits vor der Trocknung viel CO<sub>2</sub> aus der Luft absorbiert hatte. Bei der relativ trockenen Schlacke B verlief die Carbonatisierung langsamer. Der IC Gehalt liegt in der frischen Schlacke daher deutlich niedriger. Während der Lagerung ist zu erwarten, daß Schlacke B in stärkerem Maße CO<sub>2</sub> aus der Luft absorbiert als A (vgl. Kapitel 2.4).

Der Gehalt von ca. 0.1 % (1 g/kg) organisch gebundenen Kohlenstoff ist gering und ein Zeichen für den hohen Ausbrand der untersuchten Schlacken. Der Einzelnachweis organischer Komponenten ist in diesem Größenordnungsbereich aber gut möglich und wird in den nachfolgenden Abschnitten erstmals quantitativ beschrieben. Unklar ist, zu welchem Anteil der OC aus unverbrannten Polymeren etc. besteht. Ebenso ist möglich, daß Ruß, der teilweise nur zu 60 % aus Kohlenstoff besteht, als leicht oxidierbarer (organischer) Kohlenstoff erfaßt wird.

<sup>129</sup> U. Kowalczyk, U. Schirmer, R. Truppat VGB Kraftwerkstechnik 1995, 75, 961 - 967

### 2.3.3.2 Bestimmung der Sauerstoff-Aufnahme in Anlehnung an BSB-Bestimmungen

Zur Abschätzung des biologisch abbaubaren Anteils des unverbrannten Kohlenstoffs ist es naheliegend zu untersuchen, ob sich in Schlackesuspensionen ein biologischer Sauerstoffbedarf durch mikrobielle Oxidation von Kohlenstoff messen läßt. Zu diesem Zweck wurden Aufschlammungen von 50 g neutralisierter (1/2 konz. HCl) Schlacke mit Zehr- und Nährlösungen zu insgesamt 250 ml wässriger Suspension hergestellt und in einem Sapromat<sup>TM</sup> untersucht (vgl. Experimenteller Teil).

Da nicht sicher war, ob die Schlacken ausreichend mit Bakterien besiedelt waren, wurde sogenanntes Zehrwasser (Ablauf der biologischen Stufe einer Kläranlage) zugesetzt. Nährlösungen dienten zur Unterstützung des bakteriellen Wachstums.

Blindwerte wurden mit Zehrwasser und Nährlösung angesetzt. Ebenso wurden Versuche ohne Zehrwasser sowie mit nicht neutralisierten Schlacken durchgeführt. Als weiterer Blindwert wurde eine bei 500 °C über 4 Tage getemperte Schlacke verwandt. Alle Messungen liefen über mindestens 5 Tage, auf jeden Fall bis zur Konstanz der Messung. Die pH-Werte der neutralisierten Suspensionen lagen vor der Messung bei 7 - 8, nach der Messung bei 6 - 7. Die alkalische Probe hatte einen pH-Wert von 12 vor und nach der Messung. Kontrollversuche mit Peptonzusatz ergaben keine eindeutigen Hinweise auf eine vergiftende Wirkung der Schlacken. Versuche mit unterdrückter Stickstoff-Atmung wurden nicht durchgeführt.

Zu beachten ist, daß der geschätzte Fehler ca. 30 % beträgt. Verursacht wird dieser hohe Fehler durch die biologische Untersuchungsmethode an sich, durch Inhomogenitäten in der Schlacke und durch immer wieder auftretende Probleme während der Messung (Ausfall von Rührern, Undichtigkeiten etc.). Zieht man diese Fehler in Betracht, so liegen die untersuchten Schlacken unabhängig vom Zehrwasserzusatz bei ca. 1700 - 1800 mg BSB pro kg Schlacke. Dies würde größenordnungsmäßig ca. 800 - 900 mg biologisch abbaubarem Kohlenstoff pro kg Schlacke entsprechen<sup>130</sup>.

*Tabelle 11: Zusammenstellung der Ergebnisse zur Bestimmung der „Sauerstoff-Aufnahme“ (=BSB) von Schlacken. bezeichnet. Angegeben sind die Endwerte der Bestimmung nach jeweils 6 Tagen.*

Probenbezeichnung und -behandlung	mg BSB/l	mg BSB/kg Schlacke <sup>a)</sup>	mg C/kg (1/2 BSB)
<b>B</b>	377	1885	943
<b>B, ohne Zehrwasser</b>	363	1815	908
<b>A</b>	346	1730	865
<b>A, ohne Zehrwasser</b>	332	1660	830
<b>A, pH 12</b>	0		
<b>Schlacke getempert</b>	15	60	30
<b>Zehrwasser</b>	1		

a) mg BSB/l \* 20/4 = mg BSB/kg Schlacke

Durch den Zusatz von Zehrwasser setzte der Sauerstoffverbrauch früher ein, der Gesamtverbrauch an Sauerstoff (O) war ähnlich den Proben ohne Zehrwasserzusatz. Die damit abzuschätzenden Werte für biologisch abbaubaren Kohlenstoff stimmen in ihrer Größenordnung

<sup>130</sup>Bei der Abschätzung des DOC-Gehaltes als 1/2 BSB handelt es sich um einen Erfahrungswert aus der Abwasseraufbereitung. Das Verhältnis von DOC zu BSB liegt (angenommen, daß BSB = 0.7 x CSB) bei:  
0.134 für Methan  
0.268 für C<sup>0</sup>  
1.07 für Oxalsäure

gut mit den ca. 1 g/kg organisch gebundenen Kohlenstoffs überein, der durch Verbrennungsverfahren bestimmt wurde.

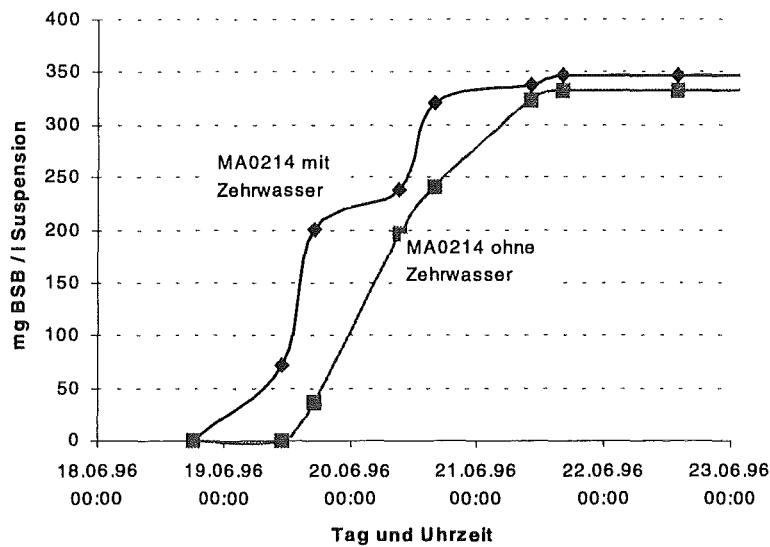
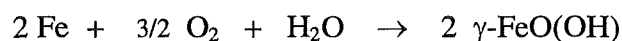


Abbildung 23: Vergleich des Sauerstoffverbrauches Schlacke A mit und ohne Zehrwasserzusatz in einem Sapromat™ und einem pH von ca. 7. Bei Zehrwasserzusatz setzt der Sauerstoffverbrauch früher ein als ohne Zehrwasserzusatz. Trotz der für mikrobielle Vorgänge sprechenden S-förmigen Kurven ist davon auszugehen, daß sich abiotische Oxidationsreaktionen überlagern. Relativ große, verfahrensbedingte Fehler von ca. 30 % erschweren eine Interpretation.

Bei Elutionen nach DEV-S4 (24 h Elution, Überkopfschüttler) waren nur ca. 100 mg DOC/kg aus A/F eluierbar<sup>131</sup>. Das heißt, daß durch BSB-Messung um Faktor 8 - 9 mehr Kohlenstoff in Suspension gelöst bzw. für eine biogene Oxidation zugänglich wäre. Diese Diskrepanz ist durch die unterschiedlichen Bedingungen (längere Elution, neutraler pH-Wert, Fest/Flüssig-Verhältnis, Abbau von Kohlenstoff, der nicht leicht eluierbar ist) erklärbar.

In einzelnen Messungen wurden Ausreisser mit bis zu 1200 mg BSB/l gefunden, ohne daß Undichtigkeiten offensichtlich waren. Es kann nicht ausgeschlossen werden, daß auch durch Oxidation von anorganischen Bestandteilen Sauerstoff verbraucht wurde (Fe und Al liegen z. T. in gediegener Form vor) z. B:



Hierfür würde der hohe Sauerstoff-Verbrauch und die Tatsache sprechen, daß mit und ohne Zehrwasser dieselben Ergebnisse erhalten wurden.

Andererseits wurden keine wirklich sterilen Versuche durchgeführt. Eine Besiedelung der Schlacke mit einer ausreichenden Zahl an Bakterien ist durchaus wahrscheinlich. Zudem ist aus dem zeitlichen Verlauf des Sauerstoffverbrauches eine für BSB typische, S-förmige Kurve erkennbar. Auch der sehr geringe BSB bei den Versuchen mit getemperter Schlacke spricht eher für einen Abbau von Kohlenstoff, da z. B. Eisen während der Temperung nicht restlos oxidiert werden sollte.

Aus den vorliegenden Ergebnissen kann aber nicht mit Sicherheit geschlossen werden, daß der gemessene BSB auf Oxidation von Kohlenstoff zurückzuführen ist. Die Trennung von biotischem und abiotischem Sauerstoffverbrauch ist in carbonathaltigen Matrices schwierig, da Methoden, in denen das entstehende CO<sub>2</sub> direkt gemessen wird, nicht anwendbar sind.

<sup>131</sup> N. Hoogen, Diplomarbeit an der Universität Regensburg 1996

### 2.3.4 Speziation stark polarer Komponenten im Spurenbereich

#### 2.3.4.1 Vorgehensweise zur Analytik

Zur Bestimmung stark polarer Komponenten in Schlacke müssen diese zunächst extrahiert werden. Da mit einer Vielzahl kurzkettiger, organischer Säuren zu rechnen ist, werden Extraktionsmethoden und Probenvorbereitungen für einen analytischen Nachweis mit GC/MS und mit Ionenchromatographie (IC) benötigt. Für GC/MS Untersuchungen ist es notwendig, die organischen Säuren zu derivatisieren.

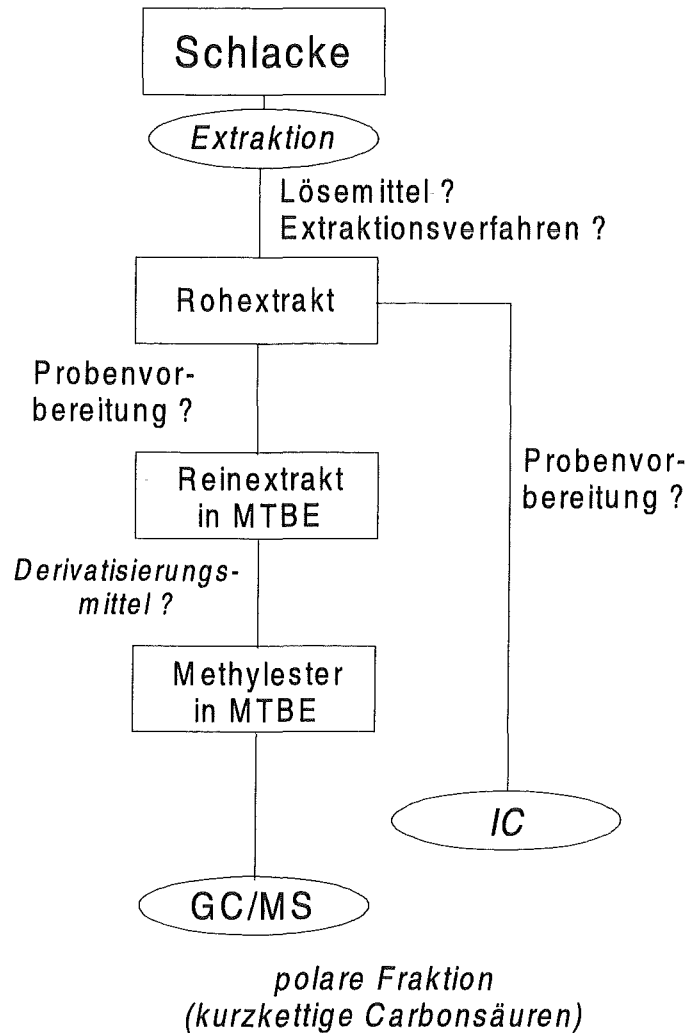


Abbildung 24: Zur Bestimmung der polaren Bestandteile in Schlacke müssen diese extrahiert und mit geeigneten Methoden für die Analytik mit GC/MS bzw. Ionenchromatographie vorbereitet werden. Als bevorzugtes Lösemittel für die Derivatisierung sollte Methyl-tert.-butylether verwendet werden.

#### 2.3.4.2 Extraktionsuntersuchungen

##### 2.3.4.2.1 Vorüberlegungen zur Extraktion polarer Komponenten aus der Matrix Schlacke

Die in Kapitel 2.3.1 erwähnten, polaren Schlackeeinhaltsstoffe haben zum Großteil sauer reagierende Gruppen. In den alkalischen Schlacken ist daher mit dem Vorliegen von Carboxylaten zu rechnen, die intensiv an die anorganische, stark polare Matrix gebunden sind. Die or-

ganischen Komponenten müssen von der Schlackematrix abgelöst werden, um mit chromatographischen Methoden eine genauere Charakterisierung durchführen zu können.

Das zur Extraktion verwendete Lösemittel und das Extraktionsverfahren sind die entscheidenden Parameter für die Effektivität einer fest-flüssig Extraktion.<sup>132</sup> Diese wurden daher in eigenen Untersuchungen ausgewählt und optimiert.

Für eine effektive Extraktion spielen folgende Faktoren eine wichtige Rolle:<sup>133</sup>

- *Löslichkeit des Zielanalyten*: Der zu extrahierende Stoff muß im Extraktionsmittel hinreichend löslich sein.
- *Transport des Zielanalyten aus der Matrix in das Extraktionsmittel*: Der Transport ist in der Regel diffusionskontrolliert und daher gebunden an die Extraktionszeit.
- *Eigenschaften der Matrix*: Die Extrahierbarkeit eines Stoffes scheitert oft an der Matrix, da der Zielanalyt darin eingeschlossen oder sehr fest sorbiert ist.

Schlacken aus Hausmüllverbrennungsanlagen enthalten neben variierenden Mengen an Chloriden und Sulfaten vor allem Silikate und Metalle in gebundener und gediegener Form. Diese Matrix hat eine spezifische Oberfläche von ca. 1 - 10 qm/g und ist durch den hohen Gehalt an anorganischen Salzen sehr polar. Salze polarer, organischer Carbonsäuren können nur eluiert werden, wenn die Matrix/Carboxylat-Wechselwirkungen entsprechend geschwächt und gelöst werden. Es stehen grundsätzlich zwei Möglichkeiten zur Auswahl:

- a) Überführen von Carboxylaten in Carbonsäuren (ansäuern mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) und Extraktion dieser mit einem wenig polaren Lösemittel (Ether, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) etc.
- b) Extraktion mit einem polaren Lösemittel (Wasser, Methanol), um damit die Carboxylate zu lösen.

Bei der Vorgehensweise a) ergibt sich das Problem, die stark puffernde Schlacke effektiv anzusäuern und daran anschließend wieder zu trocknen. Es bilden sich Klumpen, die nicht nur eine gleichmäßige Ansäuerung verhindern, sondern auch eine starke lokale Erhitzung der Schlacke zur Folge haben. Die notwendige Trocknung erfolgt am schonendsten durch Gefriertrocknung, bei der aber auch leichterflüchtige oder wasserdampfllüchtige Säuren verlorengelangen. Der Ansatz b) hat den Nachteil, daß mit polaren Extraktionsmitteln ein Teil der Matrix (Salze) gelöst wird, was zu Problemen bei der Probenaufbereitung führt. Vor allem ist es schwierig, sehr polare Carboxylate von anderen Anionen wie Sulfat zu trennen. Ebenso ist es möglich, daß schwerlösliche Organo/Metall-Komplexe nicht eluiert werden.

Folgende Extraktionsverfahren wurden untersucht:

- a) Soxhlet-Extraktion<sup>134</sup>
- b) Soxtec<sup>TM</sup>-Extraktion (Heißextraktion)
- c) ASE (Accelerated Solvent Extraction)<sup>135</sup>
- d) Ultraschallunterstützte Extraktion

<sup>132</sup> W. Ferstl *Diplomarbeit an der Universität Regensburg 1997*

<sup>133</sup> A. A. Clifford in: S. A. Westwood (Hrsg.) *Supercritical Fluid Extraction and its use in Chromatographic Sample Preparation 1993*, Blackie Academic and Professional London

<sup>134</sup> U. Wahle, W. Kördel, W. Klein *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* **1990**, 39, 121 - 128

<sup>135</sup> B. E. Richter, B. A. Jones, J. L. Ezzell, N. L. Porter *Anal. Chem.* **1996**, 68, 1033 - 1039

Diese wurden hinsichtlich Ihrer Eignung für die Extraktion von Schlacke von W. FERSTL geprüft. Zur Auswahl geeigneter Extraktionsmittel wurden Wiederfindungsversuche durchgeführt.<sup>132</sup> Dabei wurde Schlacke, die durch Ausglühen (550 °C, 5 Tage) kohlenstofffrei war, mit einem Gemisch verschiedener Säuren dotiert und anschließend in einer Soxtec™-Apparatur extrahiert (Durchführung vgl. Experimenteller Teil).

Tabelle 12: Tabelle der zur Dotierung verwendeten organischen Säuren für die Bestimmung von Wiederfindungsraten (je ca. 2 mg/kg Schlacke).

Säuren	pK <sub>s1/2/3</sub>
Buttersäure	4.8
Benzoessäure	4.2
Salicylsäure	3.0
Milchsäure	3.9
Citronensäure	3.1/4.8/6.4
Oxalsäure	1.2/4.2
Malonsäure	2.8/5.7
Maleinsäure	1.8/6.1
Bernsteinsäure	4.2/5.6
Adipinsäure	4.4/5.4
Oktandisäure	4.4/5.4

#### 2.3.4.2.2 Auswahl eines geeigneten Extraktionsmittels

##### a) Wiederfindungsbestimmungen in angesäuerter Schlacke und Extraktion mit MeOH bzw. MTBE

In Extrakten angesäuerter Schlacke konnten mit den genannten organischen Lösemitteln nur Spuren der dotierten Säuren wiedergefunden werden. Bei genaueren Untersuchungen des Verfahrens stellte sich heraus, daß durch die notwendige Gefrieretrocknung Verluste auftraten, da die Säuren mit den höchsten Dampfdrücken die geringsten Wiederfindungsraten aufwiesen. Zudem wird die Schlackematrix durch die Ansäuerung sehr stark angegriffen. Dies führt dazu, daß sich die Matrix zu einem großen Anteil auflöst und dann auch in den organischen Extrakten große Mengen an anorganischen Salzen und Silikaten gelöst werden, wodurch die weitere Aufarbeitung nahezu unmöglich wird.

##### b) Wiederfindungsbestimmungen nicht angesäuerter Schlacke mit MTBE, MeOH, Acetonitril und H<sub>2</sub>O

Mit Methanol und MTBE konnten nur Spuren der eingesetzten Dotierstandards wiedergefunden werden. Acetonitril war aufgrund seiner Hydrolyseempfindlichkeit im Alkalischen nicht geeignet. Die starken Carboxylat-Matrix-Wechselwirkungen sind anscheinend auch mit polaren, organischen Lösemitteln nicht aufzulösen. Bei der Extraktion mit Wasser war die Bestimmung relativ reproduzierbarer Wiederfindungsraten möglich. Die Extrakte wurden in diesem Fall gefrieretrocknet (alkalisch) und dann mit Propanol/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verestert. Mit Wasser wird die Matrix der Schlacke angegriffen und die (Ca)-Salze der untersuchten organischen Carbonsäuren sind mit Ausnahme von Oxalsäure ( $L_p = 2.9 \times 10^{-9}$  mol/l bei 25 °C) in Wasser leichtlöslich.<sup>136</sup>

<sup>136</sup> C R C Handbook of Chemistry and Physics, 1985-1986, 66<sup>th</sup> Ed., CRC Press Boca Raton, FL, B-68

Mit der intensiven Heißextraktion konnten auch Wiederfindungsraten für Oxalsäure bestimmt werden. Diese schwankten aber zwischen 80 % und 100 % und sind nur wenig reproduzierbar. Wie erwartet, wurden durch die wässrige Elution auch sehr viele anorganische Salze

Tabelle 13: Löslichkeit einiger Ca-Salze von Carbonsäuren in Wasser<sup>136</sup> (l. l. = leichtlöslich, n. l. = nicht löslich).

Calciumsalz	Summenformel	Löslichkeit in Wasser (g/100 ml)	
		kalt	heiß
Ca-Butyrat	Ca(C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	l.l.	l.l.
Ca-Salicylat	Ca(C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4.0	l.l.
Ca-Lactat	Ca(C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3.1	7.9
Ca-Maleat	Ca(C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	2.9	3.4
Ca-Benzoesat	Ca(C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	2.7	8.3
Ca-Malonat	Ca(C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	0.4	0.7
Ca-Succinat	Ca(C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> )	0.2	0.9
Ca-Citrat	Ca <sub>3</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub>	0.1	0.1
Ca-Oxalat	Ca(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	n.l.	n.l.

gelöst, die die Aufarbeitung der Extrakte durch Ausfällungen stark erschwerten.

Um blindwertfreie Analysen zu erhalten, war es entscheidend, sorgfältig ausgeglühte Glasfaserhülsen (SCHLEICHER&SCHÜLL) zu verwenden, da sonst hohe DOC-Werte gefunden wurden, die nach Auskunft der Firma auf Cellulose zurückzuführen sind.

Gleichzeitig mit den Untersuchungen zur wässrigen Extraktion wurde überprüft, ob organische Carbonsäuren auf getrockneten Schlacken haltbar sind oder durch biotischen bzw. abiotischen Abbau zersetzt werden. Dazu wurde eine dotierte

Schlacke hergestellt und in dunklen Flaschen gelagert. Mit dieser Schlacke wurden Wiederfindungsraten nach 2 h, 75 und 90 Tagen bestimmt.<sup>132</sup> Diese Wiederfindungsversuche zeigten, daß die dotierten Säuren auf den getrockneten Schlacken nicht abgebaut werden, sondern auch nach 90 Tagen noch stabil wiederzufinden sind.

#### 2.3.4.2.3 Auswahl eines Extraktionsverfahrens

Die Extraktionen mit Soxhlet, Soxtec<sup>TM</sup> und Ultraschall haben gegenüber der ASE-Methode den Vorteil, daß diese preisgünstig und einfach durchzuführen sind. ASE hingegen ist ein automatisiertes Verfahren und dadurch reproduzierbarer. Außerdem können Bedingungen (Druck, Temperatur etc.) gewählt werden, die bei den anderen Verfahren nicht möglich sind. Das klassische Soxhlet-Verfahren hat den Nachteil, daß es mit nicht siedendem Extraktionsmittel arbeitet und nur eine sehr geringe Durchmischung des Extraktionsgutes erlaubt. Daraus resultieren lange Extraktionszeiten. Die anderen Verfahren versuchen im wesentlichen, die Geschwindigkeit des Lösevorgangs durch Temperatur und Durchmischung zu beschleunigen. Bei einem Vergleich wässriger Extrakte aus den genannten Methoden zeigte sich, daß nach einer Optimierung der Extraktionsbedingungen die Soxtec<sup>TM</sup>-Extraktion die reproduzierbarsten und besten Wiederfindungen ermöglichte.<sup>132</sup> Ebenfalls gute Ergebnisse wurden mit ASE erzielt, wobei hier apparative Probleme durch Korrosion und kristallisierte Salzrückstände auftraten (zur Durchführung vgl. Experimenteller Teil und FERSTL<sup>132</sup>). Als optimales Verfahren wurde die Soxtec-Extraktion bei einer Lösezeit von ½ h und einer Nachwaschzeit von 3 h ermittelt. Für genauere Ausführungen zur Optimierung und Einstellung des Extraktionsverfahrens wird auf die Arbeit von W. FERSTL verwiesen.<sup>132</sup>

Tabelle 14: Übersicht über die Versuche zur Extraktion mit verschiedenen Methoden<sup>132</sup>. Mit Soxtec™ waren die insgesamt reproduzierbarsten und besten Wiederfindungen möglich. Fehler durch das analytische Verfahren traten besonders bei sehr polaren (Oxalsäure) und leichtflüchtigen (Buttersäure) Säuren auf.

Analyt	Extraktionsmethode			
	Soxhlet	Soxtec	ASE	U-Schallunt. Ext.
Wiederfindung in %				
Buttersäure	106	114	89	97
Benzoessäure	94	104	112	74
Adipinsäure	88	104	103	61
Oxalsäure	82	73	69	159
Succinsäure	80	97	97	38
Oktandisäure	75	75	81	59
Malonsäure	73	75	63	52
Maleinsäure	38	52	105	22
Salicylsäure	37	62	54	31



#### 2.3.4.2.4 Zusammenfassung und Diskussion

Die Extraktion stark polarer, organischer Komponenten aus der ebenfalls stark polaren Multi-komponentenmatrix Schlacke gelingt mit Wasser in einer kombinierten Koch(Löse)- und Heißdampfextraktion. Die Löslichkeit der sich gegebenenfalls bildenden Ca-Komplexe (z. B. Ca-Oxalat) ist groß genug, um eine effektive Elution im Spurenbereich ( $< 0.5 \text{ mmol/l}$ ) zu ermöglichen. Versuche mit weniger polaren Lösemitteln scheiterten an der starken Wechselwirkung zwischen den vorliegenden, organischen Salzen und sorptiven Stellen der Schlacke.

Durch Ansäuern der Schlacke, womit eine Überführung von Carboxylaten in weniger polare Carbonsäuren erreicht wird, könnten diese theoretisch für die Extraktion mit weniger polaren Lösemitteln wie z. B. MTBE, zugänglich gemacht werden.

Dabei wird allerdings die silikatische, stark puffernde Matrix weitgehend aufgelöst, so daß anorganische Komponenten in starkem Maße in den organischen Lösemitteln gelöst werden. Die weitere Aufarbeitung der Extrakte wird dadurch sehr erschwert. Zudem ist nach dem Ansäuern mit wässrigen Säuren ein Trocknungsschritt erforderlich, bei dem eine Vielzahl der protonierten Carbonsäuren verloren gehen.

Als reproduzierbarstes und einfachstes der untersuchten Extraktionsverfahren bietet sich die Soxtec<sup>TM</sup>-Extraktion an. Während die klassische Soxhlet-Extraktion sehr lange Extraktionszeiten erforderlich macht, ergeben sich bei der vollautomatischen ASE apparative Probleme (Korrosion) durch die Belastung der Eluate mit anorganischen Salzen.

Die ultraschallunterstützte Extraktion war in diesen Untersuchungen weniger effektiv als die Soxtec<sup>TM</sup>-Methode.

Zur blindwertfreien Extraktion der Schlacken war es notwendig, die verwendeten Glasfaserhülsen (SCHLEICHER & SCHÜLL) mehrere Tage bei  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  zu tempern, da auch Glasfaserhülsen durch den Herstellungsprozeß signifikante Mengen an Cellulose enthalten.

Die Wiederfindungsraten für die untersuchten Carbonsäuren lagen nach einer Optimierung der Bedingungen zwischen 50% und 114 %. Ungenauigkeiten von bis zu 20 % für leichtflüchtige oder stark polare Säuren ergaben sich auch aus der Derivatisierung und der Belastung der Proben mit Nebenprodukten und Blindwerten.

Um zu überprüfen, ob die dotierten Säuren auf der Modellmatrix abgebaut oder irreversibel sorbiert werden, wurde Schlacke mit einem Säurecocktail dotiert und in einer verschlossenen Flasche aufbewahrt. In regelmäßigen Abständen wurden Proben dieser Schlacke analysiert. Es war kein signifikanter Abbau in einem Zeitraum von 90 Tagen zu beobachten.

Die Derivatisierung der untersuchten Säuren zu Propylestern ist für vergleichende Untersuchungen mit bekannten Analyten brauchbar, scheint aber für ein Screening unbekannter Proben nicht geeignet.

### 2.3.4.3 Untersuchungen mit GC/MS<sup>137</sup>

#### 2.3.4.3.1 Probenvorbereitung

Nach der wässrigen Extraktion polarer, organischer Verbindungen und speziell kurzkettiger Carbonsäuren im Spurenbereich müssen die Analyten in eine Form überführt werden, die sie für gaschromatographische Untersuchungen zugänglich macht. Die Probenvorbereitung muß dazu in der Hauptsache drei Dinge leisten:

- Reinigung der Extrakte (clean-up)
- Anreicherung der Zielanalyten
- Überführung der Analyten in eine leichtflüchtige Form

Durch die hohen Konzentrationen von ca. 2 - 3 g/l  $\text{Cl}^-$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  sowie gelöste Schwermetallsalze und einen pH-Wert von 11 - 12 wird dies stark erschwert.

Die polaren Verbindungen verhalten sich hinsichtlich ihrer Löslichkeit ähnlich wie z. B. das in großem Überschuß vorhandene Sulfat. Die Abtrennung und Anreicherung von Spuren polarer, organischer Anionen erfordert sehr selektive und effektive Methoden. Die gereinigte Lösung muß möglichst problemlos derivatisiert werden können.

##### 2.3.4.3.1.1 Clean-up und Anreicherung durch Festphasenextraktion

Der wesentlichste Schritt der Probenvorbereitung ist die Überführung der Zielanalyten in ein organisches Lösemittel in dem diese derivatisiert und in einen Gaschromatographen injiziert werden können.

Flüssig/Flüssig-Extraktionen mit organischen Lösemitteln<sup>138</sup>, erfordern große Mengen an geeigneten Lösemitteln und sind wenig effektiv, um stark polare Komponenten aus Wasser zu eluieren. Es besteht die Gefahr, mit dem Lösemittel Blindwerte einzuschleppen. Die Festphasenmikroextraktion (SPME = Solid-Phase Micro Extraction) erlaubt die Anreicherung relativ unpolare Komponenten aus wässrigen Lösungen mit einfachen Mitteln,<sup>139, 140</sup> versagt aber für sehr polare Verbindungen, da die zur Verfügung stehenden SPME-Phasen keine ausreichende Selektivität für polare Komponenten im Spurenbereich besitzen.

Mit Hilfe der Festphasenextraktion (SPE = Solid-Phase Extraction) ist eine effektive und selektive Anreicherung der erwähnten Komponenten aus wässrigen Lösungen prinzipiell möglich.<sup>141</sup> Diese Methode wird bereits zur Isolierung mäßig polarer Verbindungen (Phenoxycarbonsäuren) aus komplexen Matrices mit lipophilen  $\text{C}_{18}$ -Festphasen angewandt.<sup>142</sup> Der Extraktions- und Trenneffekt beruht dabei auf den unterschiedlichen Dissoziationskonstanten organischer und anorganischer Säuren. Durch Protonierung können sehr polare organische Anionen in wesentlich unpolare Verbindungen überführt und so aus wässriger Lösung durch Reversed-Phase-Chromatography (RPC) abgetrennt werden.

Wegen der hohen Salzbelastung im vorliegenden Problem eignen sich Materialien und Verfahren, die auf Ionenaustausch- oder Ionenpaarungsmechanismen beruhen, nicht. Spuren organischer Anionen werden an den Sorptionsplätzen von anorganischen Anionen verdrängt und nicht effektiv sorbiert.

<sup>137</sup> H. Hirschlag, R. Köster *Fresenius J. Anal. Chem.* **1998**, 362, 274 - 280

<sup>138</sup> J. H. Brill, B. A. Narayanan, J. P. McCormick *Appl. Spectrosc.* **1991**, 45, 1617 - 1624

<sup>139</sup> L. Pan, J. Pawliszyn *Anal. Chem.* **1997**, 69, 196 - 205

<sup>140</sup> L. Pan, M. Adams, J. Pawliszyn *Anal. Chem.* **1995**, 67, 4396 - 4403

<sup>141</sup> C. Franke, L. Weil, R. Niessner *Fresenius J. Anal. Chem.* **1995**, 353, 203 - 205

<sup>142</sup> V. Pichon, C. C. D. Coumes, L. Chen, S. Guenu, M. C. Hennion *J. Chromatogr.* **1996**, 737, 25 - 33

Die bereits erwähnten sogenannten C<sub>18</sub>-Phasen sowie die etwas polarerer C<sub>8</sub>-Phasen bestehen aus einem Silikatgerüst, daß mit C<sub>18</sub>- bzw. C<sub>8</sub>-Alkoholen derivatisiert wurde, um die gewünschten unpolaren Eigenschaften zu erhalten. In wässrigen Lösungen mit pH < 2 werden jedoch das Silikatgerüst und die etherischen Bindungen hydrolysiert, so daß diese Art der Festphasen für das vorliegende Trennproblem nicht geeignet sind, da pH-Werte < 1 nötig sind, um die polaren Carbonsäuren effektiv zu protonieren. Stabil gegen saure Lösungen sind unpolare Divinylbenzol-Styrol Copolymere, die eine sehr hohe spezifische Oberfläche (ca. 1000 m<sup>2</sup>/g) besitzen und in reproduzierbar guter Qualität zur Verfügung stehen. Wässrige, stark salzhaltige Carbonsäurelösungen wurden mit Schwefelsäure auf < pH 1 eingestellt und mit NaCl versetzt. Nach Aufbringen dieser Lösung auf die Festphasen war es möglich, die Säuren mit MTBE zu reeluieren, zu derivatisieren (vgl. nächstes Kapitel) und zu analysieren. Damit konnten auch leichtflüchtige und sehr gut wasserlösliche Säuren (Buttersäure, Milchsäure) reproduzierbar angereichert werden. Die Wiederfindungsraten für diese Säuren betragen aber nur ca. 50 %. Die Derivatisierung war hier noch nicht optimiert.

Die Reproduzierbarkeit der Festphasenextraktion ist abhängig vom Procedere der Probenbehandlung und den einzelnen Schritten der Probenaufgabe (vgl. Experimenteller Teil).

*Tabelle 15: Wiederfindung (WDF) der Festphasenextraktion und Derivatisierung mit Diazomethan. Relative Standardabweichung (RSD) aus 6 Bestimmungen.*

	% WDF	% RSD
Buttersäure	51	5
Milchsäure	42	7
Malonsäure	65	8
Succinsäure	84	4
Benzoesäure	72	6
Salicylsäure	80	6
Adipinsäure	67	4
Oktandisäure	52	3

Da die untersuchten Säuren, wie erwähnt, sehr gut wasserlöslich sind, besteht die Gefahr, daß diese bei zu hohen Probevolumina wieder eluieren (Selbstelution). Bei zu geringen Probevolumina gelingt es dagegen nicht, die Probe verlustfrei auf die Festphasen zu überführen und diese effektiv zu benetzen. Ein wichtiger Optimierungsschritt bestand daher in der Untersuchung der Wiederfindung in Abhängigkeit des Aufgabevolumens. Mit 5 ml Probevolumen und der im Experimentellen Teil genauer beschriebenen Vorgehensweise ließen sich reproduzierbare Wiederfindungen auch für sehr wasserlösliche und flüchtige Verbindungen wie Milchsäure und Buttersäure bestimmen. Aufgrund ihrer hohen Säurestärke konnte Oxalsäure (pK<sub>s</sub>(1) = 1,04) nicht angereichert werden. Ebenso gelang es nicht, Citronensäure reproduzierbar zu isolieren.

#### 2.3.4.3.1.2 Derivatisierung polarer organischer Carbonsäuren

Durch Derivatisierung der aktiven Gruppen können die gaschromatographischen Eigenschaften organischer Säuren stark verbessert werden.<sup>143</sup> Höhere Flüchtigkeit, geringere Polarität und bessere thermische Stabilität erleichtern wesentlich die Trennung und verringern Probleme durch Sorption polarer Analyten an Bauteile des Gaschromatographen.<sup>144</sup> Methoden zur Derivatisierung direkt in wässriger Lösung mit z. B. Pentafluorphenyldiazoethan (PFPE)<sup>145</sup>, Pentafluorbenzylbromid (PFB-Br)<sup>146</sup> oder Pyrenyldiazomethan (PDMA)<sup>147</sup> haben den Vorteil, daß der schwierige und oft sehr kritische Wechsel des Lösemittels von Wasser zu einer passenden, organischen Phase stark erleichtert wird oder gar nicht nötig ist. Häufig verursachen aber die dabei durch Hydrolysereaktionen unweigerlich entstehenden Nebenprodukte<sup>148</sup> und Reste der Derivatisierungsreagenzien große Probleme. Besonders bei stark belasteten Matrices, wie sie Eluate aus Schlacken darstellen, ist daher ein Lösemittelwechsel, wie im vorangehenden Kapitel beschrieben, unumgänglich. Methoden zur Derivatisierung in organischer Phase können angewandt werden.

Für die Gaschromatographie häufig verwendete Derivate organischer Carbonsäuren sind Benzyl-, Silyl- und Alkylester.

Benzylester<sup>149</sup> sind relativ schwerflüchtig, weshalb vor allem Derivate längerkettiger Dicarbonsäuren für eine gaschromatographische Trennung nicht geeignet sind. Die Benzilylierung erfordert zudem relativ saubere Matrices für einen quantitativen Umsatz.

Sehr reaktive Silylierungsmittel haben den Vorteil, daß auch Hydroxygruppen verethert und damit deaktiviert werden können.<sup>150</sup> Die hohe Hydrolyseempfindlichkeit der Silylierungsmittel führt aber häufig zu sehr störenden Nebenprodukten in den Analyselösungen.

Unter den Alkylderivaten sind Methylester<sup>151</sup> am weitesten verbreitet.<sup>152</sup> Zu ihrer Darstellung existieren eine Reihe verschiedener Methoden und Derivatisierungsreagenzien. Ein großer Vorteil bei der GC/MS Analyse unbekannter Proben ist ferner, daß aufgrund ihrer häufigen Verwendung sehr viele Massenspektren von Methylestern in kommerziellen Spektrenbibliotheken vorhanden sind. Peaks unbekannter Verbindungen können so durch einen Vergleich mit Bibliotheksspektren leicht identifiziert werden.

Für die vorliegenden, unbekanntesten Schlackeextrakte wurde daher hauptsächlich die Derivatisierung mit Methylierungsreagenzien untersucht. Die bekannten Methoden zur Methylierung können nicht ohne weiteres für die Derivatisierung der nach der Festphasenextraktion anfallenden etherischen Lösung angewandt werden. Derivatisierungsreaktionen im Spurenbereich sind auch bei Verwendung sehr reaktiver Agenzien nie vollständig. Der Grad der Umsetzung hängt nicht nur von der Art der zu derivatisierenden Verbindung ab, sondern auch von dem verwendeten Lösemittel und der Konzentration des Derivatisierungsreagenzes. Verunreinigungen, die durch den Aufarbeitungsprozeß eingebracht werden, können die Derivatisierungsausbeuten stark beeinträchtigen. Die anzuwendende Methode muß deshalb in Hinsicht auf mögliche Verunreinigungen ausgewählt und optimiert werden.

Als Verunreinigungen aus der Festphasenextraktion spielen vor allem Wasser- und Salzspuren sowie geringe Reste an Säure eine Rolle. Es wurden daher Standardlösungen entsprechend Tabelle 16 mit Verunreinigungen versetzt, um den Einfluß spezifischer Verunreinigungen auf

<sup>143</sup> Y. Goos, B. Geypens, M. Hiele, P. Rutgeerts, G. Vantrappen *Anal. Chim. Acta* **1991**, 247, 223 - 227

<sup>144</sup> G. Grob Jr., G. Grob, K. Grob *J. Chromatogr.* **1978**, 156, 1 - 20

<sup>145</sup> C. O. Meese *Liebigs Ann. Chem.* **1985**, 67, 1711 - 1718

<sup>146</sup> D. L. Hachey, B. W. Patterson, P. J. Reeds *Anal. Chem.* **1991**, 63, 919 - 923

<sup>147</sup> N. Nimura, T. Kinoshita, T. Yoshida, A. Uetake, C. Nakai *Anal. Chem.* **1988**, 60, 2067 - 2075

<sup>148</sup> K. Kimura, M. Sawada, T. Shono *J. Chromatogr.* **1982**, 240, 361 - 368

<sup>149</sup> B. Schatowitz, G. Gercken *J. Chromatogr.* **1987**, 409, 43 - 54

<sup>150</sup> T. W. Greene *Protective Groups in Organic Synthesis* **1981**, 3rd ed., Wiley New York

<sup>151</sup> M. Amijee, J. Cheung, R. J. Wells *J. Chromatogr.* **1996**, 738, 43 - 45

<sup>152</sup> K. Blau, G. S. King (Hrsg.) *Handbook of Derivatives for Chromatography* **1978**, 16th ed., Heyden London

die Derivatisierungsausbeute zu bestimmen. Als weitere Parameter wurden die Reaktionstemperatur, die Reaktionsdauer und die Reagenzkonzentration überprüft. Für eine genaue Beschreibung der Arbeitsschritte bei der Durchführung der Derivatisierungen wird auf den Experimentellen Teil verwiesen.

Wiederfindungsraten leicht über 100 % ergaben sich durch die Verwendung von Malonsäuredimethylester als internen Standard, da dessen Derivatisierungseigenschaften mit eingehen. Es wurden Reihenversuche zur Derivatisierung einer Standardlösung mit repräsentativen, kurzkettigen Carbonsäuren und mit drei verschiedenen Methylierungsverfahren, die für das vorliegende Problem besonders geeignet erschienen,<sup>153</sup> durchgeführt. Zusätzlich wurde ein Reagenz zur Derivatisierung mit einer Trimethylsilylgruppe untersucht, da damit theoretisch auch die Deaktivierung von Hydroxygruppen möglich ist.

Derivatisierungen mit Diazomethan (DAM), N-Methyl-N-trimethylsilyl-trifluoracetamid (MSTFA) und Trimethyl-sulfonium-hydroxid (TMSH) wurden in etherischer Lösung ausgeführt. Eine Mischung aus MeOH/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ist geeignet, Carbonsäuren in methanolischer Lösung zu verestern. Allerdings müssen die erzeugten Ester nach der Derivatisierung in eine möglichst unpolare Phase überführt werden. Die Ergebnisse der Reihenversuche werden im Folgenden kurz dargestellt:

Tabelle 16: Überblick über die Reihenuntersuchung zur Bestimmung optimaler Derivatisierungsbedingungen für kurzkettige Carbonsäuren unter dem Einfluß von Verunreinigungen aus der Probenvorbereitung und Extraktion.

Reagenz →	DAM (0.2 M)	TMSH (0.2 M)	MSTFA (0.2 M)	MeOH/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Menge	100/200/400/800 µl	100/250/400/800 µl	100/200/400 µl	1:5/1:10
Temperatur	-70 °C/+4 °C/RT	50 °C	50 °C	50 °C
Zeit	30 min/1 h/2 h	15 min/1 h/2 h	10 min/1 h	30 min/1 h/2 h
<i>Modell-Verunreinigungen</i>				
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	100/200 mg/l	100/200 mg/l	100/200 mg/l	---
H <sub>2</sub> O	500/2000/5000/10000 mg/l	1000/2000/5000/10000 mg/l	1000/2000/5000/10000 mg/l	500/1000/4000 mg/l
Salz <sup>a)</sup>	NaCl/Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /NaHCO <sub>3</sub>	NaCl/Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /NaHCO <sub>3</sub>	NaCl/Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /NaHCO <sub>3</sub>	NaCl/Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>

a) 100 mg/ml Salzzugabe.

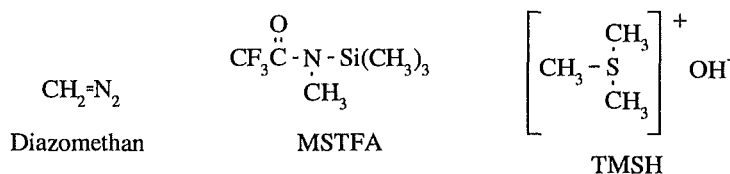


Abbildung 25: Strukturformeln der verwendeten Derivatisierungsreagenzien. In Ergänzung zu diesen Reagenzien wurde eine Mischung aus MeOH/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> untersucht.

<sup>153</sup> D. R. Knapp, *Handbook of Analytical Derivatization Reactions* 1979, John Wiley & Sons New York

### Methylierung mit MeOH/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Die besten Ergebnisse wurden bei Verwendung einer Lösung von 100 µl H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in 1 ml methanolischer Carboxylatlösung erzielt. Die Veresterung wurde bei 50 °C in einem dicht verschlossenen Kolben über 2 h durchgeführt. Nach Neutralisation und Extraktion in MTBE und Trocknung mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konnten die Methylester gaschromatographisch detektiert werden. Die Derivatisierungsausbeuten wurden kaum durch Salz- und Wasserspuren beeinflusst. Durch den notwendigen Extraktionsschritt polarer Methylester aus einer methanolhaltigen, wässrigen Phase in die MTBE Phase und eventuell auch durch die hohe thermische Belastung während der Derivatisierung waren die Ausbeuten speziell für Milchsäure, Malonsäure und Salicylsäure sehr gering. Ein weiterer Nachteil war der relativ hohe Zeitaufwand durch Derivatisierung und flüssig-flüssig Extraktion.

### Derivatisierung mit TMSH

Die besten Umsätze wurden mit 200 µl 0.2 M, methanolischer TMSH-Lösung bei einer Reaktionszeit von 1 h erzielt. Die mit TMSH häufig angewandte, sogenannte „flash“-Derivatisierung von Fettsäuren im heißen Injektor ohne vorherige Reaktionszeit erwies sich bei kurzkettingen Säuren als nicht effektiv. Sowohl Wasser als auch Salz und Säure wirkten

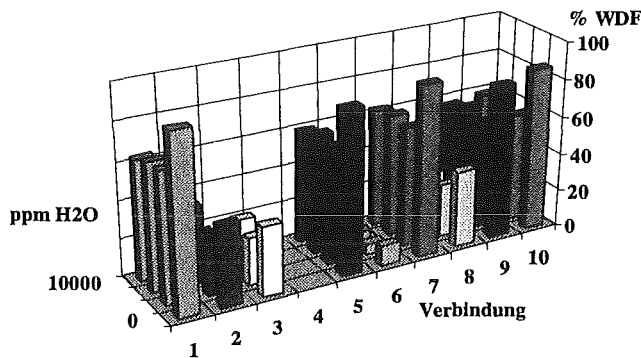


Abbildung 26: Wiederfindung der Derivatisierung mit TMSH unter Zusatz geringer Mengen Wasser. Die Wiederfindung (WDF) nimmt gegenüber trockenen Proben deutlich ab. Succinsäure (4) konnte wegen stark störender Nebenprodukte nicht quantifiziert werden (Zuordnung der Säuren lt. Tabelle 18).

sich negativ auf die Wiederfindung aus. Wahrscheinlich durch Hydrolyse wurden Nebenprodukte in signifikanter Menge gebildet, die die Quantifizierung von Succinsäure störten. Bemerkenswert ist das Vorkommen geringer Mengen von

Methyl-Malonsäuredimethylester, der durch Methylierung der aciden C-H-Bindung des Malonsäuredimethylesters entsteht. Die Anwendung von TMSH für das vorliegende Derivatisierungsproblem scheint möglich, wenngleich aber nicht optimal.

### Derivatisierung mit MSTFA

In sauberen Proben wurden mit MSTFA gute Umsätze erzielt. Eine Reagenzmenge von 200 µl in 1 ml etherischer (MTBE) Lösung lieferte die besten Resultate. Allerdings entstanden schon bei geringen Konzentrationen von Wasser Nebenprodukte, die nicht nur die Auswertung und Quantifizierung sehr störten, sondern auch die Kapillarsäulen des Gaschromatographen stark angriffen. Für längere Versuchsreihen schien MSTFA deshalb nicht gut geeignet.

Derivatisierung mit Diazomethan (DAM)

Mit Diazomethan konnten reproduzierbare Wiederfindungen auch in Gegenwart der erwähnten Verunreinigungen bestimmt werden. Die besten Resultate ergaben sich bei einer Konzentration von 500  $\mu\text{l}$  Diazomethan und 1 ml Standardlösung.

*Tabelle 17: Für Derivatisierungsversuche verwendete Säuren und Wiederfindungen (WDF) für Diazomethanderivatisierung von Standardlösungen mit 1000  $\mu\text{g/l}$   $\text{H}_2\text{O}$  und Zugabe von Salz (Interner Standard: Malonsäuredimethylester).*

Nr.	Verbindung	WDF(%)
1	Buttersäure	59
2	Milchsäure	98
3	Oxalsäure	92
4	Succinsäure	123
5	Benzoessäure	109
6	Äpfelsäure	59
7	Oktansäure	73
8	Salicylsäure	112
9	Adipinsäure	79
10	Oktandisäure	88

Bis zu dieser Menge traten durch Nebenreaktionen keine Störungen auf. Noch höhere Dosierungen bis 800  $\mu\text{l}$  DAM führten bei einer starken Zunahme der Nebenprodukte nicht zu einer wesentlichen Verbesserung der Wiederfindung. Als Nebenprodukte der Derivatisierung trat in allen Proben vor allem Methoxyessigsäuremethylester und Dimethoxyethan auf.

In den Proben mit den höchsten Konzentrationen an  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bildete sich ein weißliches Polymerisat, das aber nicht störend bei der weiteren Aufarbeitung war. Maleinsäure konnte mit Diazomethan nicht derivatisiert werden. Untersuchungen zeigten, daß sich sehr leichtflüchtige Abbauprodukte bildeten, die durch Spaltung der Doppelbindung entstanden.

Die Herstellung, Anwendung und Lagerung von DAM in Trockeneis war bei Einhaltung der Sicherheitsvorschriften als unproblematisch.

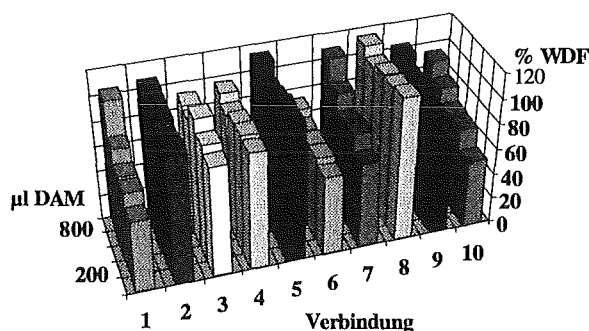


Abbildung 27a: Wiederfindungsraten bei Derivatisierung mit unterschiedlichen Volumina 0.2 M etherischer Diazomethanolösung. Optimal hinsichtlich Nebenproduktbildung und Umsatzrate sind ca. 400  $\mu\text{l}$  Diazomethan (Zuordnung der Säuren lt. Tabelle 18).

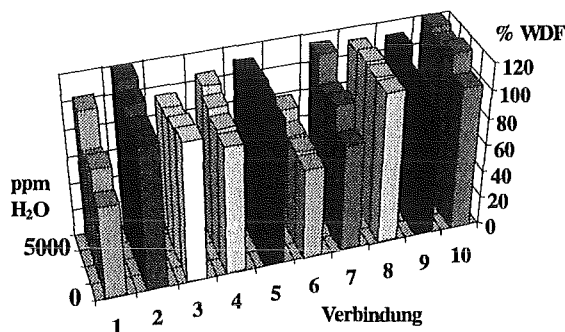
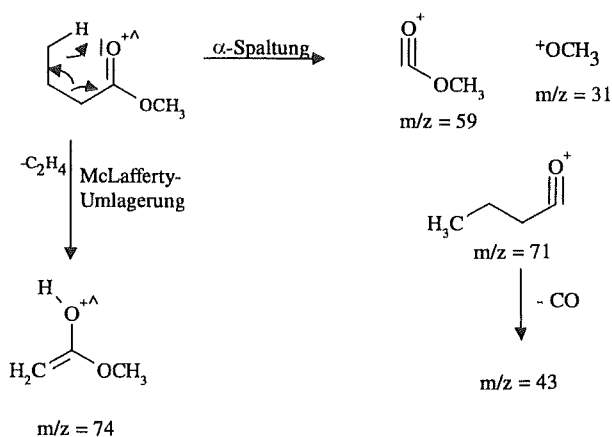


Abbildung 27b: Wiederfindungsraten bei Derivatisierung mit Diazomethan und zunehmendem Wassergehalt in den Proben. Die Wiederfindung wird durch Zusatz von Wasser eher besser (Zuordnung der Säuren lt. Tabelle 18).

### 2.3.4.3.2 GC/MS Kopplung (EI und CI) zum Nachweis polarer Komponenten

Der Vorteil der GC/MS Kopplung liegt in der Kombination der hohen Auflösung moderner Kapillargaschromatographie und dem Nachweis der getrennten Analyten über deren Massenspektrum. Bei Verwendung eines massenselektiven Detektors wird der Gasstrom, der die Analyten enthält, kontinuierlich durch einen Elektronenstrahl ionisiert (elektronische Ionisierung, EI). Dabei entstehen Ionen aus Molekülbruchstücken, die aufgetrennt und im Massendetektor analysiert werden. Es wird sowohl die Summe des Ionenstroms, als auch das nach  $m/z$ -Verhältnissen aufgetrennte Signal aufgezeichnet. Aus dem Gesamtionenstrom wird das eigentliche Chromatogramm (Intensität gegen Retentionszeit) erstellt. Das Massenspektrum kann softwaregestützt mit Einträgen in Spektrenbibliotheken verglichen werden. Die Trennung komplexer Gemische und die Identifizierung unbekannter Substanzen wird dadurch stark erleichtert. Bedingung für die Identifizierung ist die Vergleichbarkeit der erhaltenen Spektren mit den Einträgen in Spektrenbibliotheken, die mit anderen Methoden gewonnen



wurden. Das Fragmentierungsmuster eines Moleküls, das charakteristisch für eine Substanz ist, hängt idealerweise nur von der Energie der Elektronen ab, mit denen eine Ionisierung herbeigeführt wird. Der Energieübertrag durch Elektronenbeschuss führt zum Bruch von Bindungen, wodurch ionisierte Bruchstücke entstehen, die in einem Massendetektor qualitativ und quantitativ analysiert werden können und charakteristisch für eine Verbindung sind.<sup>154</sup>

Abbildung 28a: McLafferty-Umlagerung und  $\alpha$ -Spaltung von Butansäuremethylester. Reaktionswege nach elektronischer Ionisierung.<sup>154</sup>

Die, für analytische Zwecke verwendete Ionisierungsenergie ist 70 eV. Damit wurden auch die Spektren in üblichen Spektrenbibliotheken gewonnen. Diese Energie beträgt ein Vielfaches der Bindungsenergie einer gewöhnlichen C-H-Bindung (ca. 4 eV). Besonders bei leicht fragmentierenden Molekülen wie z. B. Carboxylaten führt dies zu sehr starker Bruchstückbildung mit Fragmenten im  $m/z$ -Bereich  $< 60$ . In diesem Massenbereich sind Massenspektren nicht mehr charakteristisch, da viele, häufig auftretende Bruchstücke in diesem Bereich liegen und zudem ubiquitäre „Verunreinigungen“ wie  $\text{CO}_2$  oder Luft stören. Der Vergleich eines Spektrums mit Einträgen in einer Spektrenbibliothek ergibt in solchen Fällen oft, daß für das

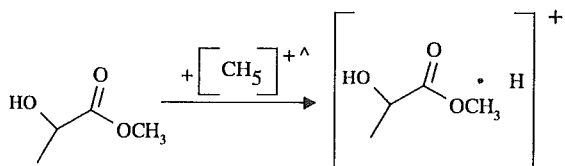


Abbildung 28b: Protonenübertragung durch protoniertes (energetisch angeregtes) Methan auf Milchsäuremethylester

gesuchte Spektrum eine Reihe ähnlicher Verbindungen mit gleicher Wahrscheinlichkeit in Frage kommen. Fehlt ein Molekülionenpeak, ist eine eindeutige Identifizierung fast unmöglich.

Mit Hilfe der sogenannten chemischen Ionisierung (CI) ist es möglich, die Molmasse einer Verbindung zuverlässig zu bestimmen.

Dabei wird mit Hilfe eines „Moderators“ die hohe Energie der primären Elektronenstrahl-Ionisierung absorbiert und sanft an die eigentli-

<sup>154</sup> M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie* 1991, 4. Auflage, Thieme Stuttgart New York, 222



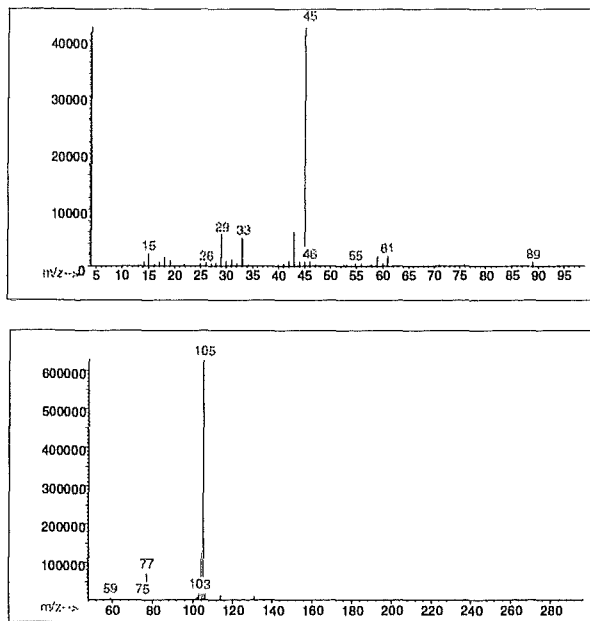


Abbildung 29: Vergleich EI- (oben) und CI- (unten) Spektrum von Milchsäuremethylester ( $M = 104$  g/mol). Unten ist der  $M+1$  Peak deutlich als Hauptpeak erkennbar.

chen Zielanalyten übertragen. Ein Reaktandgas wird dazu in hohem Überschuss in die Ionisierungszone gebracht und elektronisch ionisiert. Infolge der Ionisierung werden Protonen des Reaktandgases abgespalten, die andere, neutrale Reaktandgasmoleküle protonieren. Diese wirken als sehr starke Säuren und können ihrerseits die eigentlichen Zielanalyten schonend protonieren. Der Energieeintrag in das Zielmolekül ist relativ gering, so daß, wenn überhaupt, nur sehr schwache Bindungen brechen. Bei geeigneter Auswahl des Reaktandgases können mit sehr hoher Ausbeute Signale des protonierten Zielanalyten erhalten werden ( $m/z = M+1$ ).

Im vorliegenden Fall (Carbonsäuremethylester) wurden sehr gute Ergebnisse mit Methanol als Reaktandgas erzielt. Für eine genaue Beschreibung der Reaktandgasauswahl und der Einstellung geeigneter MS Bedingungen wird auf den Experimentellen Teil verwiesen.

Da CI-Spektren stark von den apparativen Möglichkeiten des verwendeten Massendetektors abhängen, existieren keine kommerziellen Datenbanken für CI-Spektren. Es bestand aber die Möglichkeit, eigene Spektren-Datenbanken zu erstellen, die dann mit unbekanntem Spektren gut verglichen werden konnten. Dennoch ist aber die Verwendung der EI mit der Möglichkeit des Spektrenvergleichs zur Identifikation unbekannter Substanzen unverzichtbar.

Da es möglich war, softwaregesteuert von elektronischer zu chemischer Ionisierung zu wechseln, konnten alle Proben direkt hintereinander mit identischen gaschromatographischen Bedingungen im EI- und im CI-Modus analysiert werden, so daß jeder Peak über einen Bibliotheksvergleich und durch Ermittlung der Molmasse bestimmt werden konnte.

### 2.3.4.3.3 Wiederfindungsversuche an dotierter Schlacke

Durch die Verbindung des optimierten Extraktionsverfahrens und der Probenaufbereitung ist es möglich, reproduzierbare Wiederfindungen für eine Säuremischung zu erhalten, die auf eine kohlenstofffreie Modellschlacke (ausgeglühte Schlacke) aufgebracht wurde.

Mit Hilfe einer Versuchsreihe wurde das gesamte Analyseverfahren hinsichtlich Nachweisgrenzen und Fehlern sowie auf eventuell auftretende Blindwerte untersucht.

Es wurde insgesamt neunmal eine dotierte Modellschlacke (ausgeglühte, kohlenstofffreie Schlacke) auf gleiche Weise extrahiert und aufbereitet:

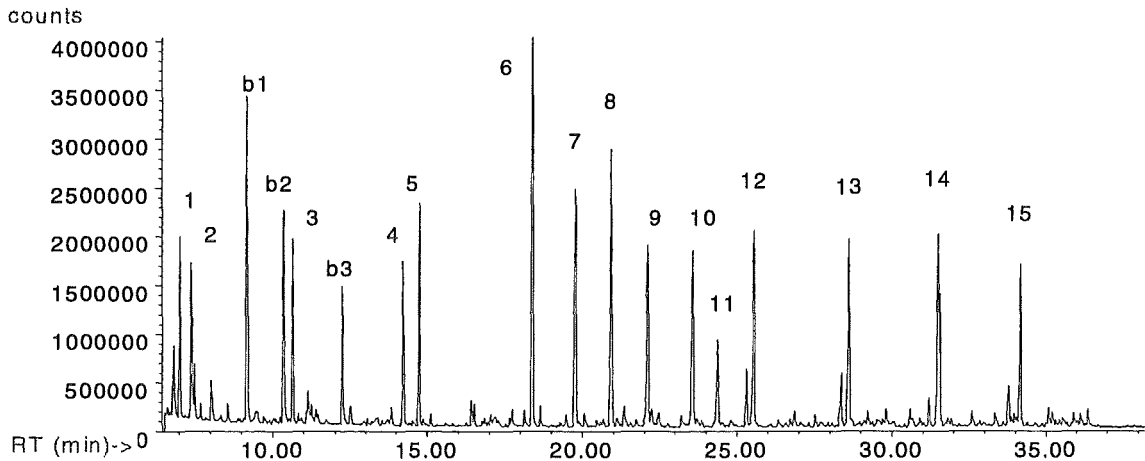


Abbildung 30: RIC (Reconstructed Ion Chromatogram) eines aufbereiteten Extraktes dotierter Modellschlacke. Die eingesetzten Konzentrationen betragen ca. 200 µg/kg pro Säure. Zuordnung der einzelnen Peaks nach unten stehender Tabelle. Retentionszeiten RT in min.

Tabelle 18: Retentionszeiten und Wiederfindung (WDF) der dotierten Mono- und Dicarbonsäuren aus Extrakten dotierter Modellschlacke. Blindwerte entstehen vor allem durch Derivatisierung oder werden über Septen eingeschleppt (Phthalate). Die Wiederfindungsraten sind Mittelwerte aus 9 Messungen. Angegeben ist zusätzlich die prozentuale Standardabweichung (% STD) für die Wiederfindung der jeweiligen Verbindungen.

Nr.	RT (min)	Verbindung (jeweils die Methylester)	Gehalt (µg/kg)	% WDF	% STD
1	7.48	Buttersäure	188	48	4
2	8.51	Milchsäure	212	28	10
b1	9.02	Blindwert (Deriv.)			
b2	9.76	Blindwert (Deriv.)			
3	11.41	Pentansäure	196	73	7
4	15.51	Malonsäure	224	36	15
5	16.13	Hexansäure	184	54	3
b3	20.15	Blindwert (MTBE-Peroxid)			
6	20.46	Succinsäure	252	85	13
7	22.12	Methylsuccinsäure	200	47	2
8	23.49	Benzoessäure	196	62	3
9	24.94	Pentandisäure	192	49	8
10	26.72	Phenyllessigsäure	196	53	3
11	27.67	Salicylsäure	206	20	28
12	29.16	Adipinsäure	202	57	6
13	32.93	Heptandisäure	216	55	6
14	36.48	Oktandisäure (+Phthalat)	195	51	14
15	39.79	Nonandisäure	206	47	8

Die Wiederfindungsversuche für die verwendete Säuremischung auf Modellschlacke zeigten, daß die eingesetzten Säuren, abhängig von deren Art, mit Ausbeuten von 20 - 85 % gefunden werden. Die Standardabweichungen lagen unter 15 % (mit Ausnahme der schlecht zu extrahierenden Salicylsäure). Am reproduzierbarsten wurden die etwas unpolare Säuren wiedergefunden.

Stabile und reproduzierbare Wiederfindungsraten sind nur möglich, wenn alle Verfahrensschritte standardisiert und reproduzierbar durchführbar sind. Die Kombination halbautomatischer Soxtec<sup>TM</sup>-Extraktion mit Festphasenextraktion und Derivatisierung mit DAM ist hinreichend standardisierbar, so daß auch bei relativ geringen absoluten Wiederfindungen reproduzierbare Messungen möglich sind.

Die Nachweisgrenzen für die untersuchten Säuren liegen bei ca. 50 µg/kg; die schlechter wiederzufindende Milchsäure und Salicylsäure können erst ab einer Konzentration von ca. 100 µg/kg sinnvoll identifiziert und quantifiziert werden. Die Nachweisgrenzen des analytischen Verfahrens werden weniger durch apparative Bedingungen eingeschränkt, als vielmehr durch den relativ hohen Hintergrund des Chromatogramms, unter dem eine Reihe von organischen Verbindungen im unteren µg/kg-Level liegen. Die größten Verluste und die meisten Fehlerquellen entstehen durch die Extraktion und die Festphasenanreicherung.

Bei den Blindwerten b1 und b2 handelte es sich um Methoxyessigsäure und Dimethoxyethan. Ein Peroxid (b3) des verwendeten MTBE störte die Trennung nicht weiter. Dimethylphthalat, das mit Oktandisäuredimethylester eluiert und dessen Quantifizierung störte, stammte aus GC- und Flaschensepten. Ebenfalls aus Flaschensepten stammten geringe Alkanblindwerte (nicht gesondert gekennzeichnet) bei RT (Retentionszeit) ca. 25.2 min und RT ca. 29.3 min.

### 2.3.4.3.4 Bestimmung polarer Komponenten in Schlacken A und B

Die Extraktion von Schlackeproben erfolgte nach den beschriebenen Verfahren. Die Ergebnisse der Extraktionen sind in Tabelle 19 zusammengefaßt. Verbindungen, die nicht sicher identifiziert werden konnten, wurden nicht aufgeführt.

Deutlich war, daß die Schlackeextrakte in der Regel höhere Phthalatkonzentrationen aufwiesen, als in Blindwerten gefunden wurden. Da die Phthalat-Blindwerte aber stark schwanken können, wurden Phthalate nicht als Schlackeanteile quantifiziert. Die in den Realextrakten vorhandene Terephthalsäure wurde dagegen nicht in Blindproben festgestellt und ist daher als Schlackebestandteil gekennzeichnet.

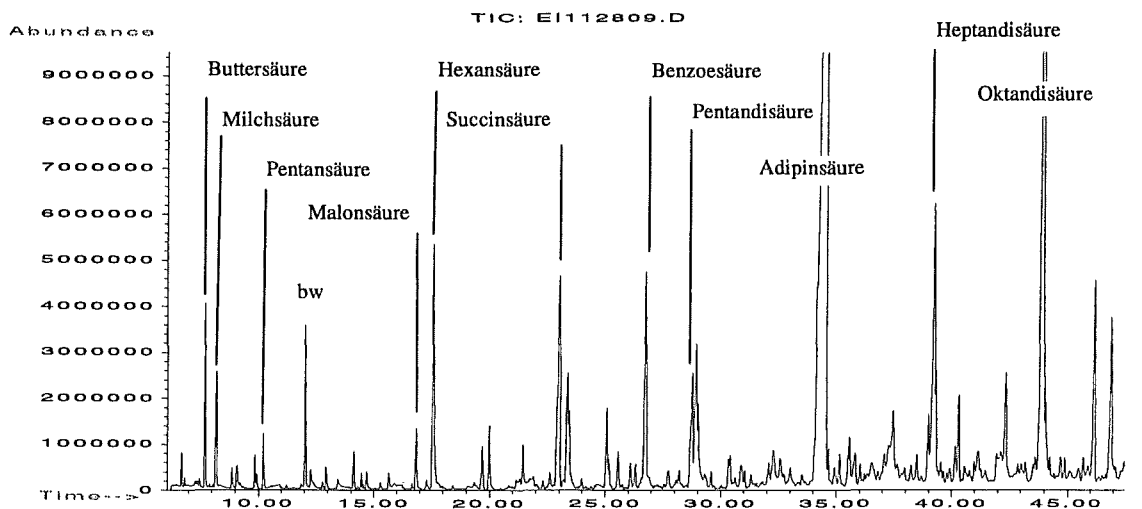


Abbildung 32: Chromatogramm eines aufbereiteten, wässrigen Extraktes von Schlacke A. Gekennzeichnet sind die wichtigsten, identifizierten Verbindungen (Retentionszeit („Time“) in min).

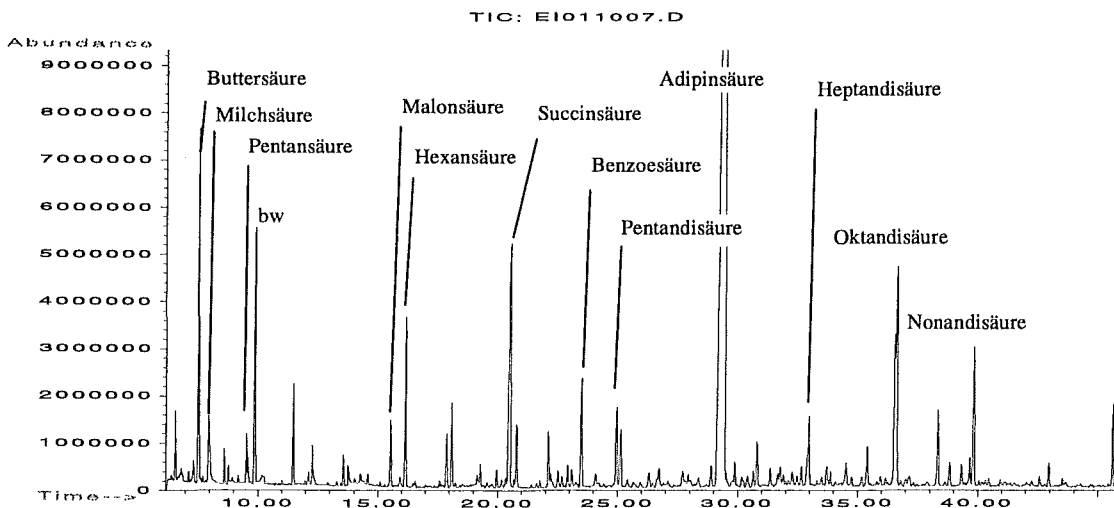


Abbildung 31: Chromatogramm eines aufbereiteten, wässrigen Extraktes von Schlacke B. Gekennzeichnet sind die wichtigsten, identifizierten Peaks. Temperaturprogramm mit einer um 2 °C/min schnelleren Aufheizrate als in obigem Chromatogramm der Schlacke A (Retentionszeit („Time“) in min).

Tabelle 19: Zusammenstellung der in den Schlacken **A** und **B** gefundenen Säuren. Die Qualitätsangaben beziehen sich auf die Quantifizierung (+++ < 10 % STD; ++ < 20 % STD; + = Quantifizierung unsicher; n. n. = nicht nachgewiesen).

Substanz	A in µg/kg	B in µg/kg	Qualität
Buttersäure	950	1910	+++
Pentansäure	750	360	+++
Hexansäure	2460	550	+++
Heptansäure	800	220	++
Oktansäure	780	250	+
Dodekansäure	130	n.n.	+
Benzoesäure	1150	440	+++
Phenylethansäure	50	n.n.	++
Malonsäure	580	290	++
Succinsäure	1070	1480	+++
Methylbutandisäure	410	130	++
Pentandisäure	750	220	+++
Adipinsäure	11000	11740	+++
Heptandisäure	1690	< 100	+++
Oktandisäure	1010	380	++
Nonandisäure	2780	370	++
Terephthalsäure	450	200	+
5-Oxo-hexansäure	420	400	+
4-Oxo-oktansäure	140	n.n.	+
8-Oxo-nonansäure	280	190	+
9-Oxo-dekansäure	350	n.n.	+
Milchsäure	4790	1400	++
Salicylsäure	170	n.n.	++

Auffällig ist der hohe Gehalt an Adipinsäure, der in beiden Proben bei ca. 11 mg/kg Schlacke liegt. Mögliche Quellen für Adipinsäure sind die in Kapitel 2.3.1 beschriebenen Abbaureaktionen von Polymeren (Nylon), sowie die Oxidation von C<sub>6</sub>-Ringen, die zu Adipinsäure als erstem stabilen Abbauprodukt führt.

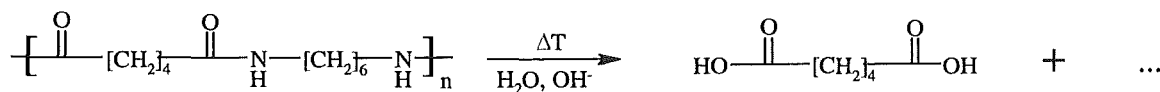


Abbildung 33: Adipinsäure kann durch thermische Zersetzung und Hydrolyse von Nylon(6,6) entstehen.

Andere kurzkettige Säuren wie die einfachen Carbonsäuren und Dicarbonsäuren mit Kettenlängen von C<sub>3</sub> bis C<sub>9</sub> sind ebenfalls in teilweise hoher Konzentration vorhanden.

Milchsäure ist als ein Hauptprodukt vieler Gärprozesse (Milchsäuregärung) allgegenwärtig und kann direkt mit unverbrannten Anteilen in Schlacke eingetragen werden. Als sehr kurzkettige Säure kann sie auch durch Abbau von Fetten und anderen Naturstoffen entstehen.

Der Kohlenstoffgehalt der hier quantifizierten Säuren beträgt 18 mg/kg (A) bzw. 10 mg/kg (B) und stellt damit nur ca. 2 % des gesamten organisch gebundenen Anteils (ca. 1 g/kg Schlacke, vgl. Kapitel 2.3.4) dar. Entsprechend ist nicht zu erwarten, daß die gesamte Säurekonzentration von ca. 0.4 mmol/kg H<sup>+</sup>-Äquivalenten (0.2 mol/kg bei B) einen Einfluß auf den pH-Wert der Schlacke hat (ANC<sub>7.5</sub> (A) = 1.3 mol/kg). Die Komplexbildungskapazität der ge-

fundenen Säuren ist gering ( $\log[K_{\text{Diss (Cu-Lactat)}}] = -2.54$ , für Milchsäure als der am stärksten komplexierenden Säure).

Die verschiedenen, nachgewiesenen Säuren dienen als Indikator für Abbauprozesse in Schlacke, da sie sicher eine leicht abbaubare Fraktion des Gesamtkohlenstoffgehaltes darstellen und empfindlich nachzuweisen sind. Mikrobielle Aktivität muß auf jeden Fall zu einer Veränderung des Säuremusters in Schlacken führen, so daß auch Rückschlüsse auf andere, höhermolekulare Verbindungen möglich sind. Die Entwicklung der Säurekonzentrationen im Verlauf der Ablagerung sollte schon innerhalb kurzer Zeit zeigen, ob und inwieweit leicht abbaubare Bestandteile der Schlacke auch tatsächlich abgebaut werden.

#### 2.3.4.4 Untersuchungen mit Ionenchromatographie

##### 2.3.4.4.1 Auswahl und Prüfung geeigneter Säulen und Verfahren

Als flüssigchromatographische Methode erlaubt die Ionenchromatographie die Analyse wässriger Lösungen. Die Probenvorbereitung wird dadurch stark erleichtert und es können problemlos sehr polare organische Säuren analysiert werden, die mit Gaschromatographie nicht einfach zugänglich sind. Wie bereits erwähnt, ist der Hauptnachteil dieser Methode die verglichen mit der GC geringe Auflösung und die schlechte Identifizierbarkeit von Analyten. Durch spezielle Detektoren (sog. Suppressionssysteme) können für organische Säuren Nachweisgrenzen bis 1 mg/l erreicht werden.

Zur Untersuchung von Schlackeeluat wurden zwei Trennverfahren getestet:

- Ionenausschlußchromatographie<sup>155</sup>
- Ionenaustauschchromatographie<sup>156</sup>

Die Ionenausschlußchromatographie wird im Experimentellen Teil (HPLC) beschrieben. Mit diesem Trennprinzip konnte aber keine ausreichende Trennung der kurzkettigen Säuren von den in großem Überschuß vorhandenen anorganischen Anionen (vor allem Sulfat und Chlorid) erreicht werden.

Eine bessere Trennung der organischen Anionen gelang mit der Ionenaustauschchromatographie. Die Ionenaustauschchromatographie für Anionen ist das klassische Trennprinzip der Ionenchromatographie. Für dieses Trennverfahren stehen eine Reihe unterschiedlicher Säulen zur Verfügung, die sehr flexibel eingesetzt werden können. Die Ionenaustauschchromatographie basiert auf der für verschiedene Säuren (Anionen) unterschiedlichen Selektivität von Anionenaustauschern. Als Eluent werden dabei stark alkalische, wässrige Lösungen von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oder NaOH verwendet. Generell eluieren organische Carbonsäuren in der Reihenfolge (zunehmende Retentionszeit):

Aliphatische Carbonsäuren < Aromatische Monocarbonsäuren < aliphatische Dicarbonsäuren

Durch geeignete Variation der Konzentrationen eines NaOH-Eluenten (vgl. Experimenteller Teil) ist eine ausreichende Trennung organischer und anorganischer Anionen möglich. Da es wegen der Probenvorbereitung (vgl. nächstes Kapitel) nötig war, jede Probe zweimal zu untersuchen, wurden zwei Gradientenprogramme der Eluentkonzentration entwickelt. In einem Programm wurde die Trennung der aliphatischen (früh eluierenden) Monocarbonsäuren (vgl. Abbildung 34) und in einem anderem die Trennung der später eluierenden Dicarbonsäuren (vgl. Abbildung 35) optimiert.

##### 2.3.4.4.2 Extraktion und Probenvorbereitung

Die Extraktion von Schlackeproben für die Ionenchromatographie erfolgte analog zu den GC/MS Untersuchungen (vgl. Kapitel 2.3.4.1). Die Extrakte wurden jedoch nicht bis ca. 5 ml sondern auf genau 25 ml eingeeengt. Dadurch wurde zwar die Nachweisgrenze um Faktor 5 erhöht, es traten aber deutlich weniger Probleme mit  $\text{Cl}^-$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  auf.

Wie im Experimentellen Teil näher beschrieben, konnte durch Entfernung von Kationen (vor allem Calcium) aus dem Eluat mit OnGuard™ Kartuschen die Detektion von Formiat, Acetat, Lactat und Pyruvat wesentlich verbessert werden. Da diese Kartuschen Dicarbonsäuren ab-

<sup>155</sup> J. Weiß *Ionenchromatographie* 1991, 2. Auflage, VCH Verlag Weinheim, 219 - 230

<sup>156</sup> J. Weiß, *ibid.*, 128 - 132

sorbieren, wurde jede Probe einmal mit und einmal ohne vorherige Filtration über OnGuard™ Kartuschen analysiert und gemessen. Weitere Probenvorbereitung war nicht nötig.

#### 2.3.4.4.3 Wiederfindungsbestimmungen

Wie für die GC/MS-Untersuchungen wurde das Analyseverfahren mittels Ionenchromatographie durch Wiederfindungsversuche überprüft. Als kohlenstofffreie Modellschlacke wurde wieder ausgeglühte Schlacke verwendet.

*Tabelle 20: Übersicht über Wiederfindung polarer organischer Säuren mit Ionenchromatographie aus dotierten Eluaten kohlenstofffreier Schlacke.*

Substanz	WDF %
Weinsäure	95
Succinsäure	99
Milchsäure	108
Oxalsäure	102
Zitronensäure	91
Essigsäure	106
Ameisensäure	100
Brenztraubensäure	100

Zur Bestimmung von Wiederfindungsraten wurde die ausgeglühte Schlacke mit einem Säuregemisch (Konzentration ca. 2 mg/kg je Säure) dotiert, extrahiert und wie beschrieben analysiert. Dabei wurden auch in Eluaten nicht dotierter ausgeglühter Schlacken geringe Blindwerte für Essigsäure (< 1 mg/kg) und Ameisensäure (< 0.5 mg/kg) gefunden. Dies wird auf die sehr weite Verbreitung dieser Säuren zurückgeführt und wurde in den Wiederfindungsversuchen und den Analysen durch Subtraktion von 1 bzw. 0.5 mg/kg berücksichtigt.

Es konnten für alle untersuchten Säuren gute Wiederfindungsraten bestimmt werden. Ungenauigkeiten traten vor allem bei Milchsäure und Essigsäure auf, da diese beiden Säuren in einem sehr ähnlichen Retentionsbereich eluieren. Bei hohen Überschüssen einer Säure war eine saubere Trennung nicht zu erreichen.



#### 2.3.4.4.4 Untersuchung von Schlackeextrakten

In den Extrakten der untersuchten Schlacken traten neben den gesuchten Säuren noch Signale weiterer Säuren auf, die nicht identifiziert wurden. Dazu kamen Signale anorganischer Ionen wie Nitrat, die ebenfalls in geringen Mengen in den Schlacken enthalten sind. Koelutionen sind daher schwer auszuschließen und können die Genauigkeit der Meßergebnisse beeinträchtigen. Besonders bei Lactat und Acetat trat eine nicht weiter aufzutrennende Koelution auf, da sehr viel mehr Acetat als Lactat gefunden wurde. Lactat ist in den Realproben nur noch als Schulter im Acetatpeak zu erkennen.

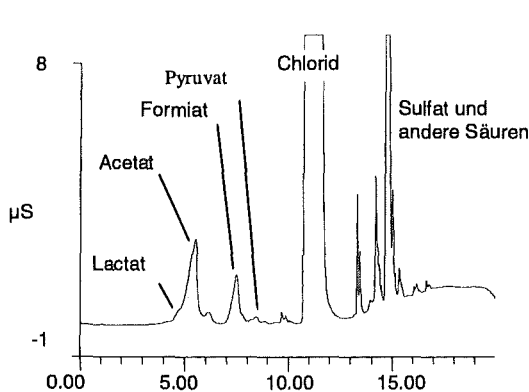


Abbildung 34: Chromatogramm eines Extraktes der Schlacke A. Früh eluierende Säuren mit sehr hohen Gehalten an Acetat, Formiat und Chlorid. (RT in min)

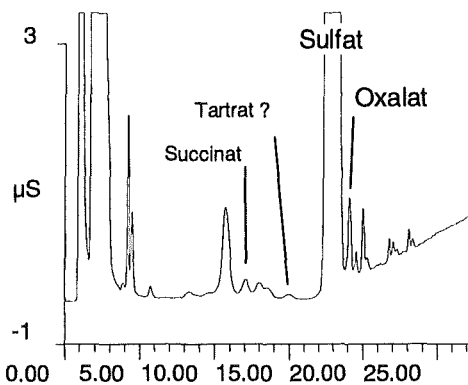


Abbildung 35: Chromatogramm eines Extraktes der Schlacke A. Spät eluierende Säuren mit erkennbaren Peaks für Succinat, Oxalat und Spuren Tartrat. (RT in min)

Mit Hilfe eines Peakfitprogrammes (Peak Fit<sup>®</sup>, JANDEL SCIENTIFIC) wurden Lactat- und Acetatpeaks getrennt, die „Lactat“-Fläche als Gauss-Peak berechnet und von der Acetatfläche subtrahiert. Dieses Verfahren kann nur einen Schätzwert für die tatsächliche Lactatkonzentration liefern. Die Unsicherheit in der Acetatbestimmung wird aber auf jeden Fall kleiner 2 mg/kg Schlacke geschätzt.

Pyruvat (Salz der Brenztraubensäure) wurde nur in sehr geringen Konzentrationen gefunden, so daß die Identifizierung nicht ganz sicher und die Quantifizierung fehlerbehaftet ist. Ähnliches gilt für Tartrat, das nicht sicher identifiziert und quantifiziert werden konnte. Citrat wurde in keiner Probe gefunden. Die Nachweisgrenzen liegen für alle Säuren bei ca. 0.5 mg/kg Schlacke.

Tabelle 21: Konzentrationen von Salzen kurzkettiger Säuren, die mittels Ionenchromatographie bestimmt wurden. Die Ergebnisse sind Mittelwerte aus jeweils 4 Messungen. Die Qualitätsangaben beziehen sich auf die Quantifizierung (+++ < 10 % STD; ++ < 20 % STD; + = Quantifizierung unsicher; Konzentrationen in mg/kg).

	A	B	Qualität
<b>Lactat</b>	ca. 3 - 4	ca. 2 - 3	+
<b>Acetat</b>	42.4	17.0	+++
<b>Formiat</b>	10.2	5.2	+++
<b>Pyruvat</b>	0.29	0.44	+
<b>Succinat</b>	1.3	1.5	++
<b>Oxalat</b>	3.0	2.1	++

Den eindeutigen Hauptanteil der bisher analysierten kurzkettigen Säuren in Schlacken stellt nach diesen Ergebnissen die Essigsäure dar. Vor allem in den Eluaten der Schlacke A lag ihr

Anteil weit über dem aller restlichen Säuren zusammen. Der Anteil der nur mit IC zusätzlich zur GC/MS quantifizierten Säuren (ohne Milchsäure und Succinsäure) am Gesamtgehalt organisch gebundenen Kohlenstoffes lag mit 20 mg/kg (A) bzw. 7.7 mg/kg (B) bei ca. 3 %. Die  $H^+$ -Äquivalente von 1 mmol/kg (A) bzw. 0.4 mmol/kg (B) leisteten keinen wesentlichen Beitrag zur Senkung der Schlackealkalinität.

Die Werte für Lactat lagen im Größenordnungsbereich, der mit GC/MS bestimmten Werte. Die für Succinsäure gefundenen Konzentrationen stimmten sehr gut mit den durch GC/MS ermittelten Werten überein.

#### 2.3.4.5 Untersuchungen mittels HPLC

Bei der Probenahme von Schlacke direkt nach dem Naßentschlacker wird eine größere Menge anhaftendes Wasser (Tropfwasser) miterfaßt. Beim Einfüllen der Schlacke in Fässer setzt sich dieses Wasser an der Oberfläche ab (vgl. dazu Kapitel 2.1). Die Menge des Tropfwassers betrug in dem untersuchten Fall der Schlacke A ca. 10 % der gesamten Schlackeprobe. Da Tropfwasser in intensivem Kontakt mit der Schlacke war, ist zu erwarten, daß darin auch gut wasserlösliche organische Säuren enthalten sind. Eine Untersuchung des Tropfwassers ist interessant, weil ein Teil dieses Wassers auf der Schlacke verbleibt und zu deren Gesamtkohlenstoffgehalt beiträgt. Für die hier beschriebenen Untersuchungen stand nur eine Tropfwasserprobe der Schlacke A zur Verfügung, da Tropfwasser der Schlacke B, wie erwähnt, nicht gesammelt wurde. Es kann aber von grundsätzlich ähnlichen Verhältnissen ausgegangen werden.

Da die Messungen mit HPLC einfach durchzuführen sind und die apparativen Möglichkeiten zur Durchführung von Messungen mit Ionenausschlußchromatographie (vgl. Experimenteller Teil) zum Zeitpunkt der Schlackenprobenahme bereits vorhanden waren, wurde dieser Weg gewählt, um die wenig haltbaren Proben schnell zu untersuchen.

Für die HPLC als weitere flüssigchromatische Methode gilt grundsätzlich das für die IC Gesagte. Ein wesentlicher Nachteil der HPLC ist das Fehlen von Suppressorsystemen, die mit HPLC-Detektoren angewandt werden können. Im konkreten Fall stand zur Detektion ein Diodenarray-UV-Detektor zur Verfügung, mit dem aufgrund der geringen Extinktionskoeffizienten der meisten Carbonsäuren nur Nachweisgrenzen bis ca. 5 mg/l möglich waren. Ein wesentlicher Vorteil für die Ionenausschlußchromatographie besteht in der Möglichkeit, mit relativ konzentrierten Säuren (kurzzeitig bis 0.05 M  $H_2SO_4$ ) und anorganischen Pufferlösungen arbeiten zu können, da die UV-Detektion dadurch nicht beeinträchtigt wird.

Es wurde zunächst eine Methode zur Trennung polarer Carbonsäuren mit 0.005 M  $H_2SO_4$  als Eluent erarbeitet. Diese ist im Experimentellen Teil ausführlich beschrieben. Zur Bestimmung von Oxalsäure war es nötig, als Eluent 0.05 M Schwefelsäure (pH 1) zu verwenden, weil damit zumindest die teilweise Auftrennung von Sulfat- und Oxalatsignalen möglich war. Mit 0.005 M Schwefelsäure (pH 2) war generell eine bessere Auftrennung der restlichen Säuren und eine stabilere Grundlinie möglich. Daher wurden Tropfwasserproben sowohl bei pH 1 als auch bei pH 2 analysiert. Die Quantifizierung wurde, mit Ausnahme der Oxalsäure, wegen der höheren Genauigkeit bei pH 2 durchgeführt.

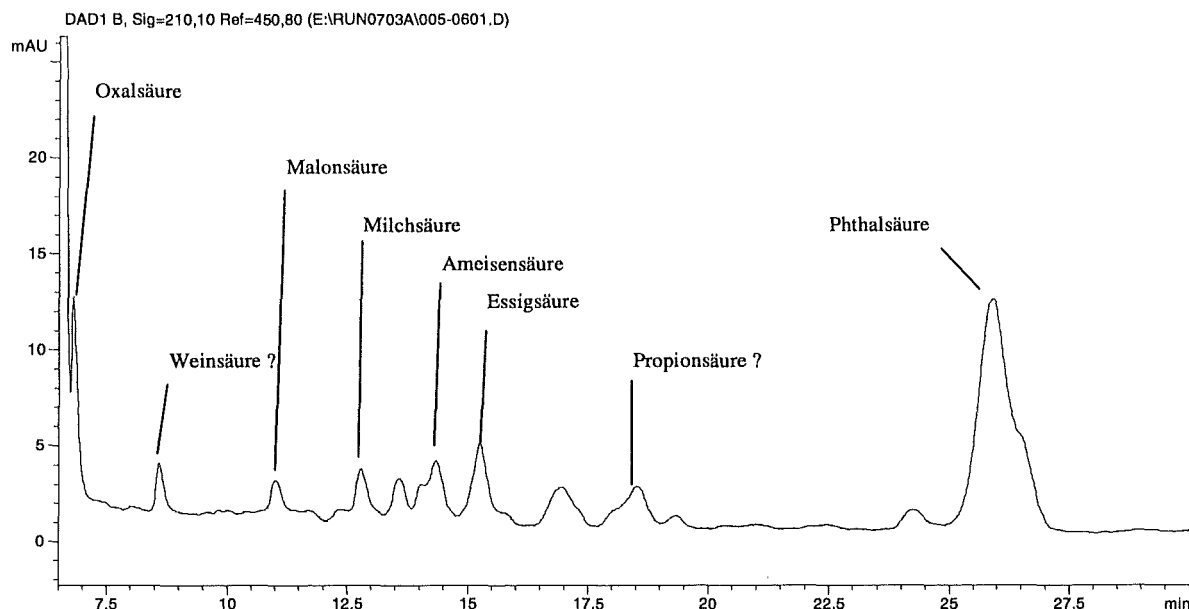


Abbildung 36: HPLC-Chromatogramm von Tropfwasser der Schlacke A. Eluent: 0.05 M  $H_2SO_4$ . Koelutionen erschweren Identifizierung und Quantifizierung.

Wiederfindungsversuche wurden mit Eluaten kohlenstofffreier Schlacken durchgeführt, die mit einem Säurecocktail dotiert waren. Schwierigkeiten entstanden durch Koelutionen und die geringe Empfindlichkeit des UV-Detektors. Besonders Oxalsäure war nicht sauber von dem Ausschlußpeak zu trennen, wodurch sich deren geringe Wiederfindung erklärt. Wiederfindungsraten leicht über 100 % ergaben sich aus der automatischen Integration, die bei unruhiger Grundlinie zu etwas erhöhten Werten führt.

Tabelle 22: Ergebnis der Wiederfindungsbestimmungen und Realextraktionen mit HPLC. Besonders die Konzentrationen von Ameisensäure, Propionsäure und Phthalsäure sind durch Koelutionen verfälscht.

Substanz	% WDF	Gehalt in Tropfwasser (mg/l)
Oxalsäure*	20	3
Citronensäure	121	-
Glyoxylsäure	109	+
Malonsäure	112	20
Methylmalonsäure	118	-
Milchsäure	107	41
Ameisensäure	102	ca. 50
Essigsäure	108	63
Adipinsäure	113	+
Propionsäure	-	ca. 45
Phthalsäure	122	ca. 5

\* Wert aus einer Untersuchung bei pH 1

In Anbetracht der häufigen Koelutionen wird ein Analysenfehler von 20 % geschätzt.

Die Untersuchungen des Tropfwassers bestätigen die Vermutung, daß dieses relativ stark mit organischen Carbonsäuren belastet ist. Auch hier trat Essigsäure als Hauptkomponente auf.

Die deutlich bestimmbare Phthalsäure stammte sehr wahrscheinlich tatsächlich aus der Schlacke, da hier anders als bei GC/MS Untersuchungen keine Probenvorbereitung nötig war und daher kein Anlaß zu der Vermutung besteht, diese sei als Blindwert in die Analysenlösung gelangt.

Ameisensäure und Propionsäure konnten nur sehr ungenau quantifiziert werden, da die Quantifizierung durch Koelutionen stark erschwert wurde. Die angegebenen Konzentrationen sind daher nur Richtwerte. Qualitativ bestätigen diese Ergebnisse die Untersuchungen mit Ionenchromatographie. Propionsäure wurde jedoch mit Ionenchromatographie nicht gefunden.

### 2.3.4.6 Zusammenfassung und Diskussion

Ziel der Untersuchung war es, erstmals umfassend polare organische Säuren im Spurenbereich ( $< 1 \text{ mg/kg}$ ) in der Multikomponentenmatrix Schlacke zu bestimmen, die negative Effekte auf die Stabilität von Schlackeablagerungen haben können.

Aus Vorüberlegungen zur Genese und zum Abbau organischer Substanz in Schlacken wird klar, daß vor allem relativ kurzkettinge, organische Säuren als Produkte mikrobiellen Abbaus oder als Rückstände der Verbrennung zu erwarten sind.

Durch wässrige Elution von Schlacken konnte eine ganze Reihe von Mono-, Di- und Hydroxycarbonsäuren eluiert werden. Zur Bestimmung einer großen Anzahl von Carbonsäuren mit Kettenlängen von  $\text{C}_3 - \text{C}_{10}$  wurde eine Methode zur Probenaufbereitung mittels Festphasenextraktion und anschließender Derivatisierung entwickelt. Damit war es möglich, durch GC/MS Kopplung diese Säuren zu identifizieren und zu quantifizieren. Die Identifizierung unbekannter Säure wurde durch Entwicklung einer Methode zur chemischen Ionisierung wesentlich erleichtert.

Die Analyse sehr kurzkettinger bzw. sehr polarer Säuren in den Eluaten gelang mit Ionenchromatographie.

Mit einer Konzentration bis zu  $42 \text{ mg/kg}$  wurde Essigsäure als die höchstkonzentrierte Säure in frischen Schlacken bestimmt. Konzentrationen in einer Größenordnung  $> 1 \text{ mg/kg}$  wurden gemessen für: Ameisensäure, Oxalsäure, Milchsäure, Buttersäure, Succinsäure, Adipinsäure, Hexansäure, Heptandisäure, Oktandisäure, Nonandisäure und Benzoesäure.

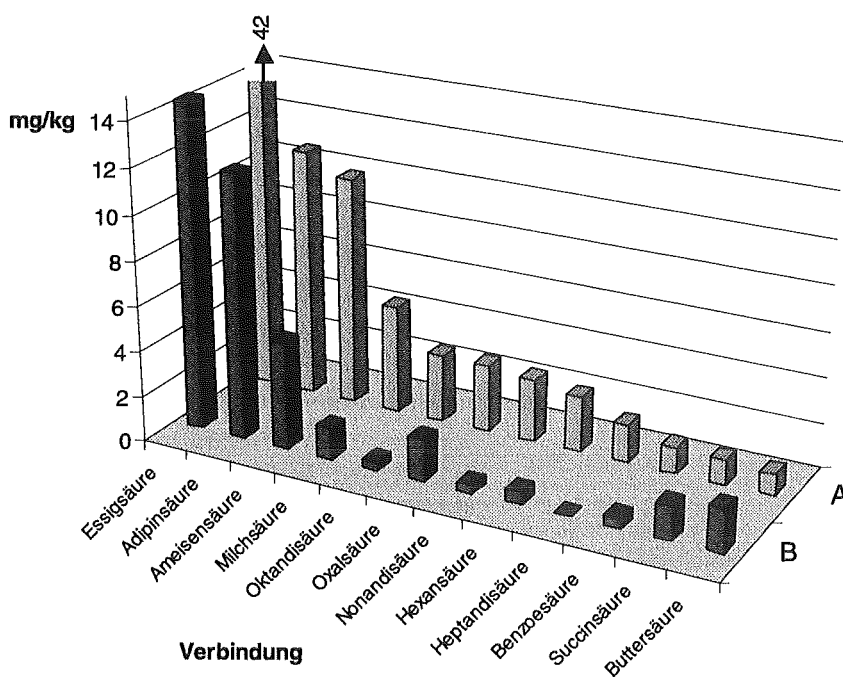


Abbildung 37: Vergleich der Säuren, die in den höchsten Konzentrationen in den Schlacken zu finden waren. Qualitativ wurden in beiden Schlacken dieselben Säuren gefunden. Schlacke B enthielt aber deutlich geringere Konzentrationen der meisten Säuren.

Es konnten wesentliche, bei der Verbrennung bzw. bei einem biotischen Abbau organischer Substanz zu erwartende Komponenten erfaßt werden. Propionsäure wurde nur in den Tropfwasseruntersuchungen mittels HPLC detektiert.

Die hohen Gehalte an Ameisensäure und Essigsäure sind nicht erstaunlich, da diese die einfachsten organischen Säuren darstellen und als Abbauprodukte beinahe aller organischen Verbindungen auftreten. Essigsäure ist ein Hauptprodukt der anaeroben Gärung und auch des

unvollständigen aeroben Abbaus organischer Substanz. Ebenso ist Milchsäure ein sehr häufiges Produkt biotischer und abiotischer Umsetzungen organischer Substanz. Dicarbonsäuren sind typische Produkte der Verbrennung bzw. Verschmelzung. Bemerkenswert sind die hohen Gehalte an Adipinsäure. Deren Auftreten wird auf die Spaltung polymerer Kunststoffe bzw. die Spaltung cyclischer  $C_6$ -Verbindungen zurückgeführt.

Die gefundenen Säuren sind als Indikatoren für biologische Aktivität in Schlacken, die unter anderem zur Entstehung höherer Säurekonzentrationen während der Lagerung führen kann, gut geeignet.

Umgerechnet in Gesamtkohlenstoffkonzentrationen haben die analysierten Säuren mit ca. 38 mg/kg (A) bzw. 18 mg/kg (B) nur einen Anteil von etwa 5 % am gesamten Vorrat des organisch gebundenen Kohlenstoffs in Schlacken. Der Beitrag zur Senkung der Alkalinität ist mit 1.4 mmol  $H^+$ /kg bzw. 0.7 mmol  $H^+$  (B) und damit etwa 0.2 % des  $ANC_{7.5}$  ebenfalls sehr gering.

Ein wesentlicher Beitrag zur Mobilisierung von Schwermetallen wie z. B. Kupfer durch Komplexbildung ist angesichts der geringen Konzentrationen potentieller Komplexbildner nicht zu erwarten. Oxalsäure (3 mg/kg in A/F, 2 mg/kg in B/F) hat mit einer Cu-Komplexbildungskonstante von 9.8 das mit Abstand höchste Komplexbildungspotential der gefundenen Säuren. Eine theoretische Abschätzung des Einflusses von 3 mg/kg Oxalsäure (= 0.3 mg/l in einem 1:10 Eluat) auf die Kupfermobilisierung zeigt den geringen Effekt.

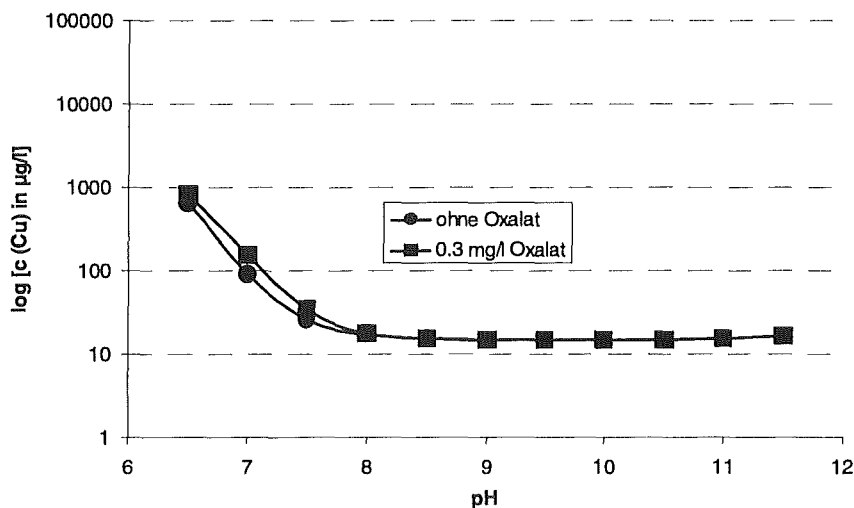


Abbildung 38: Theoretisch berechneter Einfluß von 3 mg/kg Oxalsäure ( $K = 9.8$ ) auf die Löslichkeit von Cu mit Tenorit ( $CuO$ ) in einer 1:10 (fest:flüssig) Elution als Bodenkörper. (Berechnung mit EQ3NR, 0.2 g/l  $SO_4^{2-}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Ca^{2+}$ , Ladungsausgleich mit  $Cl^-$ ,  $Na^+$ , Tenorit als Gleichgewichtsphase; vgl. dazu Kapitel 2.5.4). Es ist kein merklicher Einfluß einer Oxalatkonzentration von 0.3 mg/l (=3 mg/kg) auf die Kupfermobilisierung festzustellen.

Die Methoden, die an frischen Schlacken entwickelt wurden, dienen zur Analyse der in Ly-simetern gelagerten Schlacken. Zur Analytik gelagerter Schlacken wird auf Kapitel 2.4 verwiesen, wo der zeitliche Verlauf der Säurekonzentration während der Lagerung diskutiert wird.

### 2.3.5 Speziation unpolarer und mittelpolarer Komponenten

#### 2.3.5.1 Motivation und Zielsetzung der Untersuchungen

Gärprozesse und abiotische Abbaureaktionen in Schlackeablagerungen können zur Entstehung kurzkettiger Carbonsäuren führen, die die Schlackequalität in Hinblick auf die Schwermetallfixierung negativ beeinflussen können.

Neben der direkten Analyse dieser Abbauprodukte ist auch die Bestimmung anderer organischer Verbindungen interessant, da diese Substanzen als Substrat vor allem für biotische Abbaureaktionen dienen. Sie stellen somit Vorläufer kurzkettiger Säuren dar und sollten im Verlauf der Lagerung deutlich abnehmen, falls sie tatsächlich als Hauptkohlenstoffquelle für mikrobielle Prozesse dienen.

Es ist ferner im Hinblick auf eine Kohlenstoffbilanz von Interesse, den Anteil unpolarer und mittelpolarer Komponenten zu erfassen.

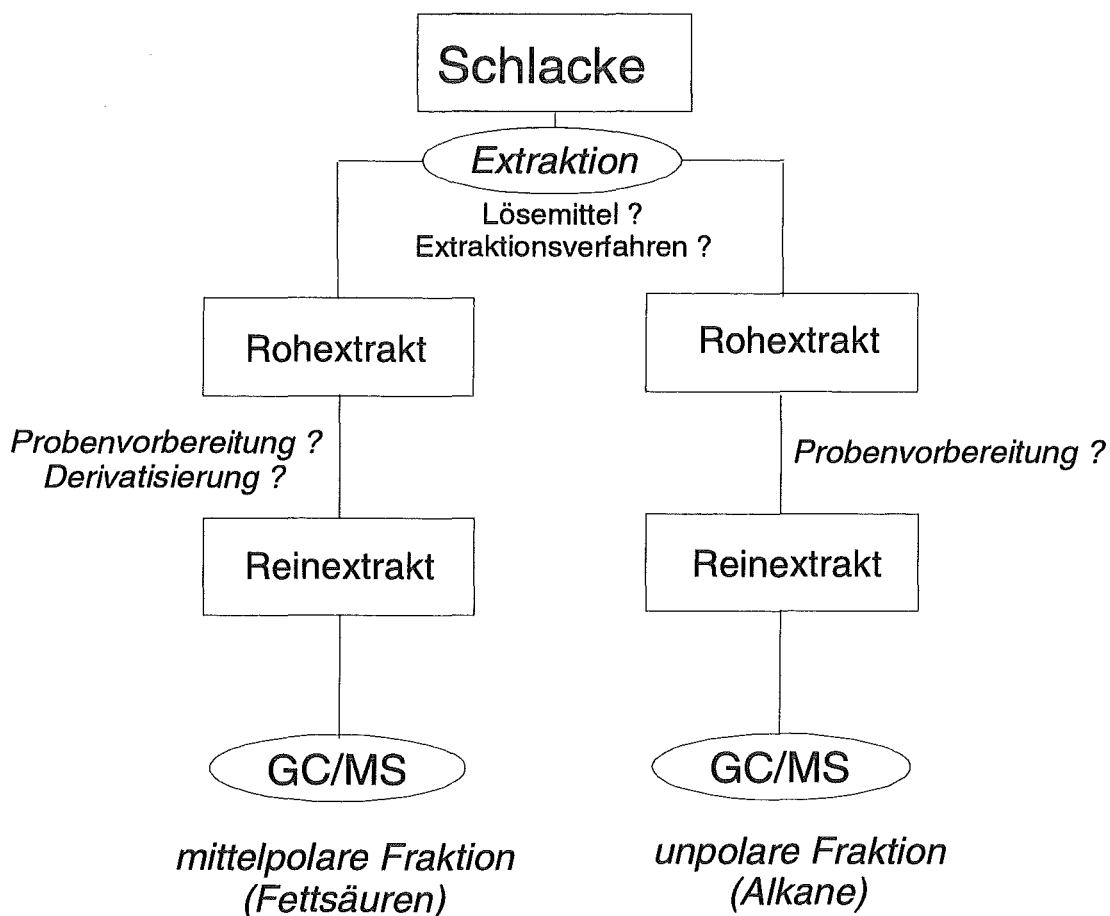


Abbildung 39: Zur Bestimmung mittelpolarer und unpolarer Komponenten in Schlacke sind getrennte Extraktionsmethoden und Probenvorbereitung nötig. Mittelpolare Komponenten (z. B. Fettsäuren) müssen für die Analyse mit GC/MS derivatisiert werden.

Aus früheren Arbeiten<sup>157</sup> ist bekannt, daß in Schlacken neben geringen Mengen unpolarer Verbindungen vor allem Fettsäuren in relevanten Konzentrationen enthalten sind. Zur Analyse bietet sich an, Extrakte mit unterschiedlich polaren Lösemitteln herzustellen, um so eine Fraktionierung in unpolare (Alkane) und mittelpolare Komponenten (Fettsäuren) zu erhalten, die dann getrennt mittels GC/MS untersucht werden können.

<sup>157</sup> S. H. Eberle, R. Köster, T. Priester *Müll Abfall* 1996, 6, 387 - 398

Dabei wurde davon ausgegangen, daß die unpolaren Extrakte mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  hergestellt und ohne wesentliche, weitere Aufarbeitungsschritte direkt analysiert werden können. Mittelpolare Komponenten sollten mit Methanol extrahiert werden. Diese waren zu derivatisieren, um die darin enthaltenen Fettsäuren gaschromatographisch identifizieren zu können.

Ziel der Analyse unpolarer Komponenten war aufgrund der zu erwartenden Konzentrationen eine halbquantitative Bestimmung, mit deren Hilfe eine Aussage über die Größenordnung der enthaltenen Kohlenwasserstoffe gemacht werden kann. Eine exakte, quantitative Analyse dieser Stoffgruppe war angesichts des erheblichen Aufwandes und der zu erwartenden Aussage nicht beabsichtigt.

Fettsäuren, die in wesentlich höheren Konzentrationen in Schlacke enthalten sind (bis ca. 30 mg/kg) sollten auch wegen ihrer unmittelbaren Bedeutung als Substrat für mikrobielle Aktivität genauer quantifiziert werden.

### 2.3.5.2 Bestimmung unpolarer Verbindungen (Alkane)

#### 2.3.5.2.1 Extraktion und Wiederfindungsbestimmungen

Ein geeignetes Lösemittel für die Extraktion unpolarer Komponenten aus der polaren Schlackematrix muß verschiedene, teils konträre Anforderungen erfüllen.<sup>158</sup> Zum einen muß es unpolar sein, um die Zielanalyten gut zu lösen. Zum anderen ist eine gewisse Polarität erforderlich, um die Matrix der Schlacke überhaupt benetzen zu können.<sup>159</sup> Es sollte in guter Qualität erhältlich sein und sich während der Extraktion alkalischer Schlacken nicht zersetzen. Ferner ist ein niedriger Siedepunkt im Bereich von 40 - 70 °C wünschenswert, um Probleme beim Einengen von Extrakten und bei der gaschromatographischen Trennung zu vermeiden.<sup>160</sup>

Unter diesen Gesichtspunkten schien Dichlormethan sehr geeignet, das gegenüber Lösemittelgemischen wie z. B. Hexan mit einem polaren „Modifier“ (z. B. Isopropanol) unter anderem den Vorteil hat, daß Blindwerte und Nebenreaktionen nur eines Lösemittel auftreten können.<sup>161</sup>

Auf Grund der guten Erfahrungen wurden die Extraktionen mit Dichlormethan ebenfalls in einer Soxtec™-Apparatur durchgeführt, die wegen des niedrigen Siedepunktes von Dichlormethan (40 °C) speziell abgedichtet wurde (vgl. Experimenteller Teil).

Modellschlacken zur Bestimmung von Wiederfindungen wurden aus ausgebrannter Schlacke hergestellt, die in Anlehnung an die Versuche mit polaren Carbonsäuren tropfenweise mit einer Lösung verschiedener Alkane dotiert wurde. Damit wurden dann die Extraktionsbedingungen sowie die weiteren Schritte der Probenaufbereitung optimiert.

Zur Bestimmung von Blindwerten, die in der Hauptsache aus Weichmachern (Phthalaten) und chlorierten Kohlenwasserstoffen (aus Dichlormethan) bestanden, wurden Wiederfindungsversuche ohne Dotierung durchgeführt.

*Tabelle 23: Die zu Wiederfindungsversuchen verwendeten Kohlenwasserstoffe. Durch Einengen der Extrakte in einem Rotationsverdampfer (Rotavapor) konnte die Wiederfindung vor allem für leichtflüchtige Analyten stark verbessert werden. Die Angaben Soxtec bzw. Rotavapor beziehen sich auf die Art der Lösemittelreduzierung.*

Substanz	Sdp. [°C]	WDF in % (Soxtec)	WDF in % (Rotavapor)
Ethylbenzol	136	32	59
p-Xylol	140	36	78
Ethyltoluol	160	40	80
Dekan	174	40	75
Butylbenzol	183	44	82
Undekan	195	41	79
Pentadekan	271	69	95
Hexadekan	287	80	96
Nonadecan	330	92	100

Es zeigte sich, daß hohe Verluste und damit schlechte Wiederfindungsraten vor allem durch das Einengen der Extrakte in der Soxtec™-Apparatur bedingt waren. Es wurden daher Möglichkeiten zur schonenden Reduzierung des Extraktionsmittels geprüft. Versuche zeigten, daß die Einengung des Extraktes in einem Rotationsverdampfer sehr gute Wiederfindungsraten auch für relativ leichtflüchtige Komponenten wie Xylol ermöglichte.

Nach Optimierung aller Extraktionsparameter wurden die besten Wiederfindungen bei einer Auskoch- bzw. Nachwaschzeit von 15 bzw. 45 min und der schonenden Reduzierung mit einem Rotationsverdampfer erzielt.

Mit der beschriebenen Methode wurden

<sup>158</sup> K.-H. Radeke, M. Hellebrand, H. Schröder, H. Eichler, K. Heinrich, A. Roethe *Chemische Technik* **1997**, *49*, 132- 135

<sup>159</sup> L. L. Lamparski, T. J. Nestrick *Chemosphere* **1989**, *19*, 27 - 31

<sup>160</sup> K. Jay, L. Stieglitz *Chemosphere* **1995**, *30*, 1249 - 1260

<sup>161</sup> M. Wahlström, H. Thomassen, J. Flybjerg, A. C. Veltkamp, C. Oscarsson, J. - L. Lundquist in: *Environmental Aspects of Construction with Waste Materials* **1994**, Elsevier Science B. V., 257 - 270



Realproben extrahiert und aufbereitet. Die Parameter und Einstellungen der GC/MS Analyse der Extrakte sind im Experimentellen Teil ausführlich beschrieben.

### 2.3.5.2.2 Untersuchung von Schlackeextrakten

In den Dichlormethanextrakten war eine große Anzahl unpolarer Verbindungen nachweisbar. Aufgrund der teilweise sehr geringen Konzentrationen und störender Koelutionen war eine Identifizierung und Quantifizierung nicht immer möglich.

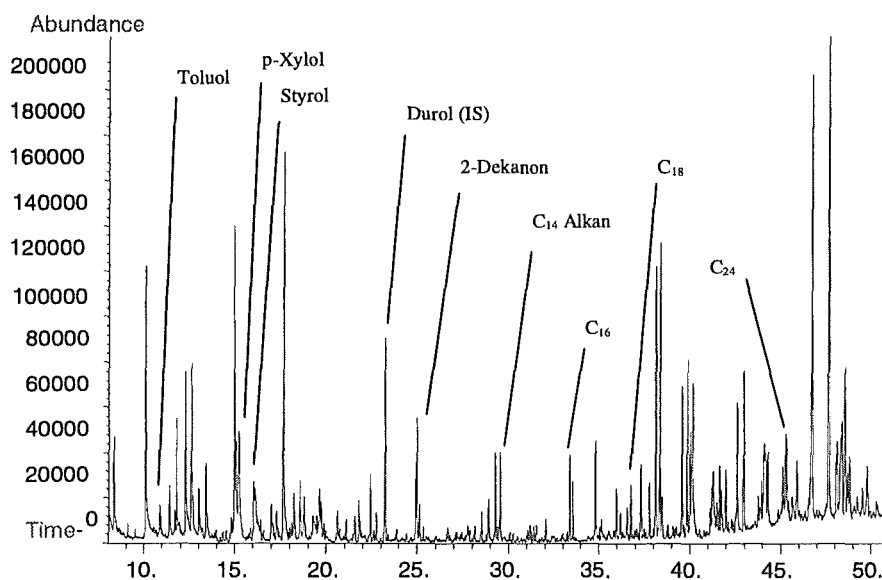


Abbildung 40: Total-Ionen-Chromatogramm eines Extraktes der Schlacke A/F. Zur Orientierung sind einige Verbindungen gekennzeichnet. Besonders intensive Peaks (bei RT = 47 min) und im Bereich RT < 20 min, die nicht gekennzeichnet wurden, sind Blindwerte und stammen von Weichmachern bzw. chlorierten Kohlenwasserstoffen aus dem verwendeten Lösemittel (RT („Time“) in min).

In Tabelle 24 sind alle Verbindungen aufgeführt, die qualitativ durch Vergleich ihrer Massenspektren mit Bibliothekseinträgen und durch manuelle Analyse des Massenspektrums eindeutig zugeordnet werden konnten. Eine Quantifizierung mit Referenzsubstanzen wurde für die in Tabelle 24 fett gedruckten Alkane durchgeführt. Diese konnten relativ gut quantifiziert werden und geben repräsentativ für die anderen Kohlenwasserstoffe die Größenordnung der Konzentrationen wieder.

Die Nachweisgrenze für die quantifizierten Alkane liegt je nach Hintergrund des Chromatogramms bei ca. 1 - 10 µg/kg (ppb). Wegen der geringen Konzentration ist die Messung mit relativ hohen Fehlern belastet. Diese werden auf max. 50 % geschätzt.

Tabelle 24: Übersicht über qualitativ identifizierte Verbindungen in einem Dichlormethanextrakt der untersuchten Schlacken. Die fett eingetragenen Alkane wurden genauer quantifiziert (+ = vorhanden; - = nicht eindeutig nachgewiesen).

Substanz	A	B	Substanz	A	B
Toluol	+	+	2-Dekanon	+	-
2,3-Dimethyl-1-butanol	+	+	Naphtalin + Dodekan	+	+
3-Hexen-1-ol	+	+	Benzolbutannitril	+	-
Ethylbenzol	+	+	Butansäurebutylester	+	-
3-Methyl-2-hexanol	+	+	Tetradekan + Biphenyl	+	+
4-Methyl-2-hexanol	+	+	<b>Pentadekan</b>	+	-
Dimethylbenzol	+	+	2-Naphtalencarbonitril	+	-
Styrol	+	+	<b>Hexadekan</b>	+	+
Ethyltoluol	+	+	<b>Heptadekan</b>	+	+
alpha-Methylstyrol	+	-	<b>Octadekan</b>	+	+
2-Octanon	+	-	Anthracen oder Phenanthren	+	-
Trimethylbenzol	+	+	Dodecylbenzol	+	+
<b>Dekan</b>	+	+	<b>Eicosan</b>	+	+
2-Ethyl-1-hexanol	+	+	<b>Heneicosan</b>	+	+
Limonen	-	+	Fluoranthen oder Pyren	+	-
1-Octanol	+	-	<b>Docosan</b>	+	+
Acetophenon	+	-	<b>Tricosan</b>	+	+
2-Nonanon	+	-	<b>Tetracosan</b>	+	+
<b>Undekan</b>	+	+	<b>Pentacosan</b>	+	+
Nonanal	+	-	<b>Hexacosan</b>	+	+
			<b>Heptacosan</b>	+	+

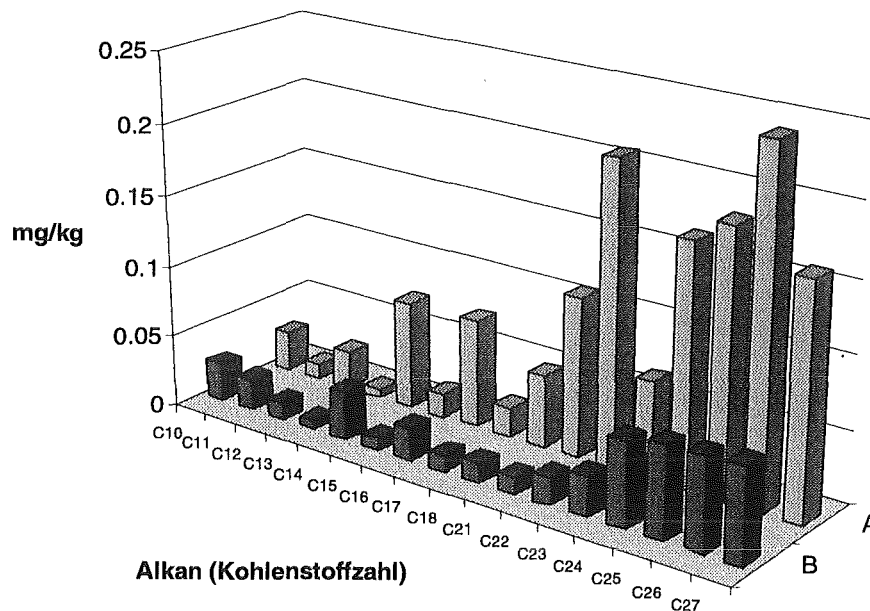


Abbildung 41: Darstellung der Konzentrationen an quantifizierten Alkanen in Extrakten der Schlacken A und B. Nonadecan wurde nicht gefunden. Eicosan konnte wegen starker Koelution nicht quantifiziert werden.

Tabelle 25: Konzentrationen einzelner Alkane in den untersuchten Schlacken. Nonadecan wurde nicht gefunden, Eicosan konnte wegen stark störender Koelution nicht quantifiziert werden. Die Qualitätsangaben beziehen sich auf die geschätzten Größtfehler der Quantifizierung (++ < 20 %; + < 50 %).

Alkan (nach C-Zahl)	Sdp. (in °C)	A (in mg/kg)	B (in mg/kg)	Qualität
C <sub>10</sub>	174	0.028	0.026	+
C <sub>11</sub>	195	0.011	0.023	+
C <sub>12</sub>	216	0.027	0.011	+
C <sub>13</sub>	235	0.005	0.006	+
C <sub>14</sub>	254	0.075	0.033	+
C <sub>15</sub>	271	0.016	0.008	+
C <sub>16</sub>	287	0.076	0.022	++
C <sub>17</sub>	302	0.020	0.008	++
C <sub>18</sub>	316	0.051	0.012	++
C <sub>21</sub>	356	0.111	0.008	++
C <sub>22</sub>	369	0.210	0.020	+
C <sub>23</sub>	380	0.067	0.016	+
C <sub>24</sub>	391	0.167	0.055	+
C <sub>25</sub>	402	0.183	0.055	+
C <sub>26</sub>	412	0.242	0.057	+
C <sub>27</sub>	442	0.161	0.061	+

### 2.3.5.2.3 Zusammenfassung und Diskussion

Neben Alkanen und Kohlenwasserstoffen wurden in den Schlacken vor allem langkettige Alkohole und Ketone nachgewiesen. Akut toxische Kohlenwasserstoffe wurden praktisch nicht identifiziert (Ausnahme: Anthracen bzw. Pyren). Für eine genauere Untersuchung akut toxischer Kohlenwasserstoffe im Spurenbereich in Schlacken wird auf die Literatur verwiesen.<sup>157</sup>

Das Spektrum der identifizierten Substanzen ist typisch für Inhaltsstoffe in Verbrennungsrückständen und ist durch die Vorgänge bei der Pyrolyse (vgl. Kapitel 2.3.1) zu erklären.<sup>160</sup>

Quantifiziert wurden Alkane mit einer C-Kettenlänge von 10 bis 27. Kürzerkettige Alkane wurden nicht gefunden. Längerkettige Alkane sind nicht mehr flüchtig genug, um mit dem benutzten gaschromatographischen Verfahren nachgewiesen zu werden. Da sowohl die Injektortemperatur, als auch die Temperatur des Säulenofens aus materialtechnischen Gründen nicht wesentlich über 300 °C liegen kann, ist die Trennung von Substanzen mit Siedepunkten weit über 400°C nicht mehr möglich.

Deutlich überwiegend wurden Alkane mit Kettenlängen über 18 Kohlenstoffatomen gefunden. Dies ist sehr wahrscheinlich auf deren relativ geringe Flüchtigkeit zurückzuführen. Kürzerkettige Alkane können während der Verbrennung oder während der Trocknung der Schlackenproben bei 105 °C verloren gehen und sind daher nicht in Extrakten aufbereiteter Schlacken quantifizierbar. Toluol konnte als leichtflüchtigster Kohlenwasserstoff (Sdp. 110 °C) in geringen Spuren gerade noch identifiziert werden. Die Identifizierung von Toluol ist durch dessen charakteristisches Fragmentierungsmuster (intensiver Peak bei  $m/z = 91$ ) auch in sehr geringen Konzentrationen möglich.

Mit einem Gesamtkohlenstoffgehalt von ca. 1 mg/kg (A) bzw. 0.3 mg/kg (B) tragen Alkane nicht wesentlich zum Gesamtgehalt organisch gebundenen Kohlenstoffs bei. Ebenfalls ist

davon auszugehen, daß der Kohlenstoffgehalt der in Dichlormethanextrakten außerdem qualitativ identifizierten Komponenten zumindest nicht wesentlich über 1 mg/kg liegt.

Die Verbindungen in den untersuchten, unpolaren Schlackeextrakten können wegen der sehr geringen Konzentrationen der Einzelkomponenten nicht als wesentliches Substrat für biologische Aktivität dienen. Es ist allerdings möglich, daß sich das Spektrum der identifizierten Substanzen während der Lagerung verändert. Sowohl eventuelle biotische (Abbau) wie abiotische (Verdunstung) Vorgänge könnten dazu führen, daß die Konzentration verschiedener Komponenten während der Lagerung sinkt.

## 2.3.5.3 Bestimmung mittelpolarer Verbindungen (Fettsäuren)

## 2.3.5.3.1 Extraktion, Probenvorbereitung und Wiederfindungen

Bei der Extraktion von Fettsäuren aus Schlacke stellt sich wie bei den noch polareren, kurzkettigen Carbonsäuren das Problem, daß in den alkalischen Schlacken ausschließlich die Salze der Säuren vorliegen, die sehr stark an die polare Matrix gebunden sind.

Zur Ermittlung des besten Extraktionsverfahrens wurden Wiederfindungsversuche analog zu den im vorangehenden Kapitel beschriebenen Versuchen durchgeführt.

Vorversuche zur Derivatisierung eines Fettsäurestandards zeigten, daß diese Art der Derivatisierung auch für Fettsäuren sehr gut geeignet ist. Alternative Methoden zur Derivatisierung von Fettsäuren und Lipiden wurden nicht untersucht.<sup>162, 163</sup>

Die Extraktionen wurden ebenfalls in einer Soxtec<sup>TM</sup>-Apparatur durchgeführt (vgl. Experimenteller Teil). Es zeigte sich, daß aus dotierten Schlacken mit MTBE keine Fettsäuren extrahiert werden konnten. Dies wird zurückgeführt auf die hohe Adsorptivität der Schlacken (vgl. dazu das bei der Extraktion polarer Komponenten Gesagte).

Versuche, Schlacke anzusäuern und nach einer Trocknung mit MTBE zu eluieren, scheiterten an Schwierigkeiten bei der Aufarbeitung der Extrakte. Die Schlackematrix wurde durch das Ansäuern mit Schwefelsäure stark angegriffen, so daß sich in dem Ether eine große Menge anorganischer Salze löste, die zur Bildung eines unlöslichen, glasigen Rückstandes führten, der nicht mehr weiter untersucht werden konnte.

Auch bei Methanolextraktionen wurden zunächst keine befriedigenden Wiederfindungen bestimmt. Durch Erhöhung der Auskoch- und Nachwaschzeit der Soxtec<sup>TM</sup>-Extraktion konnten deutlich bessere Resultate erzielt werden. Die besten Ergebnisse mit einem Größtfehler von etwa 10 % wurden bei einer Auskochzeit von 45 min und einer Nachwaschzeit von 4 h erzielt (vgl. Experimenteller Teil). Die notwendigen langen Extraktionszeiten sind ebenfalls ein Hinweis darauf, daß die Salze organischer Säuren stark an Schlacke sorbieren.

Tabelle 26: Die für Wiederfindungsversuche verwendeten geradzahigen Fettsäuren und Wiederfindungen mit Methanol als Extraktionsmittel. Die Siedepunkte sind angegeben für Methylester (ME).

Fettsäure	Sdp.(ME) in °C	WDF in %
Hexansäure	152	78
Oktansäure	193	71
Dekansäure	224	73
Dodekansäure	262	73
Tetradekansäure	295	97
Hexadekansäure	317	114
Oktadekansäure	342	114
Eicosansäure	216 <sup>10 Torr</sup>	103
Docosansäure	225 <sup>15 Torr</sup>	86

Als Blindwerte wurden, wie bei den Alkanbestimmungen, Phthalate in größerer Menge gefunden. Aus der Derivatisierung mit Diazomethan stammt Methoxyessigsäuremethylester, der schon bei den Derivatisierungsuntersuchungen mit polaren Carbonsäuren auftrat. Ebenfalls in Blindwerten wurden häufig geringe Mengen der ubiquitären Hexadekansäure (Palmitinsäure), Oktadekansäure (Stearinsäure) und in Mengen um 1 mg/kg Oktadecensäure (Ölsäure) gefunden. Dies spiegelt sich auch in den leicht über 100 % liegenden Wiederfindungen für diese Säuren wieder. Bei den nachfolgenden Quantifizierungen geht dieser Blindwert durch die Berücksichtigung der über 100 % liegenden Wiederfindung ein.

<sup>162</sup> N. C. Shantha, G. E. Napolitano *J. Chromatogr. A* **1992**, 624, 37 - 51

<sup>163</sup> W. W. Christie *Lipid Analysis* **1982**, Pergamon Press Oxford

### 2.3.5.3.2 Untersuchung der frischen Schlacken

Durch die Extraktion mit Methanol konnten neben zahlreichen Fettsäuren auch verschiedene andere Säuren und Ketocarbonsäuren in den Schlacken identifiziert werden, die nur qualitativ erfaßt wurden, da keine Wiederfindungsversuche für diese Substanzen durchgeführt wurden. Oktadecensäure (Ölsäure) wurde in allen Extrakten in hohen Mengen > 10 mg/kg gefunden. Die Quantifizierung dieser Verbindung ist jedoch fehlerbehaftet, da für Ölsäure regelmäßig hohe Blindwerte bis ca. 1 mg/kg bestimmt wurden. Zusätzlich störten gerade bei Ölsäure Koelutionen mit anderen Verbindungen.

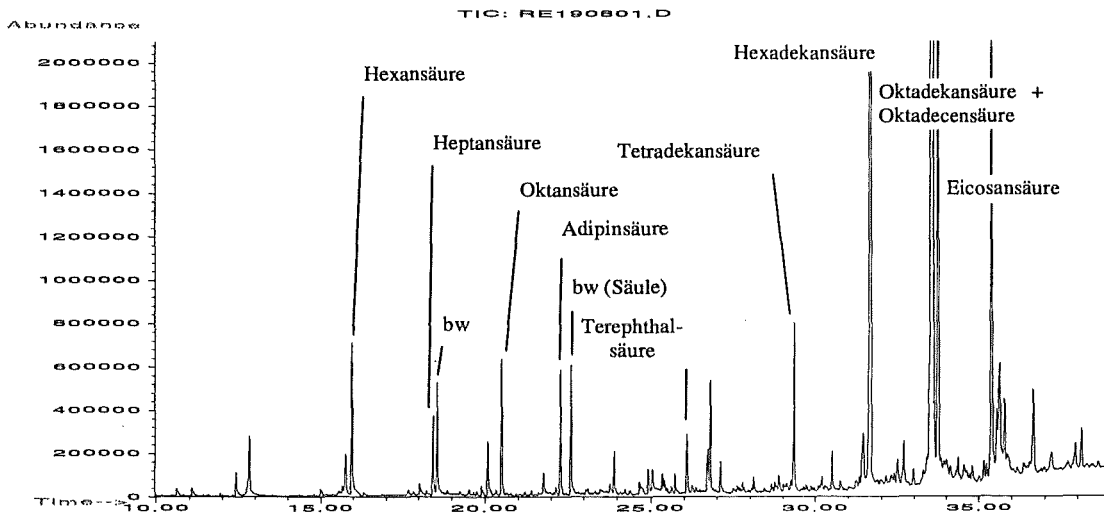


Abbildung 42: Chromatogramm eines Methanolextraktes von Schlacke A/F. Derivatisiert mit Diazomethan. Beschriftet sind Peaks der mit Diazomethan derivatisierten Säuren. (RT („Time“) in min).

Teilweise sind Überlagerungen mit den in wässrigen Extrakten gefundenen Säuren festzustellen. Für die sowohl mit Wasser als auch mit Methanol gut extrahierbare Hexansäure und auch Heptansäure ist die Übereinstimmung mit den Ergebnissen der wässrigen Extrakte gut. Für Pentansäure wurden keine Wiederfindungsversuche durchgeführt, sie wurde deshalb hier nicht quantifiziert.

Interessant ist der relativ kleine Peak für Adipinsäure, der in den wässrigen Extrakten den Hauptpeak darstellte. Als sehr polare Säure ist Adipinsäure offensichtlich nur mit Wasser effektiv aus der Schlackematrix zu extrahieren. Die als Hauptkomponenten auftretenden Fettsäuren, die quantifiziert wurden, sind in Tabelle 27 fett gedruckt.

Tabelle 27: Übersicht über die in methanolischen Extrakten frischer Schlacken identifizierte Verbindungen. Quantifizierte Säuren sind fett eingetragен (+ = Substanz gefunden, - = Substanz nicht gefunden).

Substanz	A	B	Substanz	A	B
Butansäure	+	-	Tetradekansäure	+	+
Pentansäure	+	-	Pentadekansäure	+	+
Hexansäure	+	+	Anthracen	+	-
Heptansäure	+	+	Hexadecensäure	+	+
Acetophenon	+	-	Hexadecensäure	+	+
2-Nonanon	+	-	14-methyl-Hexadecansäure	+	-
Benzoesäure	+	-	Heptadecensäure	+	+
Oktansäure	+	+	9-Oktadecensäure	+	+
Nonansäure	+	+	Oktadecensäure	+	+
Hexandisäure	+	+	Nonadecensäure	-	+
Dekansäure	+	+	3-octyl-Oxiranoktansäure	+	+
4-oxo-Nonansäure	+	-	Eicosensäure	+	+
Undekansäure	+	+	Phenantrencarbonsäure	+	+
Octandisäure	+	-	Docosensäure	+	+
Dodekansäure	+	+	Tricosensäure	+	+
Nonandisäure	+	-	Tetracosensäure	+	+
Tridekansäure	+	+			

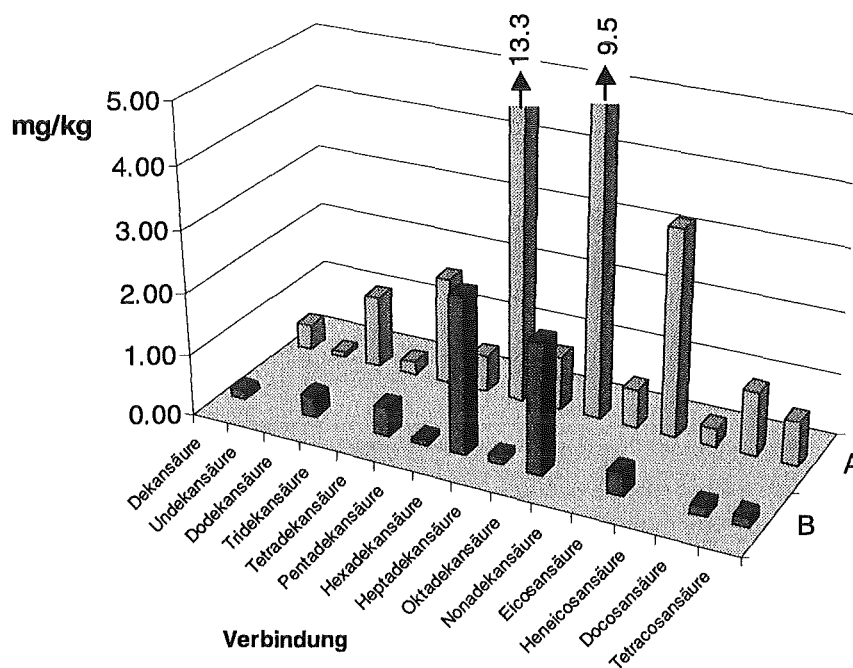


Abbildung 43: Darstellung der in den frischen Schlacken A und B gefundenen gesättigten Fettsäuren.

Tabelle 28: Übersicht über die in methanolischen Extrakten frischer Schlacken gefundenen Konzentrationen. Die angegebene Qualität bezieht sich auf den Größtfehler der Quantifizierung (++ < 20 %; + < 50 %; n. n. = nicht nachgewiesen).

Substanz	A (in mg/kg)	B (in mg/kg)	Qualität
Hexansäure	1.6	0.33	+
Heptansäure	0.82	0.08	+
Oktansäure	1.2	0.16	++
Nonansäure	1.1	0.11	++
Dekansäure	0.42	0.14	++
Undekansäure	0.08	n.n.	++
Dodekansäure	1.2	0.34	++
Tridekansäure	0.20	n.n.	++
Tetradekansäure	1.8	0.47	++
Pentadekansäure	0.60	0.08	++
Hexadekansäure	13.3	2.6	++
Heptadekansäure	0.87	0.12	++
Oktadekansäure	9.5	2.1	++
Oktadecensäure	15.0	3.2	+
Nonadekansäure	0.62	n.n.	++
Eicosansäure	3.3	0.37	++
Heneicosansäure	0.29	n.n.	++
Docosansäure	1.0	0.17	+
Tetracosansäure	0.71	0.16	+

### 2.3.5.3.3 Diskussion

Neben einer Reihe von Fettsäuren wurden Substanzen identifiziert, die auch in wässrigen Extrakten (Hexansäure, Adipinsäure) vorkamen, bzw. in Dichlormethanextrakten gefunden wurden (Nonanon, Anthracen).

Fettsäuren wurden als Hauptkomponenten quantifiziert. Die Konzentrationen der Säuren bewegten sich etwa in dem Bereich, der auch für die kurzkettigen Säuren in wässrigen Extrakten gefunden wurde. In großen Mengen (> 10 mg/kg) traten die sehr weit verbreiteten Bestandteile tierischer und pflanzlicher Öle und Fette, Palmitinsäure, Stearinsäure sowie Ölsäure vor. Die ubiquitäre Ölsäure wurde aber auch als Blindwert in signifikanten Mengen (ca. 1 mg/kg) gefunden. Die Verteilung der Säuren entspricht etwa der natürlichen Verteilung, wie sie z. B. in Sedimenten (Abbildung 44) gefunden wird<sup>164</sup> und stimmt mit früheren Untersuchungen überein.<sup>157</sup>

Typisch für das natürliche Verteilungsmuster der Fettsäuren ist, daß geradzahlige Säuren in sehr viel höherer Konzentration gefunden wurden wie ungeradzahlige, die in biologischen Materialien sehr selten vorkommen. Es kann also davon ausgegangen werden, daß der Großteil der in den Schlacken vorkommenden Fettsäuren nicht durch Pyrolyse entstanden ist, sondern mit unverbranntem, biogenem Material in die Schlacken eingetragen wurde.

<sup>164</sup> A. Hollerbach *Grundlagen der organischen Geochemie* 1985, Berlin



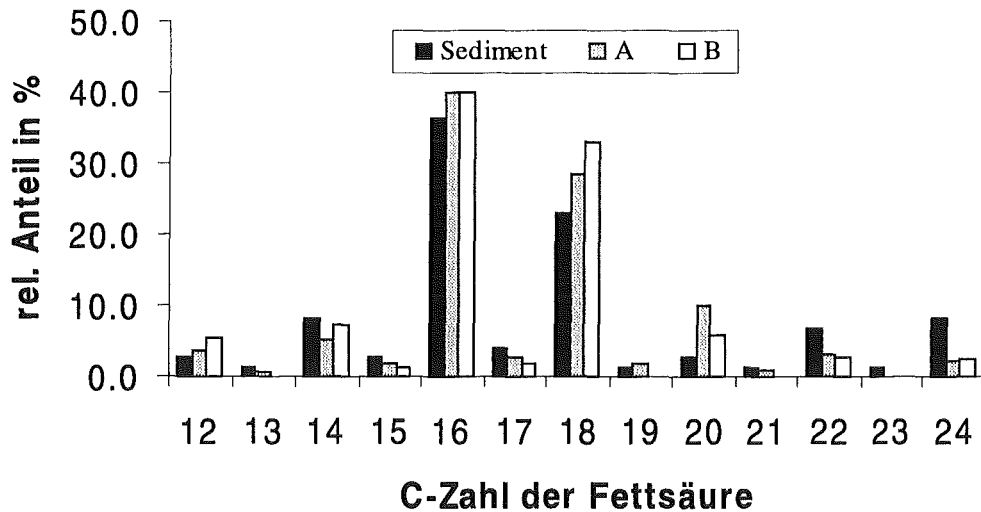


Abbildung 44: Relative Verteilung der Fettsäuren mit C-Zahl 12 bis 24 in einem lakustrinen Sediment (Süßwassersediment) und in den frischen Schlacken A und B.

Der Anteil am Kohlenstoffgehalt der hier bestimmten Fettsäuren (ohne die in wässrigen Extrakten bereits erfaßten Hexan- und Heptansäure) lag mit ca. 35 mg/kg (A) bzw. 7 mg/kg (B) bei ungefähr 3.5 % bzw. 0.7 % des organisch gebundenen Kohlenstoffes. Der Beitrag der Fettsäuren zur Senkung der Schlackealkalinität ist mit 0.1 bzw. 0.04 mmol H<sup>+</sup>/kg Schlacke nicht von Bedeutung.

Die gefundenen Konzentrationen liegen insgesamt wohl zu niedrig, um als Substrat für mikrobielle Abbaureaktionen zu dienen. Sollte aber mikrobielle Aktivität in Schlacken auftreten, ist zu erwarten, daß Fettsäuren als eine der ersten Quellen für Kohlenstoff verbraucht werden. Die Gesamtkonzentration sollte sich deutlich erniedrigen und das Muster der gefundenen Fettsäuren müßte sich infolge der mikrobiellen Aktivität deutlich verändern.

### 2.3.5.4 Untersuchungen zur Analytik von Ketocarbonsäuren, Ketonen und Aldehyden

#### 2.3.5.4.1 Motivation und Zielsetzung

Ketocarbonsäuren sowie Ketone und Aldehyde stellen eine Gruppe polarer, organischer (oft flüchtiger) Verbindungen dar, die vor allem im stark basischen sehr leicht Abbaureaktionen (Decarbonylierung, Keto-/Säurespaltung, Aldolkondensation, Canizzarro-Reaktionen) unterliegen. Besonders  $\alpha$ -Ketocarbonsäuren und  $\beta$ -Ketocarbonsäuren sollten unter den alkalischen Bedingungen in Schlacke nicht stabil sein.  $\beta$ -Ketocarbonsäuren können zusätzlich durch thermische Decarbonylierung im GC/MS abgebaut werden.

Da auch diese Stoffgruppen einen potentiell negativen Einfluß auf die Schlackequalität haben oder Hinweise auf mikrobielle Abbaureaktionen liefern können, ist es dennoch wünschenswert, Informationen über ihr Vorkommen und gegebenenfalls über ihre Konzentrationen in Schlacken zu erhalten.

In wässrigen und methanolischen Extrakten von Schlacken wurden bereits relativ stabile Ketocarbonsäuren und Ketone nachgewiesen. Im Falle der wässrigen Extrakte gelang eine, wenn auch wenig genaue, Quantifizierung von 4 ( $\alpha$  bis  $\omega$ )-Ketocarbonsäuren. Die dabei gefundenen Konzentrationen bewegten sich in der Größenordnung von 100 ppb und lagen damit an der Nachweisgrenze der Methode. Ebenso wurden in Dichlormethanextrakten längerkettige ( $C_8$  -  $C_{10}$ )-Ketone identifiziert, die aber wegen der geringen Konzentrationen nicht quantifiziert werden konnten.

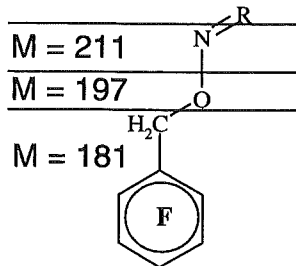


Abbildung 45: PFBHA-Derivat mit den zugehörigen Molmassen relevanter Bruchstücke.

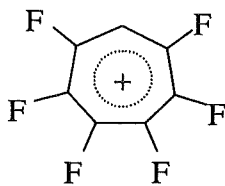


Abbildung 46: Tropyliumion-Analogon ( $m/z = 181$ ), das bei der Ionisierung von PFBHA-Derivaten entsteht.

Mit diesen Untersuchungen sollte festgestellt werden, ob sich noch weitere, weniger stabile Ketoverbindungen identifizieren lassen, bzw. ob die gefundenen Ketosäuren genauer quantifiziert werden können.

Zersetzungen und Abbaureaktionen während der Extraktion können praktisch nicht kontrolliert werden. Verbessert werden können jedoch die chromatographischen Eigenschaften der Verbindungen. Um Adsorptionen bzw. Zersetzung im GC zu verhindern und die Nachweisempfindlichkeit für carbonylgruppenhaltige Verbindungen zu erhöhen, können Ketogruppen direkt in wässriger Lösung zu stabilen Oximen mit Hydroxylaminen derivatisiert werden.

Verbreitet sind vor allem Methylhydroxylamin<sup>165</sup> und das hier verwendete Pentafluorbenzylhydroxylamin (PFBHA).<sup>166</sup> PFBHA-Derivate bilden im EI-Massenspektrum bevorzugt Tropylium-analoga Bruchstücke mit der Masse 181. Dadurch wird die Identifizierung von Carbonylverbindungen im Chromatogramm stark erleichtert. Hinzu kommt, daß PFBHA-Derivate deutlich unpolarer als Methylhydroxylaminderivate sind und sich damit besser aus wässrigen Matrices isolieren lassen.<sup>167</sup>

<sup>165</sup> H. M. Liebich, C. Först *J. Chromatogr.* **1984**, 309, 225 - 242

<sup>166</sup> a) D. L. Hachey, B. W. Patterson, P. J. Reeds *Anal. Chem.* **1991**, 63, 919 - 923

b) J. Yu, H. E. Jeffries, R. M. le Lacheur *Environ. Sci. Technol.* **1995**, 29, 1923 - 1932

<sup>167</sup> J. Nawrocki, I. Kalkowska, A. Dabrowska *J. Chromatogr. A* **1996**, 749, 157 - 163

#### 2.3.5.4.2 *Kurze Zusammenfassung der Ergebnisse*

Es zeigte sich in umfangreichen Versuchen, daß Ketone und Aldehyde in wässrigen Lösungen sehr gut mit PFBHA derivatisiert und mit GC/MS identifiziert werden können. In wässrigen Extrakten von Schlacken können aber kurzkettige Ketone und Aldehyde nicht problemlos nachgewiesen werden. Gründe hierfür sind vor allem deren hohe Flüchtigkeit und die Neigung, sich im alkalischen Milieu der Schlacken schnell zu zersetzen.

Versuche  $\alpha$ - und  $\beta$ -Ketocarbonsäuren als PFBHA-Derivate der Methylester nachzuweisen scheiterten an der hohen Labilität dieser Verbindungsklasse. Untersuchungen von Standardlösungen erbrachten nur sehr unreproduzierbare Ergebnisse. In Wiederfindungsversuchen mit ausgebrannter und dann dotierter Schlacke konnten nur für Glyoxylsäure, Brenztraubensäure und  $\alpha$ -oxo-Adipinsäure Wiederfindungen bestimmt werden.

Die bereits bei den Untersuchungen zur Bestimmung kurzkettiger, polarer Carbonsäuren gefundenen  $\gamma$ - bis  $\omega$ -Ketocarbonsäuren konnten in diesen Untersuchungen qualitativ bestätigt werden. Versuche zur Quantifizierung zeigten aber, daß durch das aufwendigere Verfahren nicht die Reproduzierbarkeit der früheren Untersuchungen erreicht wurde. Es wird daher auf eine ausführliche Darstellung der Ergebnisse und auf systematische Untersuchung gelagerter Proben verzichtet.

### 2.3.6 Zusammenfassung der Speziation organischer Komponenten

Durch die Vorgänge bei der unvollständigen Verbrennung und durch mikrobielle Aktivität ist mit dem Auftreten einer großen Zahl organischer Spezies in Schlacken zu rechnen. In den zwei untersuchten frischen Schlacken wurde ein Gesamtkohlenstoffgehalt von ca. 1 % (10 g/kg) gemessen. Etwa 10 % davon (1 g/kg) war leicht zu oxidieren, bzw. einem biologischen Abbau zugänglich und wird daher als organisch gebundener Kohlenstoff bezeichnet.

Als Komponenten, die die Schlackequalität durch Absenkung des pH-Wertes oder durch Bildung von Schwermetallkomplexen besonders stark beeinträchtigen, kommen bisher in der Multikomponentenmatrix Schlacke nicht nachgewiesene, kurzkettige organische Säuren in Frage. Diese standen im Mittelpunkt der Untersuchungen. Es wurde eine Methode zur wässrigen Extraktion und Quantifizierung mittels GC/MS und Ionenchromatographie entwickelt, um diese Säuren erstmals im mg/kg- bis  $\mu\text{g/kg}$ -Konzentrationsbereich nachzuweisen.

Um das Verhalten organischer Verbindungen während der Lagerung umfassend verfolgen zu können und um mögliche Verbindungen zu identifizieren, die zu kurzkettigen Säuren abgebaut werden können, wurden darüber hinaus Methoden zur Bestimmung unpolarer und mittelpolarer, organischer Schlackeeinhaltsstoffe entwickelt.

Dazu wurden Extrakte mit Dichlormethan und Methanol angefertigt, die ebenfalls mit GC/MS untersucht wurden. Quantifiziert wurden in diesen Extrakten Alkane (in Dichlormethan) und Fettsäuren (in Methanol), die jeweils die Hauptfraktion der extrahierten Substanzen darstellten.

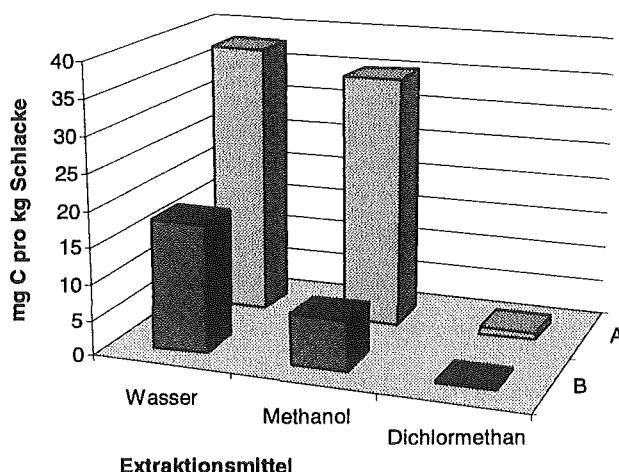


Abbildung 47: Gehalt an Kohlenstoff in Extrakten mit verschiedenen Lösemitteln.

Tabelle 29: Masse Kohlenstoff, der in den einzelnen Extrakten durch GC/MS und Ionenchromatographie quantifiziert wurde.

Extraktionsmittel	Anteil C in mg/kg	
	A	B
Wasser	38	18
Methanol	35	7
Dichlormethan	1	0.3

In den wässrigen Extrakten wurden vor allem hohe Konzentrationen an Essigsäure, Ameisensäure und Adipinsäure gefunden. Als stark komplexierende Säure wurde Oxalsäure nachgewiesen, die aber in den gefundenen, niedrigen Konzentrationen keinen Einfluß auf die Mobilisierung von Schwermetallen hat.

Durch methanolische Extraktion waren vor allem langkettige Fettsäuren in relativ hohen Konzentrationen (bis 20 mg/kg) zugänglich, deren Verteilung

auf einen Eintrag durch natürliche Quellen schließen läßt. In unpolaren Dichlormethanextrakten wurden Alkane in sehr geringe Konzentrationen ( $< 200 \mu\text{g/kg}$ ) quantifiziert.

Der Beitrag der identifizierten sauren Verbindungen zur Senkung der Schlackealkalinität ( $ANC_{7.5} = \text{ca. } 1 \text{ mol/kg}$ ) ist mit  $1.5 \text{ mmol/kg}$  (A) bzw.  $0.7 \text{ mmol H}^+/\text{kg}$  (B) nicht von Bedeutung.

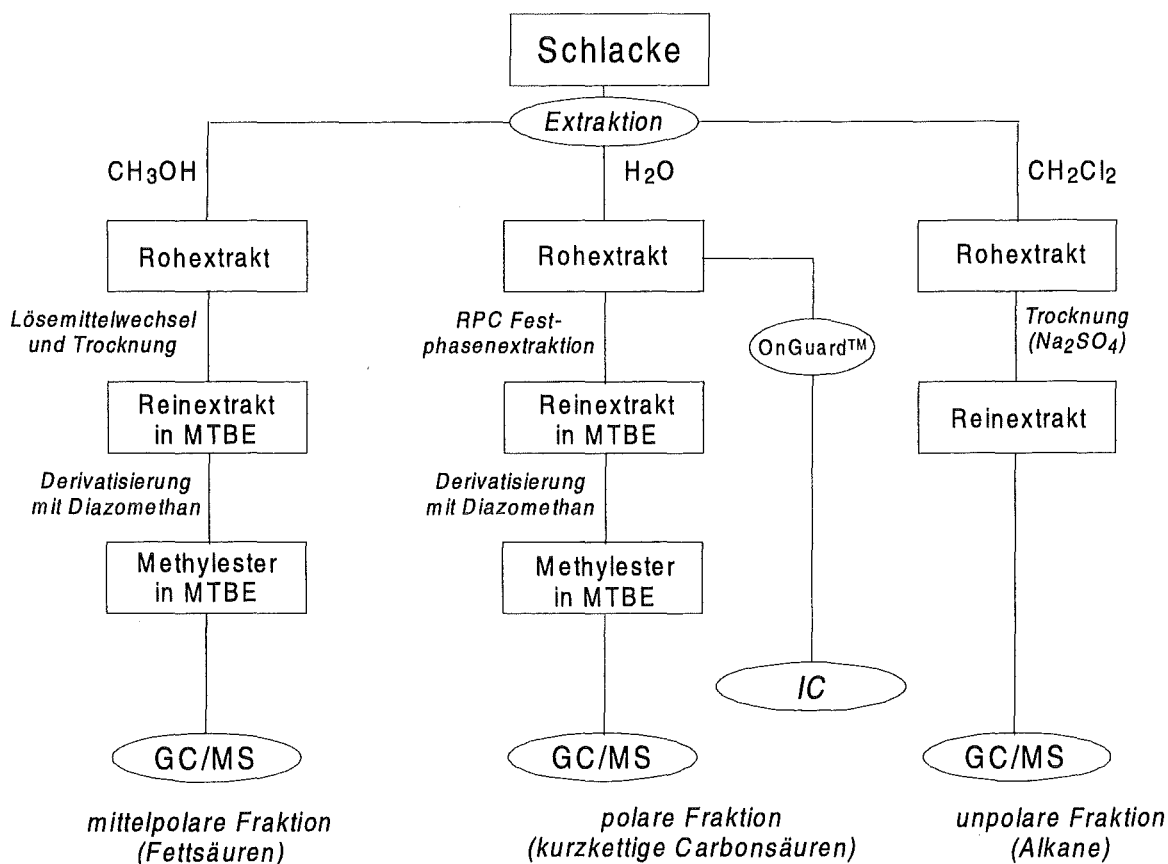


Abbildung 48: Schema der Bestimmung organischer Komponenten in Schlacke. Die Extraktion mit drei verschiedenen polaren Lösemitteln führte zu drei Fraktionen. Das Hauptgewicht der Untersuchungen lag auf der Quantifizierung der polaren, wasserlöslichen Anteile.

Insgesamt wurden mit den beschriebenen Methoden knapp 10 % des potentiell organisch gebundenen Kohlenstoffs in Einzelbindungsnachweisen quantifiziert. Der restliche, leicht oxidierbare Anteil des Kohlenstoffes ist sehr wahrscheinlich in Form höhermolekularer Spezies wie Cellulose, Lignin oder künstlichen Polymeren gebunden.

Mit den erarbeiteten Methoden kann ein eventueller Abbau dieser hochpolymeren Verbindungen während der Lagerung von Schlacke verfolgt und quantifiziert werden, da die dann auftretenden Säuren gut bestimmt werden können.

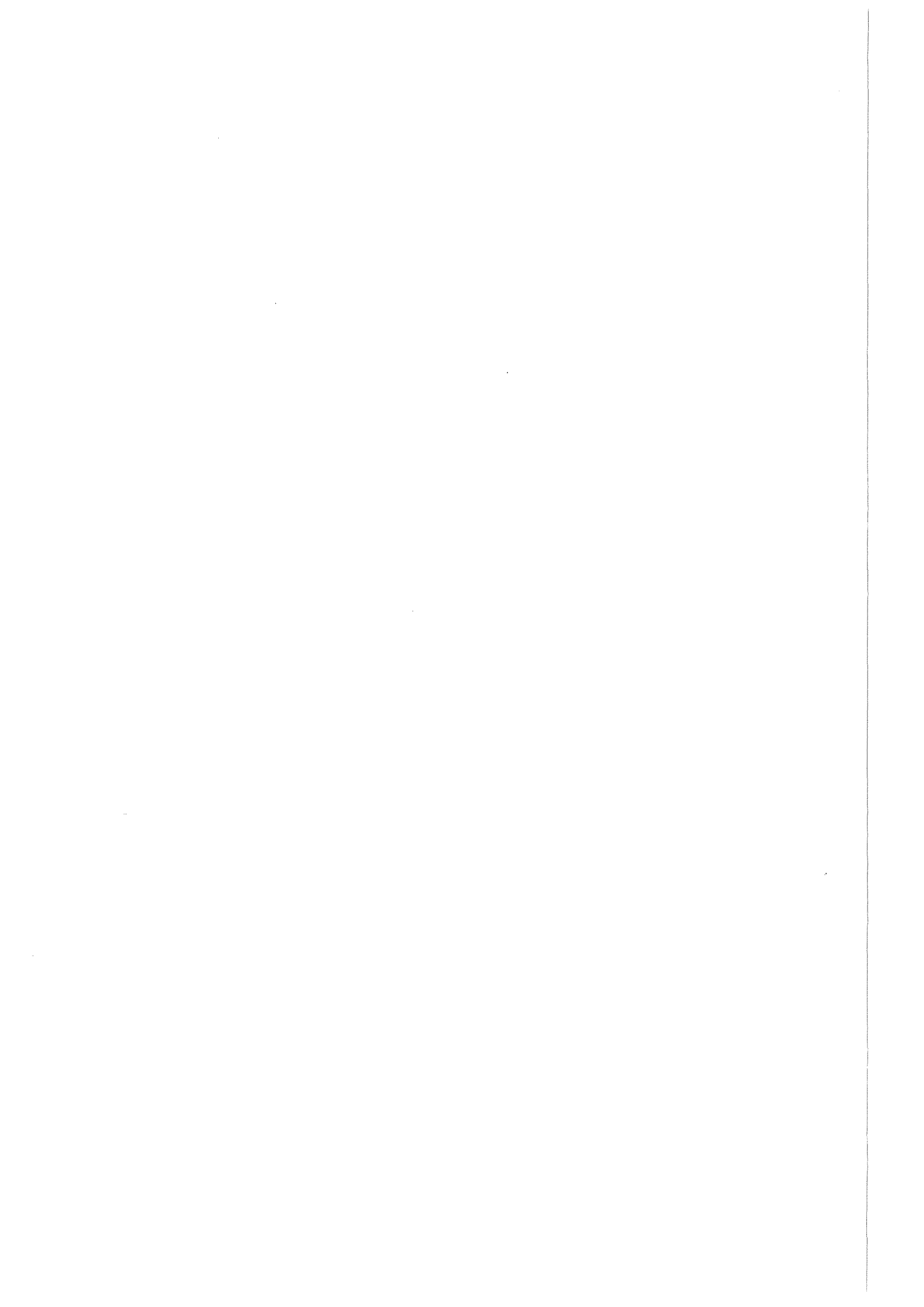
*Tabelle 30: Übersicht über die in Schlacken A/F und B/F in verschiedenen Extrakten und mit verschiedenen Methoden quantifizierten Verbindungen (geordnet nach Substanzklassen). Die angegebenen Stellenzahlen geben nicht die Genauigkeit der Analyse wieder, sondern dienen der besseren Vergleichbarkeit (Zur Qualität der Analysen vgl. die jeweiligen Kapitel. n. n. = nicht nachgewiesen).*

Substanz	A in mg/kg	B in mg/kg	Lösemittel	Methode
Ameisensäure	10.2	5.23	H <sub>2</sub> O	IC
Essigsäure	42.4	17.0	H <sub>2</sub> O	IC
Buttersäure	0.95	1.91	H <sub>2</sub> O	GC/MS
Pentansäure	0.75	0.36	H <sub>2</sub> O	GC/MS
Hexansäure	1.59	0.33	MeOH	GC/MS
Hexansäure	2.46	0.55	H <sub>2</sub> O	GC/MS
Heptansäure	0.82	0.08	MeOH	GC/MS
Heptansäure	0.80	0.22	H <sub>2</sub> O	GC/MS
Oktansäure	1.24	0.16	MeOH	GC/MS
Oktansäure	0.78	0.25	H <sub>2</sub> O	GC/MS
Nonansäure	1.12	0.11	MeOH	GC/MS
Dekansäure	0.42	0.14	MeOH	GC/MS
Undekansäure	0.08	n.n.	MeOH	GC/MS
Dodekansäure	0.13	n.n.	H <sub>2</sub> O	GC/MS
Tridekansäure	0.20	n.n.	MeOH	GC/MS
Tetradekansäure	1.75	0.47	MeOH	GC/MS
Pentadekansäure	0.60	0.08	MeOH	GC/MS
Hexadekansäure	13.31	2.55	MeOH	GC/MS
Heptadekansäure	0.87	0.12	MeOH	GC/MS
Oktadekansäure	9.45	2.10	MeOH	GC/MS
Oktadecensäure	15.0	3.2	MeOH	GC/MS
Nonadekansäure	0.62	n.n.	MeOH	GC/MS
Eicosansäure	3.33	0.37	MeOH	GC/MS
Heneicosansäure	0.29	n.n.	MeOH	GC/MS
Docosansäure	1.02	0.17	MeOH	GC/MS
Tetracosansäure	0.1	0.16	MeOH	GC/MS
Benzoesäure	1.15	0.44	H <sub>2</sub> O	GC/MS
Phenylethansäure	0.05	n.n.	H <sub>2</sub> O	GC/MS

(Fortsetzung nächste Seite...)

Fortsetzung von Tabelle 30:

Substanz	A in mg/kg	B in mg/kg	Lösemittel	Methode
Oxalsäure	2.98	2.07	H <sub>2</sub> O	IC
Malonsäure	0.58	0.29	H <sub>2</sub> O	GC/MS
Succinsäure	1.33	1.46	H <sub>2</sub> O	IC
Succinsäure	1.07	1.48	H <sub>2</sub> O	GC/MS
Methylsuccinsäure	0.41	0.13	H <sub>2</sub> O	GC/MS
Pentandisäure	0.75	0.22	H <sub>2</sub> O	GC/MS
Adipinsäure	11.0	11.7	H <sub>2</sub> O	GC/MS
Heptandisäure	1.69	< 0.1	H <sub>2</sub> O	GC/MS
Oktandisäure	1.01	0.38	H <sub>2</sub> O	GC/MS
Nonandisäure	2.78	0.37	H <sub>2</sub> O	GC/MS
Terephthalsäure	0.45	0.20	H <sub>2</sub> O	GC/MS
Brenztraubensäure	0.29	0.44	H <sub>2</sub> O	IC
5-oxo-Hexansäure	0.42	0.40	H <sub>2</sub> O	GC/MS
4-oxo-Oktansäure	0.14	n.n.	H <sub>2</sub> O	GC/MS
8-oxo-Nonansäure	0.28	0.19	H <sub>2</sub> O	GC/MS
9-oxo-Dekansäure	0.35	n.n.	H <sub>2</sub> O	GC/MS
Milchsäure	ca. 3 - 4	ca. 2 - 3	H <sub>2</sub> O	IC
Milchsäure	4.79	1.40	H <sub>2</sub> O	GC/MS
Salicylsäure	0.17	n.n.	H <sub>2</sub> O	GC/MS
Dekan	0.03	0.03	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	GC/MS
Undekan	0.01	0.02	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	GC/MS
Dodekan	0.03	0.01	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	GC/MS
Tridekan	0.01	0.01	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	GC/MS
Tetradekan	0.08	0.03	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	GC/MS
Pentadekan	0.02	0.01	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	GC/MS
Hexadekan	0.08	0.02	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	GC/MS
Heptadekan	0.02	0.01	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	GC/MS
Oktadekan	0.05	0.01	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	GC/MS
Heneicosan	0.11	0.01	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	GC/MS
Docosan	0.21	0.02	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	GC/MS
Tricosan	0.07	0.03	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	GC/MS
Tetracosan	0.17	0.06	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	GC/MS
Pentacosan	0.18	0.06	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	GC/MS
Hexacosan	0.24	0.06	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	GC/MS
Heptacosan	0.16	0.06	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	GC/MS





## 2.4 Geochemisches Langzeitverhalten der Schlacken

### 2.4.1 Problemstellung und Zielsetzung

Schlacken aus Haus- und Gewerbemüllverbrennungsanlagen, die mit Schwermetallen belastet sind, werden als Sekundärrohstoff für Baumaßnahmen eingesetzt. Diese Verwendungen zielen auf einen langfristigen Einbau und machen eine Vorhersage des Langzeitverhaltens dieser Schlacken notwendig.

Der zur Beurteilung der Schlackequalität angewandte Elutionstest nach DEV-S4, der an frischen Schlacken durchgeführt wird, kann prinzipiell keine Information über das Verhalten und das Gefährdungspotential lange gelagerter Schlacken geben. Langsam ablaufende Reaktionen wie z. B. Abbau organischer Substanz oder Verwitterungsprozesse und Carbonatisierungen erzeugen ein stark verändertes System, das mit frischer Schlacke nur noch bedingt vergleichbar ist.

Um das Langzeitverhalten und besonders die Gefahr zukünftiger Mobilisierung von Schwermetallen abzuschätzen, ist es erforderlich, die Eigenschaften der Schlacke und ihre zeitliche Veränderung während der Ablagerung genau zu untersuchen.

Im Rahmen dieser Arbeit sollten neben den grundlegenden Milieubedingungen (Alkalinität, Elementzusammensetzung) besonders die organischen Komponenten in den Schlacken in ihrem zeitlichen Verlauf während der Ablagerung verfolgt werden, da die Vermutung besteht, daß durch organische Komponenten während der Lagerung die Mobilität von Schwermetallen insbesondere von Kupfer erhöht wird.

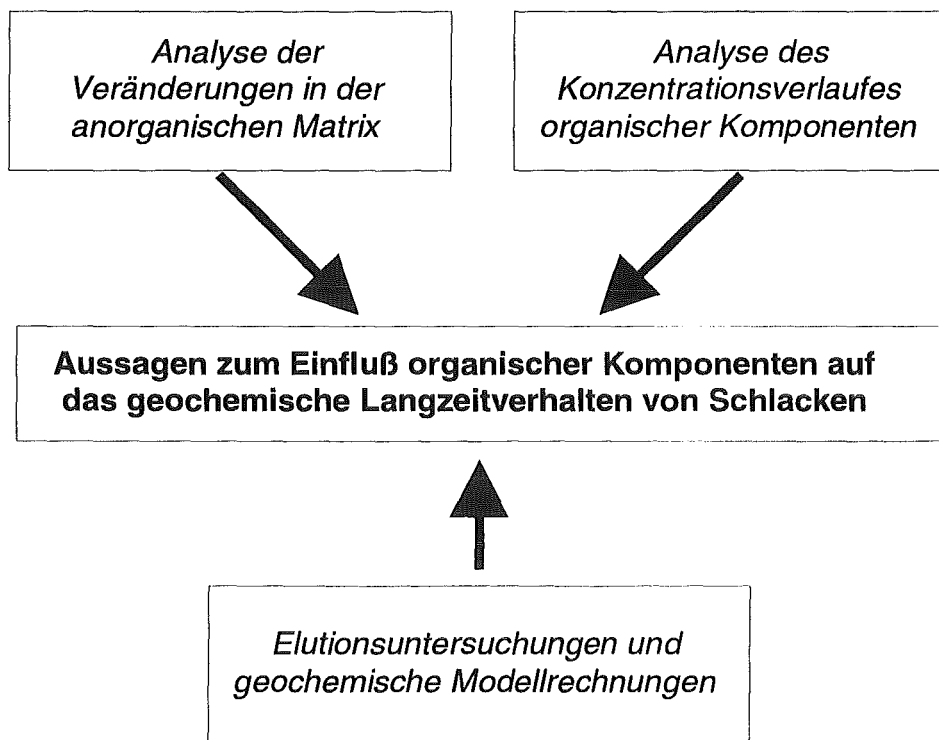


Abbildung 49: Während der Lagerung der Schlacken wurden die anorganische Matrix und organische Spurenkomponenten regelmäßig untersucht. Mit Elutionsuntersuchungen und durch geochemische Modellrechnungen (Kapitel 2.5) wurde versucht, die Auswirkungen der Lagerung auf das Langzeitverhalten zu interpretieren.

Die Bedingungen, unter denen Schlacken in der Realität abgelagert werden, variieren stark. Eine genaue Simulation realer Verhältnisse kann also nicht erreicht werden. Ziel war es vielmehr, durch genaues Studium und Analyse der Veränderungen, die in einem ca. zweijährigen Beobachtungszeitraum auftreten, grundsätzliche Rückschlüsse auf biotische oder abiotische Abbaureaktionen organischen Materials zu ziehen. Dazu wurden, wie in Kapitel 2.1 beschrieben, zwei Schlackechargen aus einer modernen Hausmüllverbrennungsanlage entnommen (Proben A und B), in Lysimetern gelagert und in ca. dreimonatigem Abstand Proben gezogen. Die Lagerung erfolgte unter naturnahen Bedingungen und unter Zutritt von Umgebungsluft und Regenwasser. Das Oberfläche/Volumen-Verhältnis lag bei ca. dem zweifachen der in der Praxis üblichen Werte, so daß mit einem Zeitraffereffekt gerechnet werden kann.

Ein Teil der Schlacke wurde vor der Lagerung getrocknet und gemahlen, um den Ausgangszustand des Materials zu erfassen.

Problematisch war die Probenahme aus den Lysimetern. Bei der Beprobung des grobstückigen Gutes können leicht Fehler auftreten, die die analytisch auswertbaren Veränderungen der Schlackebestandteile überlagern. Mit einer Handschaufel wurden vertikale Proben unter Vermeidung einer ca. 5 cm dicken Deckschicht aus den Lysimetern entnommen. Die Probenahme war auf möglichst reproduzierbare Verhältnisse ausgelegt (vgl. Experimenteller Teil). Ein weiterer Unsicherheitsfaktor war der Einfluß der Witterung, vor allem des Regens, auf den Gehalt polarer, organischer Substanzen. Es ist unter Umständen nicht festzustellen, ob der Konzentrationsrückgang einer Verbindung auf Abbau oder Auswaschungen zurückzuführen ist. Deshalb wurde ein Lysimeter (Schlacke B) nach einer anfänglichen Lagerzeit in einen trockenen, gleichmäßig temperierten Raum (22 °C) gestellt, um so möglicherweise auftretende Auswaschungseffekte zu vermeiden.

Veränderungen der Phasenzusammensetzung wurden an Schlacke A untersucht, wobei nur in der Anfangsphase der Lagerung Veränderungen zwischen frischen und gelagerten Schlacken festgestellt werden konnten, die sich im wesentlichen auf Hydratisierungs- und Carbonatisierungsreaktionen zurückführen lassen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen wurden bereits in Kapitel 2.2.2 diskutiert. Besonders hingewiesen wird in diesem Zusammenhang auf die Bildung der Kupfer-Verwitterungsprodukte Malachit ( $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ ) und Azurit ( $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ ), deren Löslichkeit weit über der Löslichkeit des bei hohen pH-Werten eigentlich stabilen Tenorits ( $\text{CuO}$ ) liegt.

### 2.4.2 Untersuchungen des Schlackesickerwassers

Nach starken Regenereignissen trat über die Drainage am Boden der Lysimeter Sickerwasser aus, das in Kontakt mit der Schlacke war. Prinzipiell sollte es möglich sein, aus der Untersuchung des Sickerwassers Rückschlüsse auf die Auslaugung von Schlackebestandteilen zu ziehen.

Bei der verwendeten Versuchsanordnung war dies aber nur bedingt möglich. Der Lysimeteraufbau an sich war grundsätzlich schlecht geeignet, repräsentative Sickerwasserproben zu entnehmen, da sich zwischen Schlacke und Sickerwasserablauf ein Volumen von ca. 20 l befand, das zum Teil mit einer Stüttschicht aus Kies gefüllt war. Die Verweilzeit des Sickerwassers in dieser Schicht variierte je nach Stärke eines Regenereignisses beträchtlich. Zudem ist es nicht ausgeschlossen, daß während starker Regenereignisse der größte Teil des Sickerwassers über Kanäle im Schlackebett abfloß. Das Sickerwasser war auch in Kontakt mit den Metallteilen des Lysimeters. Abbaureaktionen und Sorptionen am Stützkies konnten nicht kontrolliert werden.

Das Sickerwasser wurde in 50 l Polyethylentanks gesammelt, die beprobt wurden, wenn sie vollgelaufen waren. In dieser Querschnittsprobe wurde der pH-Wert und Schwermetalle sowie Calcium bestimmt. Da die Tanks je nach Art der vorangegangenen Regenereignisse unterschiedlich schnell gefüllt wurden und der Kontakt des Wassers mit der Schlacke dementsprechend variierte, ist zusätzlich mit großen Schwankungen zu rechnen.

Die Untersuchungen des Sickerwassers können daher nur als Hinweis auf mögliche Auswaschungen in den Lysimetern dienen. Zum Vergleich ist in nachfolgender Tabelle das bei Schlacke A gewonnene Tropfwasser als Probe A/0 aufgenommen.

*Tabelle 31: Übersicht über pH Wert und Metallgehalte der während der Lagerung aus den Lysimetern ausgetretenen Sickerwässer. Die Schwankungsbreiten und Fehler sind sehr groß. Die Werte können nur als Größenordnungen dienen. Das Gesamtvolumen der Proben betrug jeweils 50 l. Bestimmung mittels ICP-AES (vgl. Experimenteller Teil)*

A					B				
Mon.	pH	Metalle in mg/l			Mon.	pH	Metalle in mg/l		
		Ca	Cu	Pb			Ca	Cu	Pb
0*	11	1090	0.05	0.1	3	11	1000	0.03	0.06
4	7	363	0.03	<0.05	6	10	177	0.02	0.05
10	6	339	0.03	<0.05	11	6	154	<0.005	<0.05
13	5.5	288	<0.005	<0.05	14	5.5	316	<0.005	<0.05
18	6	227	<0.005	<0.05					

\* = Tropfwasser

Aus den Sickerwasseranalysen ist erkennbar, daß erwartungsgemäß alkalische Bestandteile ausgewaschen wurden. Die Konzentrationen für Ca, Cu und Pb lagen im für Schlackesickerwasser üblichen Größenordnungsbereich und sind verglichen mit den Gesamtkonzentrationen (vgl. nächstes Kapitel) in Schlacke sehr gering.<sup>168</sup>

<sup>168</sup> J. Reichelt, *Veröffentlichungen des Instituts für Straßen- und Eisenbahnwesens der Universität Karlsruhe* 1996, 47, 68 - 72

### 2.4.3 Veränderungen der anorganischen Matrix

#### 2.4.3.1 Elementzusammensetzung der untersuchten Schlacken

Die Bestimmung der elementaren Zusammensetzung der aus den Lysimetern gezogenen Proben dient zum einen zur Überwachung der Schwermetallkonzentrationen der Schlacken, die sich durch Auswaschung verringern könnten. Zum anderen gibt die Gesamtanalyse mittels TRFA (vgl. Experimenteller Teil) auch einen Hinweis auf die Vergleichbarkeit der einzelnen Proben. Extreme Abweichungen in der Elementverteilung wären ein deutlicher Hinweis auf Fehler in der Probenahme. Si und O wurde nicht bestimmt. Die Konzentrationen dieser Elemente betragen ca. 25 % (Si) bzw. 40 % (O) (vgl. Kapitel 2.2.1).

Der Verlauf der Kohlenstoffkonzentration wird wegen des sachlichen Zusammenhangs gemeinsam mit dem Lagerverhalten organischer Verbindungen im nächsten Abschnitt diskutiert.

*Tabelle 32: Zusammenstellung der Elementkonzentrationen in den gelagerten Schlacken A. Die Standardabweichung der Bestimmung (bestimmt mit frischer Schlacke) liegt für die schweren Elemente bei max. 15%. Für leichtere Elemente gelten Standardabweichungen bis 20% (bei Al, P bis 30 %). Durch die geringe Probenmenge (200 mg), die maximal aufgeschlossen werden kann, kommt es zu Ausreißern und starken Schwankungen vor allem in den Konzentrationen teilweise gediegen vorliegender Metalle wie Al, Cu, Sn, Zn und Pb (vgl. Experimenteller Teil und Kapitel 2.2.1). Die Werte der gelagerten Proben sind Mittelwerte aus Doppelmessungen.*

Element		Lagerung in Monaten									
		0	4	6	8	11	14	17	20	23	25
Al	g/kg	61.2	58.8	56.1	51.6	41.9	59.5	56.1	30.5	60.8	62.4
Ca	g/kg	94.5	111.0	105.2	107.8	129.3	118.4	99.7	95.8	109.5	113.7
Fe	g/kg	56.3	56.4	53.7	60.3	54.4	56.7	57.7	53.1	68.9	41.8
Mg	g/kg	26.2	33.6	31.3	23.4	17.5	15.3	13.8	14.2	16.4	16.3
Na	g/kg	28.6	30.3	30.3	46.2	27.3	25.1	23.7	29.3	30.5	27.3
As	mg/kg	61	<15	<15	15	90	43	<15	<15	18	<15
Ba	mg/kg	3402	3243	4025	3585	4128	3743	2717	2733	3633	3950
Bi	mg/kg	37	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20
Cd	mg/kg	<15	16	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15
Co	mg/kg	<50.	<50	<50	139	664	598	100	<50	152	96
Cr	mg/kg	513	359	432	487	414	447	372	331	519	327
Cu	mg/kg	3662	1785	2900	3580	5697	3307	2481	3340	5756	2496
Ga	mg/kg	<50	<50	60	53	132	107	<50	<50	<50	<50
K	mg/kg	9378	10826	10846	10880	12835	12033	12961	11120	12930	12851
Mn	mg/kg	640	833	1515	1023	878	847	835	1487	678	786
Mo	mg/kg	18	14	18	16	20	15	11	22	19	14
Ni	mg/kg	108	80	159	132	149	99	153	121	126	94
P	mg/kg	n.u.	n.u.	n.u.	n.u.	n.u.	n.u.	n.u.	n.u.	10302	12174
Pb	mg/kg	851	1104	1117	1271	1288	1290	1210	1281	998	1332
Rb	mg/kg	29	39	34	35	29	36	28	35	34	40
S	mg/kg	5106	6428	5498	7611	7122	7386	7911	7036	6340	6975
Sb	mg/kg	164	96	93	136	70	82	130	115	151	97
Se	mg/kg	13	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Sn	mg/kg	245	275	177	344	271	211	219	198	241	236
Sr	mg/kg	334	380	353	362	378	381	357	350	353	363
Ti	mg/kg	5529	6231	6099	6817	4819	4757	5919	5921	5885	5590
V	mg/kg	111	<100	<100	<100	242	273	208	275	254	248
Zn	mg/kg	3535	3883	5449	22101	5061	4865	5050	4885	5544	6595
Zr	mg/kg	138	93	114	141	102	234	n.u.	n.u.	120	108

n. u. = nicht untersucht

Tabelle 33: Zusammenstellung der Elementkonzentrationen in den gelagerten Schlacken B. Zu den Standardabweichungen der einzelnen Bestimmungen vgl. Angaben zu den Werten für A (Tabelle 33). Die Werte der gelagerten Proben sind Mittelwerte aus Doppelmessungen (Werte für Si und O vgl. Kapitel 2.2.1).

Element		Lagerung in Monaten						
		Frisch	3	7	10	13	16	18
Al	g/kg	34.8	42.9	42.1	46.5	43.1	52.8	57.8
Ca	g/kg	93.4	119.2	127.2	95.5	93.2	109.0	112.8
Fe	g/kg	51.0	41.3	50.9	48.5	46.5	50.4	44.1
K	g/kg	13.8	12.5	16.9	12.5	12.5	14.1	16.5
Mg	g/kg	14.4	14.1	13.9	13.6	12.6	13.0	13.3
Na	g/kg	33.3	28.9	28.9	24.6	25.5	22.2	26.1
As	mg/kg	34	39	<20	<20	<20	<20	<20
Ba	mg/kg	1750	2581	3231	2886	2914	3817	3775
Bi	mg/kg	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20
<b>Cd</b>	<b>mg/kg</b>	<b>&lt;15</b>	<b>&lt;15</b>	<b>&lt;15</b>	<b>&lt;15</b>	<b>17</b>	<b>&lt;15</b>	<b>&lt;15</b>
Co	mg/kg	<50	<50	642	<50	81	150	92
<b>Cr</b>	<b>mg/kg</b>	<b>331</b>	<b>366</b>	<b>520</b>	<b>386</b>	<b>362</b>	<b>494</b>	<b>481</b>
<b>Cu</b>	<b>mg/kg</b>	<b>1031</b>	<b>1645</b>	<b>1061</b>	<b>1676</b>	<b>1817</b>	<b>1756</b>	<b>1403</b>
Ga	mg/kg	19	72	51	<20	<20	<20	<20
Mn	mg/kg	606	584	2105	718	809	693	759
Mo	mg/kg	10	10	13	25	14	26	16
Ni	mg/kg	93	79	93	116	103	148	105
<b>Pb</b>	<b>mg/kg</b>	<b>807</b>	<b>809</b>	<b>1575</b>	<b>967</b>	<b>1007</b>	<b>1025</b>	<b>1313</b>
Rb	mg/kg	31	41	48	39	39	41	45
S	mg/kg	2671	4014	6146	5907	6173	5623	5759
Sb	mg/kg	44	52	81	78	82	98	68
Sn	mg/kg	94	144	133	237	156	165	207
Sr	mg/kg	319	300	313	359	306	302	329
Ti	mg/kg	3942	5037	8934	5918	6100	6108	6080
V	mg/kg	n.u.	n.u.	478	196	226	246	286
<b>Zn</b>	<b>mg/kg</b>	<b>2215</b>	<b>3645</b>	<b>4252</b>	<b>4317</b>	<b>4740</b>	<b>5169</b>	<b>4426</b>
Zr	mg/kg	177	184	291	n.u.	n.u.	250	238

n. u. = nicht untersucht

Die gemessenen Schwermetallgehalte lagen in dem für Schlacken typischen Bereich. Die Schwankungen durch Probenahme und Aufschlußverfahren waren, wie erwartet, z. T. beträchtlich. Die Analysen der gelagerten Proben A und B zeigten keine signifikante Reduktion der Schwermetallkonzentrationen während der Lagerung. Die pH-Werte von Schlackeeluatungen lagen für alle Proben über pH 11. Die Schwermetalle liegen daher zum Großteil in schwerlöslicher Form (Hydroxide, Carbonate, Silikate) vor. Eine nennenswerte Mobilisierung wäre erst bei Erreichen tieferer pH-Werte zu erwarten.

Elemente wie K, Ca, Cr, die zumindest zum Teil in leichtlöslichen Verbindungen vorliegen sollten, wurden ebenfalls nicht ausgewaschen. Da die Schlacken nach dem Naßentschlacker entnommen wurden, ist es wahrscheinlich, daß der Großteil der sehr leicht löslichen Spezies bereits dort gelöst wurde und die gefundenen Konzentrationen an K, Ca und Cr in schwerlöslicher Form (C-S-H-Phasen, Silikate, Cr(III)-Salze) vorliegen.

Wie bereits in Kapitel 2.2.1 erwähnt, kommt es durch Aufschluß kleiner metallischer Partikel zu Ausreißern und starken Schwankungen bei den Metallen Al, Cu, Sn, Zn und Pb. Eine genauere Bestimmung würde die Analyse einer sehr großen Anzahl an Proben oder den Aufschluß großer Probemengen erfordern. Hierauf wurde im Rahmen dieser Arbeit verzichtet.

#### 2.4.3.2 Alkalinität und Puffervermögen

Durch Auslaugung, Oxidation, Carbonatisierung, „sauren Regen“ und Bildung organischer Carbonsäuren kann sich der pH-Wert und die Alkalinität von Schlacke während der Lagerung an Luft verändern. Dies führte zur Auflösung schwerlöslicher Hydroxide und Carbonate und damit zu einer deutlichen Reduzierung des Rückhaltevermögens von Schlacke für Schwermetalle (vgl. Kapitel 2.2.4).

Die Titration gelagerter Schlacken erlaubt Rückschlüsse auf die Entwicklung der Alkalinität und der Pufferkapazität während der Lagerung. Als Kenngrößen können der Anfangs-pH einer Suspension und die Alkalinität bzw. die ANC-Werte (Acid Neutralizing Capacity) bei pH 7.5 und 4 dienen. Der Wert  $ANC_{7.5}$  entspricht der Alkalinität der Schlacken. Bei diesem pH-Wert wird unter anderem Calciumcarbonat neutralisiert, während Calciumbicarbonat erst mit dem  $ANC_4$  erfaßt wird.

Der Einfluß der Probenahme auf den Titrationsverlauf ist ähnlich kritisch wie für die Bestimmung der Elementzusammensetzung. Je nach Schüttdichte und Korngröße variiert die Porosität der Schlacke stark. Es ist daher zu erwarten, daß manche Schlackeproben stärker carbonatisiert wurden als andere, was zu einer Veränderung des Titrationsverlaufes führt.

Als relativ vergleichbares Verfahren zur Titration wurde die bereits beschriebene, automatische Titration mit 1 M HCl und einer Einstellzeit von 60 min zwischen zwei Dosierungen gewählt. Ungenauigkeiten bei der Bestimmung der ANC-Werte ergaben sich durch die Messung eines pH-Wertes in einem sehr flachen Bereich der Titrationskurven, da Carbonate (pH 7.5) bzw. Calcium- und Aluminiumsilikate (pH 4) stark puffern.

### 2.4.3.2.1 Alkalinität der Schlacken A

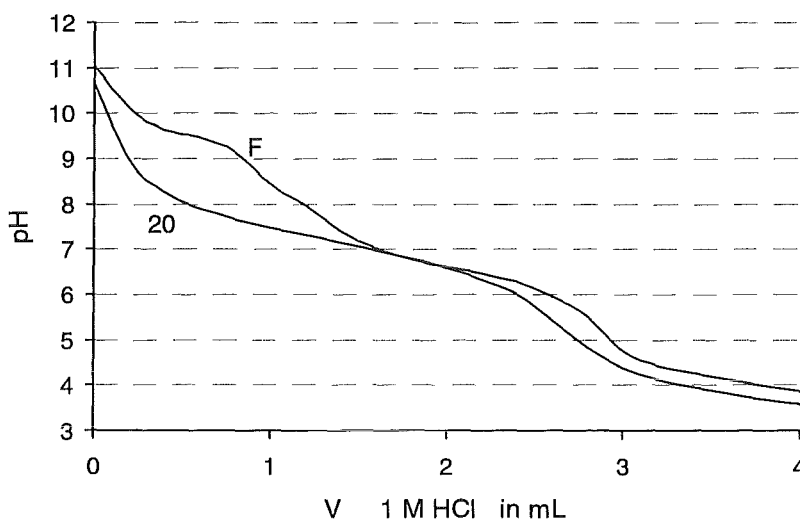
Sowohl Anfangs-pH-Wert als auch die ANC-Werte veränderten sich während der Lagerung kaum. Auffällig niedrig lag der Anfangs-pH der Probe nach 6-monatiger Lagerung. Möglicherweise wurde hier zuviel Deckmaterial oder besonders grobkörniges Material, das stark carbonatisiert war, beprobt. Ein solcher Fehler ist auch für die Probe nach 4 Monaten nicht auszuschließen. Zwar lag der Anfangs-pH im üblichen Bereich, aber der sehr niedrige ANC<sub>7,5</sub> deutet auf eine nicht repräsentative Probe hin.

Mit einer Ausnahme lagen die Anfangs-pH-Werte für alle Proben über 10. Die ANC<sub>7,5</sub>-Werte lagen bei ca. 1 mol H<sup>+</sup>/kg Schlacke, die ANC<sub>4</sub>-Werte um 3.5 mol H<sup>+</sup>/kg Schlacke und veränderten sich während der zweijährigen Lagerung nicht signifikant.

*Tabelle 34: Tabellarische Übersicht über Anfangs-pH und ANC-Werte von Schlackesuspensionen A. Automatische Titration in 0.2 ml Schritten; Wartezeit: 60 min; Fehler in der pH-Messung max. 0.1 Einheit; Fehler in der ANC Bestimmung max. 0.2 mol/kg.*

Lagerung in Monaten	Anfangs-pH	ANC <sub>7,5</sub> in mol H <sup>+</sup> /kg	ANC <sub>4</sub> in mol H <sup>+</sup> /kg
0	11.03	1.37	3.80
4	11.05	0.78	3.20
6	9.58	0.76	3.69
8	10.81	1.07	3.19
11	10.73	1.21	4.04
14	10.96	1.01	3.80
17	11.05	0.86	3.89
20	10.66	0.98	3.34
23	11.48	1.25	3.31
25	11.43	1.18	3.55

Bei Betrachtung der Titrationsverläufe fällt auf, daß ein Pufferbereich um pH 10, der bei der Titration frischer Schlacke beobachtet wurde, in den gelagerten Schlacken verschwand. Der ANC<sub>7,5</sub> war infolgedessen in den frischen Schlacken am höchsten.



*Abbildung 50: Beim Vergleich der Titrationskurven frischer und gelagerter Schlacken fällt auf, daß der Pufferbereich bei pH 9 bis pH 10 während der Lagerung verschwand.*

Die Änderung des  $ANC_{7,5}$  war aufgrund des erwähnten Pufferbereiches zwischen pH 8 und pH 6 nicht so deutlich, wie aus den unterschiedlichen Kurvenverläufen zu vermuten wäre.

Als Ursache für den Vorrat stark alkalischer Verbindungen, die bei ca. pH 9.5 neutralisiert bzw. verbraucht werden, kommen Alkali- und Erdalkalioxide in Frage, die während der Lagerung in C-S-H-Phasen eingebunden, ausgewaschen oder carbonatisiert wurden.

Eine signifikante Veränderung des Pufferbereichs um pH 6.5 konnte nicht festgestellt werden. Der Verlauf der Titrationskurven ist in diesem Bereich ähnlich für alle Schlacken. Die Bestimmung der  $ANC_4$ -Werte zeigte ebenfalls keine signifikante Vergrößerung oder Verkleinerung dieses Bereiches an.

#### 2.4.3.2.2 Alkalinität der Schlacken **B**

Bei der Probenahme für Schlacke **B** wurde darauf geachtet, daß kein Tropfwasser mit abgefüllt wurde. Zudem wurde die Schlacke schneller aufbereitet und getrocknet als Schlacke **A**. Die Titrationskurve der frischen Schlacke **B** weicht daher deutlich von der frischen Schlacke **A** ab (vgl. Kapitel 2.2.4), da die Carbonatisierung noch nicht abgeschlossen war. Der Anfangs-pH bewegte sich zwar durchaus in einer üblichen Größenordnung, sowohl der  $ANC_{7,5}$  als auch der  $ANC_4$  liegen aber unter denen der gelagerten Proben.

Die Anfangs-pH-Werte aller Schlacken betragen ca. 11 und sanken während der Lagerung nicht signifikant ab. Sie lagen damit im selben Bereich wie die Werte der Schlacke **A**.

Die Schlacke **B** wurde, wie bereits erwähnt, nach 9 Monaten in einen trockenen, temperierten Raum gestellt, um mögliche Einflüsse durch Auswaschungen auszuschließen. Aus den Kennzahlen der Schlacketitration kann man erkennen, daß sich durch diese Maßnahme die  $ANC$ -Werte nicht signifikant verändert haben.

Wie Schlacke **A/F** zeigte die Schlacke **B/F** bei einem pH-Wert von 10 ein Säureneutralisationspotential von ca. 0.2 - 0.3 mol  $H^+$ /kg Schlacke.

*Tabelle 35: Tabellarische Übersicht über Anfangs-pH und  $ANC$ -Werte von Schlackesuspensionen **B**. Automatische Titration in 0.2 ml Schritten; Wartezeit: 60 min; Fehler in der pH-Messung max. 0.1 Einheit; Fehler in der  $ANC$ -Bestimmung max. 0.2 mol/kg.*

Lagerung in Monaten	Anfangs-pH	$ANC_{7,5}$ in mol $H^+$ /kg	$ANC_4$ in mol $H^+$ /kg
0	11.39	0.80	1.97
3	11.11	1.11	3.62
7	11.29	1.14	3.59
10	10.89	0.86	3.48
13	11.17	1.22	2.59
16	11.17	1.21	3.00
18	11.09	0.83	3.18



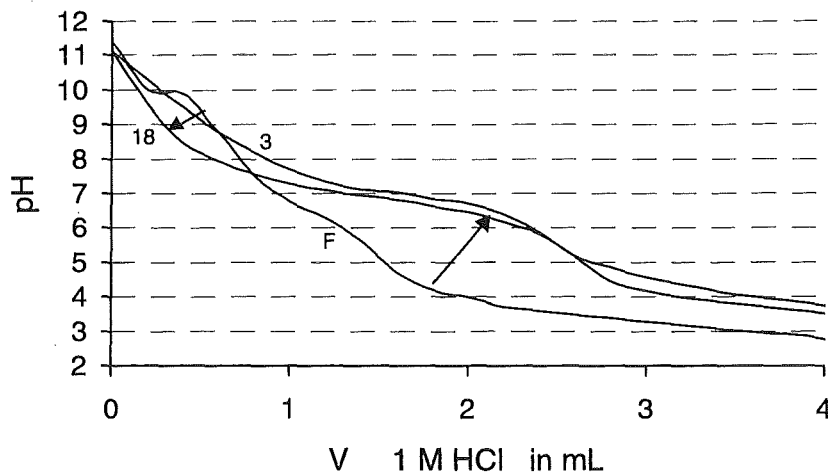


Abbildung 51: Titrationskurven der Schlacke B/F, B/3 und B/18. Mit Pfeilen ist angedeutet, daß sich während der Lagerung ein Pufferbereich bei ca. pH 6.5 bildet, während ein Vorrat an stark basischen Komponenten (Pufferbereich bei pH 10) durch Carbonatisierung bzw. Auswaschung verschwindet.

Im Bereich um pH 6 - 8 war nur ein sehr kleiner Pufferbereich der frischen Schlacke zu erkennen. Durch die Lagerung und die während dieser Zeit einsetzende Aktivierung der Schlacken (vgl. Kapitel 2.2.4) nahm dieser Pufferbereich innerhalb von 3 Monaten zu, während die Pufferung bei hohen pH-Werten zurückging. Eine genauere Diskussion dieser Beobachtungen folgt im anschließenden Abschnitt.

#### 2.4.3.2.3 Diskussion der Alkalinitätsbestimmung

Die ca. zweijährige Lagerung der Schlacken hatte keinen signifikanten Einfluß auf die Alkalinitätskennzahlen der Schlacken und auf deren Anfangs-pH-Wert. Die Lagerung unter naturnahen Bedingungen war sehr wahrscheinlich nicht ausreichend lang, um deutliche Abnahmen der ANC-Werte durch Auswaschung von Alkali- und Erdalkalicarbonaten sowie von Hydrogencarbonaten zu beobachten.

Allerdings war eine eindeutig durch die Lagerung verursachte Veränderung der Kurvenverläufe der Titrationsen erkennbar. Eine Pufferzone mit einer Kapazität von ca. 0.2 - 0.3 mol  $H^+$ /kg bei pH 10 verschwand während der Lagerung innerhalb weniger Monate. Dies wird zurückgeführt auf den Verbrauch von  $Ca(OH)_2$  zur Bildung stabiler C-S-H-Phasen, Carbonatisierungen und eventuell auch Auswaschung von leichtlöslichem  $Ca(OH)_2$  bzw. Alkali- und Erdalkalisilikaten. Durch diese Vorgänge wird der  $ANC_{7.5}$ -Wert, der hauptsächlich durch Carbonate geprägt ist, nur leicht erniedrigt. Der Säureverbrauch bis pH-Werte unter 9 erreicht werden, sank aber stark um ca. 0.5 mol  $H^+$ /kg ab. Die alleinige Angabe des  $ANC_{7.5}$ -Wertes reicht also nicht aus, um das Pufferverhalten von Schlacke in dem für die Schwermetallmobilisierung wichtigen Bereich zwischen pH 11 und pH 8 zu beschreiben. Eine Betrachtung der Titrationskurven ist notwendig.

Interessant ist die Auswirkung der relativ „trockenen“ Probenahme der Schlacke B. Die durch Titration bestimmte Alkalinität dieser Schlacke war, verglichen mit den Werten für die Schlacke A, deutlich erniedrigt. Es war zwar auch deutlich ein Pufferbereich bei pH 10 erkennbar, eine Pufferzone bei pH 6 (hoher Bicarbonatanteil) fehlte aber fast völlig. Innerhalb der ersten drei Monate der Lagerung stiegen die Alkalinitätskennzahlen auf fast dieselben Werte, wie sie für 3 Monate gelagerte Schlacke A gefunden wurden. Da alle gelagerten Schlacken ähnliche Kennzahlen aufwiesen und die Probe der frischen Schlacke aus immerhin

ca. 30 % des Gesamtmaterials homogenisiert wurde, ist ein Probenahmefehler unwahrscheinlich. In Kapitel 2.2.4 wurde dieser Effekt bereits diskutiert. Wahrscheinlich wurde Schlacke B/F durch die trockene Probenahme nicht aktiviert. Das heißt, durch Bildung unlöslicher, Ca-arter Silikatschichten an der Oberfläche der Schlackekörner sind die alkalischen Bestandteile im Korninneren für eine Titration nicht zugänglich. Durch die Lagerung im Lysimeter kommt die Oberfläche der Schlacken ausreichend mit alkalischen Bestandteilen in Berührung, so daß die Silikatschichten aufgelöst werden. Schlacke A lagerte direkt nach der Probenahme für mindestens zwei Tage in einer wassergesättigten, hochalkalischen Lauge (Tropfwasser) und die Aktivierung der Schlacken erfolgte bereits in diesem Zeitraum. Die Lagerung in einem geschlossenen Raum, also ohne Beregnung, führt zu keiner signifikanten Veränderung der Alkalinitätskennzahlen oder der Titrationskurvenverläufe.

### 2.4.3.3 Zusammenfassung der Lagereffekte auf die anorganische Matrix

Als Ergänzung und als Grundlage zur Beurteilung des Langzeitverhaltens organischer Substanzen in Schlacken wurden anorganische Charakteristika der gelagerten Schlacken bestimmt und verglichen. Besonders interessant waren in diesem Zusammenhang die Elementzusammensetzung, die Phasenzusammensetzung und die Alkalinität der Schlacken.

Die deutlichsten Veränderungen der untersuchten anorganischen Parameter während der Lagerung traten innerhalb der ersten drei Monate auf. Phasenzusammensetzung und Kurvenverläufe von Schlacketitrationen unterschieden sich signifikant nur zwischen frischen und gelagerten Schlacken. Dies deutet darauf hin, daß die Veränderungen der Schlackematrix innerhalb der ersten 3 Monate der Lagerung bereits weitgehend abgelaufen waren. Die Elementzusammensetzung veränderte sich im Rahmen der Probenahme- und Meßgenauigkeit nicht.

Die meßbaren Veränderungen während der Lagerung waren geprägt durch Hydratisierung und Carbonatisierung von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  und stark alkalischen Alkali- und Erdalkalisilikaten.

Ein wesentlicher Grund für die geringen Veränderungen dürfte sein, daß in der ruhenden Schlacke hauptsächlich die Korngrenzen Umwelteinflüssen ausgesetzt sind. Dadurch kann es zur Bildung einer schützenden Außenschicht kommen, die den Kontakt des Korninneren mit  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  verhindert. Zur Analyse mußte das Schlackematerial aber getrocknet und aufgemahlen werden, wodurch Querschnittswerte gemessen wurden, die sich nur sehr langsam veränderten. Basische Anteile, die zu Beginn der Lagerung ausgewaschen wurden, stammten sehr wahrscheinlich aus diesen Randschichten bzw. von anhaftenden, stark basischen Anteilen.

Diese langsame Alterung entspricht den natürlichen Verhältnissen und ist notwendig, um für die Untersuchungen zum Abbau organischer Verbindungen annähernd reale Verhältnisse zu schaffen. Eine Beschleunigung der Alterung wäre nur durch starke Eingriffe in das Schlackengefüge (Rühren bzw. regelmäßiges Umschichten sowie Beregnung mit hohen Wassermengen und unter erhöhtem  $\text{CO}_2$ -Partialdruck) möglich.<sup>169</sup> Abbauuntersuchungen wären dann aber prinzipiell nicht durchführbar, da sich z. B. keine annähernd reale Mikrobiologie entwickeln könnte. Ergebnisse, die unter solchen Bedingungen gewonnen würden, wären nicht mehr mit realen Verhältnissen vergleichbar.

Die Schlacken A/4 und A/6 sowie B/13 wichen hinsichtlich ihrer Alkalinitätskennzahlen und des Kurvenverlaufs der Titrations etwas von den anderen Proben ab. Probenahmefehler, bzw. Probenahme an nicht repräsentativen Stellen kann daher für diese Proben nicht ausgeschlossen werden.

---

<sup>169</sup> K. Knöthig *Dissertation an der Universität Regensburg*, in Vorbereitung

## 2.4.4 Organische Komponenten während der Lagerung

### 2.4.4.1 TC, TOC und IC gelagerter Schlackeproben

Als Summenparameter, die auf einfache Weise die Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes erlauben, stellen die Gesamtkohlenstoffkonzentration (TC), die Summe aus organisch gebundenem und elementarem bzw. rußartigem Kohlenstoff (TOC) und der anorganisch gebundene Kohlenstoff (IC) wichtige Größen dar. Vor allem Carbonatisierungsreaktionen können damit verfolgt werden.

Aussagen über den Abbau organischer Verbindungen sind nicht zu erwarten, da der organisch gebundene Kohlenstoff in Schlacken nur ca. 10 % des sogenannten TOC darstellt (vgl. Kapitel 2.3.3). Der TOC besteht zum Großteil aus Ruß und elementaren Modifikationen des Kohlenstoffes.

*Tabelle 36: Übersicht über die Kohlenstoff-Summenparameter der Schlacken A und B während der Lagerung in Lysimetern.*

Schlacke A				Schlacke B			
Lagerung in Monaten	TC in Gew.-%	TOC in Gew.-%	IC in Gew.-%	Lagerung in Monaten	TC in Gew.-%	TOC in Gew.-%	IC in Gew.-%
<b>0</b>	1.224	0.535	0.689	<b>0</b>	0.981	0.814	0.167
<b>4</b>	1.377	0.523	0.854	<b>3</b>	1.205	0.598	0.607
<b>6</b>	1.86	0.64	1.22	<b>7</b>	1.278	0.423	0.855
<b>8</b>	1.23	0.603	0.627	<b>10</b>	1.25	0.337	0.913
<b>11</b>	1.473	0.764	0.709	<b>13</b>	1.207	0.321	0.886
<b>14</b>	1.752	0.652	1.1	<b>16</b>	1.271	0.395	0.876
<b>17</b>	1.54	0.467	1.073	<b>18</b>	1.24	0.37	0.87
<b>20</b>	1.605	0.471	1.134				
<b>23</b>	1.439	0.725	0.714				
<b>25</b>	1.5	0.45	1.05				

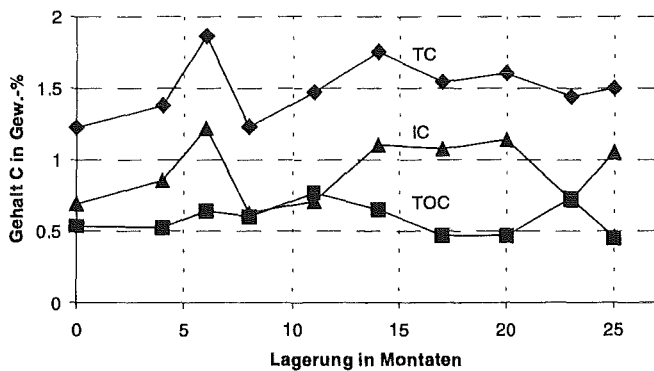


Abbildung 52: Verlauf der Kohlenstoff-Summenparameter in Schlacke A während der Lagerung.

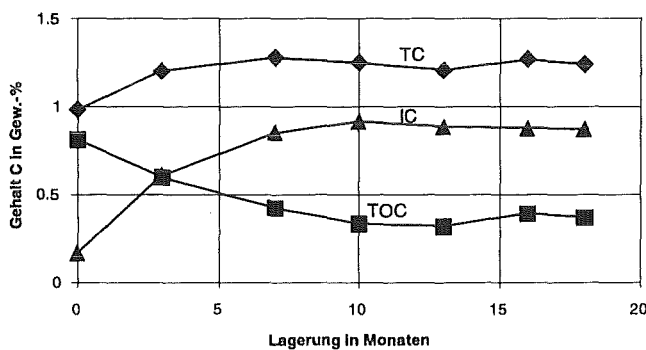


Abbildung 53: Verlauf der Kohlenstoff-Summenparameter in Schlacke B während der Lagerung.

Die Bestimmung der Kohlenstoff-Summenparameter zeigte wiederum deutlich den Unterschied hinsichtlich der Probenahme der beiden Schlackeproben. Während die Carbonatisierung der Schlacke A offensichtlich schon in der frischen Probe sehr weit fortgeschritten war, wurde die Schlacke B erst während der Lagerung carbonatisiert (der IC der frischen Schlacke liegt bei  $< 0.2\%$ ). Wie bereits erwähnt, hat der TOC als Summenparameter kaum Einfluß auf das Verhalten der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten organischen Verbindungen. Da die bestimmten Verbindungen nur ca. 10 % des Gehaltes an organischem Kohlenstoff ausmachen (vgl. Kapitel 2.3.3), betrug ihr Anteil am TOC nur ca. 1 %. Der überwiegende Anteil bestand aus elementarem Kohlenstoff bzw. Ruß.

Die Kohlenstoff-Summenparameter der Proben A variierten während der Lagerung, ließen aber keinen eindeutigen Einfluß der Lagerung erkennen. Der TC lag bei etwa 1.5 %, der TOC bei ca. 0.6 %. Der IC wurde jeweils als Differenz daraus berechnet (vgl. Experimenteller Teil).

Auffällig ist der hohe Anteil an anorganisch gebundenem (carbonatischem) Kohlenstoff in der 6 Monate gelagerten Probe. Dies ergänzt die Bestimmungen der Alkalinität und weist auf eine nicht repräsentative, stark carbonatisierte Probe hin (evtl. Deckschicht bzw. sehr locker geschichtetes Material).

In den Proben der Schlacke B stiegen der TC und der IC während der Lagerung an und blieben ab einer Lagerdauer von ca. 10 Monaten (vor der Trokenstellung) konstant.

Der TOC fiel während der Lagerung. Wegen der bereits diskutierten, starken Abweichung der Probe B/F ist dies nicht notwendigerweise signifikant.

### 2.4.4.2 Entwicklung unpolarer und mittelpolarer Verbindungen

Analog zu den Untersuchungen in Kapitel 2.3.5. wurden die Proben gelagerter Schlacken mit Dichlormethan und Methanol extrahiert, um den Konzentrationsverlauf unpolarer Verbindungen (Alkane) und der etwas polareren Fettsäuren während der Lagerung zu verfolgen.

Ziel der Untersuchungen war es, mögliche Veränderungen in der Konzentration und dem Verteilungsmuster dieser Verbindungen zu erkennen, um Rückschlüsse auf mikrobielle Aktivität ziehen zu können.

#### 2.4.4.2.1 Unpolare Verbindungen

In den Dichlormethan-Extrakten wurde eine Reihe von Verbindungen qualitativ identifiziert, die aber wegen ihrer sehr geringen Konzentration und wegen der geringen Bedeutung für die mikrobielle Aktivität nicht quantifiziert wurden. Alkane wurden als Leitsubstanzen in diesen Extrakten quantifiziert. In der folgenden Tabelle sind alle qualitativ identifizierten Verbindungen erfaßt.

*Tabelle 37: Übersicht über die in Dichlormethan-Extrakten der Schlackeproben A identifizierten Verbindungen. Die Reihenfolge entspricht steigenden Retentionszeiten. Vereinzelt Koelutionen oder nicht eindeutig zu identifizierende Peaks sind entsprechend gekennzeichnet. Die fett gekennzeichneten Alkane wurden quantifiziert. (+ = vorhanden; - = nicht eindeutig nachgewiesen)*

Substanz	Proben A (Lagerung in Monaten)										Substanz	Proben A (Lagerung in Monaten)									
	0	4	6	8	11	14	17	20	23	25		0	4	6	8	11	14	17	20	23	25
Toluol	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	Naphtalin + Dodekan	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-
2,3-Dimethyl-1-butanol	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	Benzylbutannitril	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3-Hexen-1-ol	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	Butansäurebutylester	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ethylbenzol	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	<b>Tetradekan + Biphenyl</b>	+	+	-	+	-	+	+	-	-	-
3-Methyl-2-hexanol	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	<b>Pentadekan</b>	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
4-Methyl-2-hexanol	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	2-Naphtalencarbonitril	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Dimethylbenzol	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	<b>Hexadekan</b>	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Styrol	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	<b>Heptadekan</b>	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-
<b>Ethyltoluol</b>	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	<b>Octadekan</b>	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
alpha-Methylstyrol	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Anthracen/ Phenanthren	+	+	-	+	-	-	-	-	-	-
2-Octanon	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<b>Dodecylbenzol</b>	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Trimethylbenzol	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	<b>Eicosan</b>	+	-	-	+	+	+	+	+	+	+
<b>Dekan</b>	+	-	-	-	+	+	-	+	+	-	<b>Heneicosan</b>	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
2-Ethyl-1-hexanol	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	Fluoranthren oder Pyren	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Limonen	-	-	+	+	-	-	-	-	-	-	<b>Docosan</b>	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
1-Octanol	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<b>Tricosan</b>	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-
Acetophenon	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<b>Tetracosan</b>	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
2-Nonanon	+	-	-	+	-	-	-	-	-	-	<b>Pentacosan</b>	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
<b>Undekan</b>	+	-	-	+	-	-	-	-	-	-	<b>Hexacosan</b>	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Nonanal	+	-	-	+	+	+	-	-	-	-	<b>Heptacosan</b>	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
2-Dekanon	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-											

Während viele der hier aufgeführten Substanzen in allen Proben nachgewiesen werden konnten, wurden manche, besonders leichtflüchtige Komponenten, nur in der frischen Schlacke identifiziert. Dies führte dazu, daß sich das Substanzspektrum während der Lagerung stark vereinfachte. Da die Konzentrationen meist an der Nachweisgrenze lagen, verhinderte oft schon eine geringe Abnahme der Konzentration eine eindeutige Identifizierung. Die Abnahme der Konzentrationen wird auf Verdunstung, weniger auf mikrobiellen Abbau zurückgeführt, da die meisten der nur in frischer Schlacke enthaltenen Substanzen nicht besonders leicht abbaubar sind.

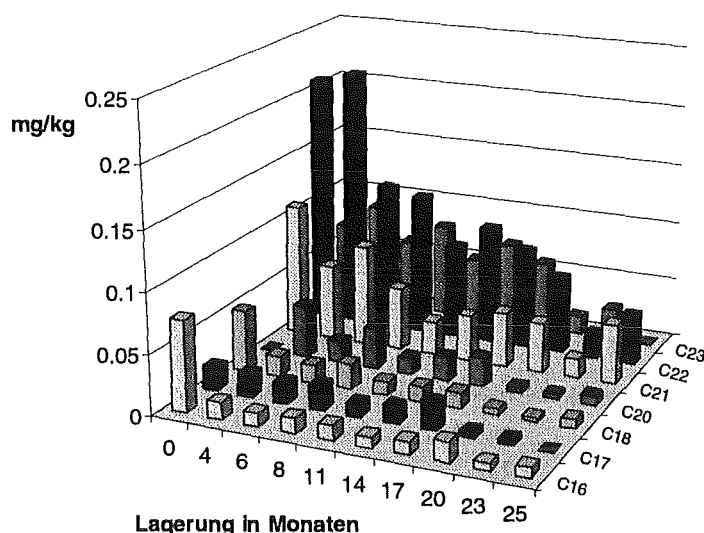


Abbildung 54: Darstellung der Entwicklung der Alkankonzentrationen. Die Alkankonzentrationen in den Schlacken A nehmen während der Lagerung leicht ab.

Die Konzentrationen der Alkane nahmen insgesamt während der Lagerung ab. Die Gesamtkohlenstoffmenge der quantifizierten Alkane lag bei ca. 1 mg/kg und war damit sehr gering. Mit abnehmender Konzentration einzelner Alkane steigen die Fehler in der Quantifizierung, (vgl. Kapitel 2.3.5) wodurch die Gesamtkonzentrationen der gelagerten Schlacken zunehmend ungenauer werden.

Tabelle 38: Übersicht über die in Schlacke A quantifizierten Alkane. Die Nachweisgrenzen liegen bei ca. 5 µg/kg. Die Quantifizierung ist aufgrund der geringen Konzentrationen mit Unsicherheiten belastet (vgl. Kapitel 2.3.5; Konzentrationsangaben in mg/kg).

C-Zahl Alkan	Alkane in Proben A (Lagerung in Monaten)									
	0	4	6	8	11	14	17	20	23	25
C <sub>10</sub>	0.028	n.n.	n.n.	n.n.	0.026	0.023	0.005	0.007	0.002	n.n.
C <sub>11</sub>	0.011	0.008	0.012	0.005	0.011	0.000	0.001	0.010	n.n.	n.n.
C <sub>12</sub>	0.027	0.017	0.023	0.016	0.020	0.013	0.017	0.009	0.002	n.n.
C <sub>13</sub>	0.005	0.004	0.006	0.005	0.005	0.003	0.004	n.n.	n.n.	n.n.
C <sub>14</sub>	0.075	0.014	0.013	0.011	0.013	0.010	0.012	n.n.	n.n.	n.n.
C <sub>15</sub>	0.016	0.016	0.013	0.012	0.008	0.011	0.012	0.013	0.002	0.002
C <sub>16</sub>	0.076	0.014	0.011	0.012	0.012	0.009	0.011	0.017	0.006	0.008
C <sub>17</sub>	0.020	0.019	0.017	0.021	0.011	0.014	0.023	0.005	0.004	n.n.
C <sub>18</sub>	0.051	0.017	0.015	0.021	0.011	0.013	0.013	0.005	0.003	0.007
C <sub>19</sub>	n.n.	n.n.	n.n.	0.011	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
C <sub>20</sub>	n.n.	0.044	0.019	0.033	0.014	0.020	0.024	0.004	0.004	0.008
C <sub>21</sub>	0.111	0.063	0.085	0.052	0.028	0.039	0.046	0.042	0.016	0.050
C <sub>22</sub>	0.210	0.218	0.123	0.118	0.079	0.099	0.084	0.064	0.021	0.041
C <sub>23</sub>	0.067	0.087	0.060	0.078	0.053	0.070	0.058	0.015	0.026	n.n.
C <sub>24</sub>	0.167	0.161	0.103	0.118	0.097	0.105	0.103	0.028	0.025	0.020
C <sub>25</sub>	0.183	0.233	0.161	0.187	0.132	0.166	0.172	0.012	0.071	0.040
C <sub>26</sub>	0.242	0.216	0.171	0.236	0.132	0.197	0.144	0.043	0.079	0.028
C <sub>27</sub>	0.161	0.282	0.225	0.220	0.204	0.227	0.172	0.059	0.071	0.031

n.n. = nicht nachweisbar bzw. nicht quantifizierbar

Entsprechend den Proben A wurden die gelagerten Proben B untersucht. Wie in den Schlacken A nahmen auch bei den Proben der Schlacke B vor allem die Konzentrationen der kurzkettigen Alkane während der Lagerung schnell ab. Insgesamt lagen die Alkangehalte niedriger und leisteten mit insgesamt ca. 0,3 mg/kg Kohlenstoff keinen wesentlichen Beitrag zur Gesamtkohlenstoffkonzentration der Schlacke. Eine Abnahme der längerkettigen Alkane war nicht zu erkennen. Die Gehalte der meisten Kohlenwasserstoffe lag in der Nähe der Nachweisgrenze. Für den Fehlerbereich gilt das bei den Proben A Gesagte.

Tabelle 39: Übersicht über die in Dichlormethan-Extrakten der Schlackeproben B identifizierten Verbindungen. Die Reihenfolge entspricht steigenden Retentionszeiten. Vereinzelt Koelutionen oder nicht eindeutig zu identifizierende Peaks sind entsprechend gekennzeichnet. Die fett gekennzeichneten Alkane wurden quantifiziert (+ = vorhanden; - = nicht eindeutig nachgewiesen).

Substanz	Proben B (Lagerung in M.)						Substanz	Proben B (Lagerung in M.)							
	0	3	7	10	13	16		18	0	3	7	10	13	16	18
Toluol	+	+	+	+	-	-	-	Naphtalin + Dodekan	+	+	+	+	-	-	-
2,3-Dimethyl-1-butanol	+	+	+	+	+	-	-	<b>Tetradekan</b>	+	-	-	-	-	-	-
3-Hexen-1-ol	+	+	+	+	+	+	+	<b>Pentadekan</b>	-	-	-	-	+	+	-
Ethylbenzol	+	+	+	+	-	-	-	<b>Hexadekan</b>	+	+	-	-	+	+	+
3-Methyl-2-hexanol	+	+	+	+	+	+	+	<b>Heptadekan</b>	+	+	+	+	-	-	-
4-Methyl-2-hexanol	+	+	+	+	+	+	+	<b>Octadekan</b>	+	+	-	+	-	-	-
Dimethylbenzol	+	+	+	+	+	+	+	<b>Dodecylbenzol</b>	+	+	+	+	+	+	+
Styrol	+	+	-	-	-	-	-	<b>Eicosan</b>	+	+	+	+	-	-	+
Ethyltoluol	+	+	+	+	+	-	+	<b>Heneicosan</b>	+	-	+	+	+	+	+
Trimethylbenzol	+	+	+	-	-	-	-	<b>Docosan</b>	+	+	+	+	+	+	+
<b>Dekan</b>	+	-	-	-	+	-	+	<b>Tricosan</b>	+	+	+	+	+	+	+
2-Ethyl-1-hexanol	+	+	+	+	+	+	+	<b>Tetracosan</b>	+	+	+	+	+	+	+
Limonen	+	+	-	-	-	-	-	<b>Pentacosan</b>	+	+	+	+	-	-	+
<b>Undekan</b>	+	-	-	-	-	-	-	<b>Hexacosan</b>	+	+	+	+	+	+	+
								<b>Heptacosan</b>	+	+	+	+	+	+	+

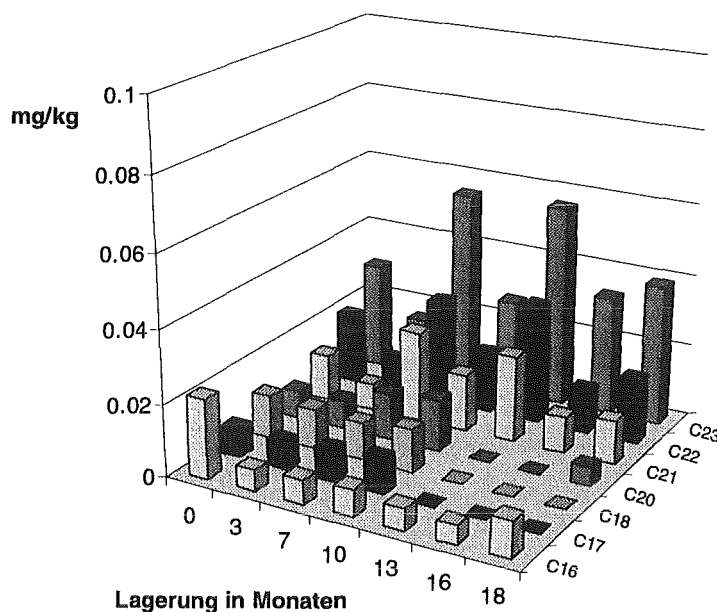


Abbildung 55: Darstellung der Entwicklung der Alkankonzentrationen in Schlacke B während der Lagerung. Die Alkankonzentrationen in Schlacke B liegen deutlich niedriger als in Schlacke A. Eine eindeutige Veränderung während der Lagerung ist bei den geringen Konzentrationen nicht festzustellen.



Tabelle 40: Übersicht über die in Schlacke **B** quantifizierten Alkane. Die Nachweisgrenzen liegen bei ca. 5 µg/kg. Die Quantifizierung ist aufgrund der geringen Konzentrationen mit Unsicherheiten belastet (vgl. Kapitel 2.3.5; Konzentrationsangaben in mg/kg).

C-Zahl Alkan	Alkane in Proben B (Lagerung in Monaten)						
	0	3	7	10	13	16	18
C <sub>10</sub>	0.026	n.n.	n.n.	n.n.	0.020	n.n.	<0.005
C <sub>11</sub>	0.023	0.009	0.005	0.006	n.n.	n.n.	n.n.
C <sub>12</sub>	0.011	0.007	0.009	0.009	n.n.	n.n.	n.n.
C <sub>13</sub>	0.006	<0.005	<0.005	<0.005	n.n.	n.n.	n.n.
C <sub>14</sub>	0.033	0.007	0.005	0.004	n.n.	n.n.	n.n.
C <sub>15</sub>	0.007	0.007	0.007	0.004	0.017	0.020	n.n.
C <sub>16</sub>	0.022	0.006	0.007	0.007	0.006	0.005	0.010
C <sub>17</sub>	0.008	0.008	0.009	0.010	n.n.	n.n.	n.n.
C <sub>18</sub>	0.012	0.011	0.010	0.012	n.n.	n.n.	n.n.
C <sub>20</sub>	0.008	0.008	0.013	0.014	n.n.	n.n.	0.005
C <sub>21</sub>	0.013	0.007	0.025	0.016	0.024	0.010	0.012
C <sub>22</sub>	0.020	0.009	0.029	0.017	0.033	0.012	0.018
C <sub>23</sub>	0.030	0.016	0.055	0.027	0.056	0.033	0.039
C <sub>24</sub>	0.055	0.027	0.067	0.020	n.n.	n.n.	0.053
C <sub>25</sub>	0.055	0.045	0.122	0.066	n.n.	n.n.	0.021
C <sub>26</sub>	0.057	0.038	0.169	0.052	0.099	0.070	0.120
C <sub>27</sub>	0.061	0.081	0.152	0.069	0.110	0.100	0.200

n. n. = nicht nachweisbar bzw. nicht quantifizierbar

Die Alkangehalte in den untersuchten Schlacken lagen häufig an der Nachweisgrenze und waren daher schwierig zu quantifizieren. Am häufigsten traten schwerflüchtige Alkane mit Kohlenstoffkettenlängen größer C<sub>20</sub> auf. Dies wird sowohl auf die thermische Belastung während der Verbrennung als auch auf die Lagerung und Trocknung zurückgeführt.

Bei den Proben **A** ließ sich eine geringe Abnahme der Gesamtgehalte beobachten, während dies in den Proben **B** wegen der sehr geringen Konzentrationen nicht eindeutig festzustellen war. Als Gründe für den leichten Rückgang sind aber eher Verdunstungen als mikrobielle Abbaureaktionen wahrscheinlich. Eine Reihe von Verbindungen war nur in den frischen Proben nachzuweisen.

Der Gesamtkohlenstoffgehalt der quantifizierten Alkane lag bei max. 1 mg/kg. Wegen der geringen Kohlenstoffgehalte, die durch die identifizierten unpolaren Komponenten in die Schlacke eingebracht wurden, ist auch bei einem vollständigen Abbau während der Lagerung nicht zu erwarten, daß organische Säuren bzw. CO<sub>2</sub> in relevanten Mengen entstehen können (1 mg C/kg Schlacke entspricht bei vollständiger Oxidation zu CO<sub>2</sub> ca. 0.2 mmol H<sup>+</sup>/kg und damit nur ca. 0.2 Promille der Alkalinität). Die unpolare Fraktion und speziell die Alkane, die in den Schlacken enthalten sind, spielen für die Schwermetallmobilisierung sowie das Langzeitverhalten von Schlacken keine Rolle. Deutliche Hinweise auf biotischen Abbau waren nicht zu erkennen.

#### 2.4.4.2 Fettsäuren und mittelpolare Komponenten

Fettsäuren sind in den Schlacken in wesentlich höheren Konzentrationen enthalten als Alkane. Als Bestandteile pflanzlicher und tierischer Fette werden sie in großen Mengen in den Müll eingetragen und können sowohl durch Verseifung von Fetten als auch durch mikrobiellen Abbau in Schlacken entstehen. Da die natürlichen Fette überwiegend geradzahlige Kohlenstoffketten aufweisen und durch natürlichen Abbau die Kohlenstoffkette um Acetylgruppen verringert wird, ist zu erwarten, daß Fettsäuren mit geradzahligen Kohlenstoffketten in sehr viel höheren Konzentrationen in Schlacken vorkommen als ungeradzahlige.

Analog zu den in Kapitel 2.3.5 diskutierten Untersuchungen an frischen Schlacken wurden methanolische Extrakte gelagerter Proben charakterisiert.

Es werden zunächst die Ergebnisse der Schlacke A und dann die Proben B vorgestellt. Im Anschluß daran erfolgt eine gemeinsame Diskussion.

Tabelle 41: Übersicht über die in methanolischen Schlackeextrakten A identifizierten Verbindungen. Die fett gekennzeichneten Säuren wurden quantifiziert (+ = vorhanden; - = nicht eindeutig nachgewiesen).

Substanz	A (Lagerung in Monaten)									Substanz	A (Lagerung in Monaten)										
	F	4	6	8	11	14	17	20	23		25	F	4	6	8	11	14	17	20	23	25
Butansäure	+	-	-	-	-	+	-	-	-	-	<b>Tetradekansäure</b>	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Pentansäure	+	+	+	+	-	+	-	-	-	-	<b>Pentadekansäure</b>	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
<b>Hexansäure</b>	+	+	+	+	+	+	+	-	-	+	Anthracen	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Heptansäure</b>	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	Hexadecensäure	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Acetophenon	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<b>Hexadekansäure</b>	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
2-Nonanon	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	14-Methyl-hexadecansre	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-
Benzoessäure	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	<b>Heptadekansäure</b>	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
<b>Octansäure</b>	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	9-Octadecensäure	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
<b>Nonansäure</b>	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	<b>Octadekansäure</b>	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Hexandisäure	+	+	-	+	-	-	-	+	+	+	<b>Nonadekansäure</b>	-	+	+	+	+	-	-	-	-	-
<b>Dekansäure</b>	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	3-Octyl-oxiranoctansäure	+	+	+	+	-	+	+	+	+	+
4-Oxo-nonansäure	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	<b>Eicosansäure</b>	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
<b>Undekansäure</b>	+	+	-	-	+	+	+	-	-	-	Phenantrencarbonsäure	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
<b>Dodekansäure</b>	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	<b>Docosansäure</b>	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Nonandisäure	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<b>Tricosansäure</b>	+	-	-	+	+	-	-	-	-	-
<b>Tridekansäure</b>	+	+	+	+	+	-	+	+	+	-	<b>Tetracosansäure</b>	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

Die in sehr hohen Konzentrationen vorkommenden C<sub>16</sub>- und C<sub>18</sub>- Fettsäuren variierten in ihren Gehalten relativ stark. Sieht man von der Probe nach 14-monatiger Lagerung ab, war insgesamt eine Abnahme der Gesamtgehalte festzustellen. Vor allem ungeradzahlige Fettsäuren verschwanden im Laufe der Lagerung, bzw. waren nicht mehr nachweisbar.

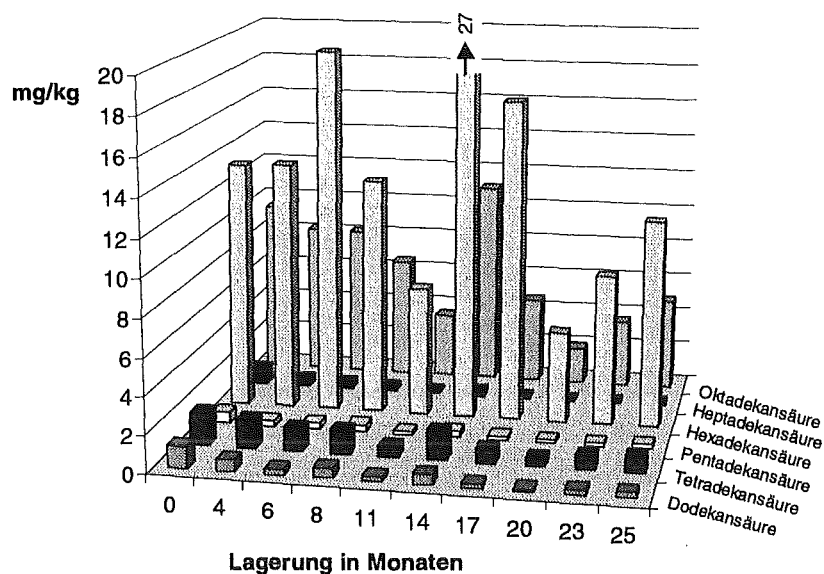


Abbildung 56: Darstellung der Konzentrationen der wichtigsten Fettsäuren in Schlacke A. Die Konzentrationsverhältnisse (hohe Werte für C16- und C18- Säuren, geringe Konzentrationen der ungeradzahligen Säuren) entsprechen natürlichen Verhältnissen. Trotz starker Konzentrationsschwankungen ist tendenziell eine leichte Abnahme der Fettsäurekonzentrationen festzustellen.

Tabelle 42: Gehalte in mg/kg Schlacke der gut quantifizierbaren Fettsäuren aus methanolischen Extrakten in den Schlacken A. Die Nachweisgrenzen liegen bei ca. 0,05 - 0,1 mg/kg (zur Qualität der Quantifizierung vgl. Kapitel 2.3.5.2).

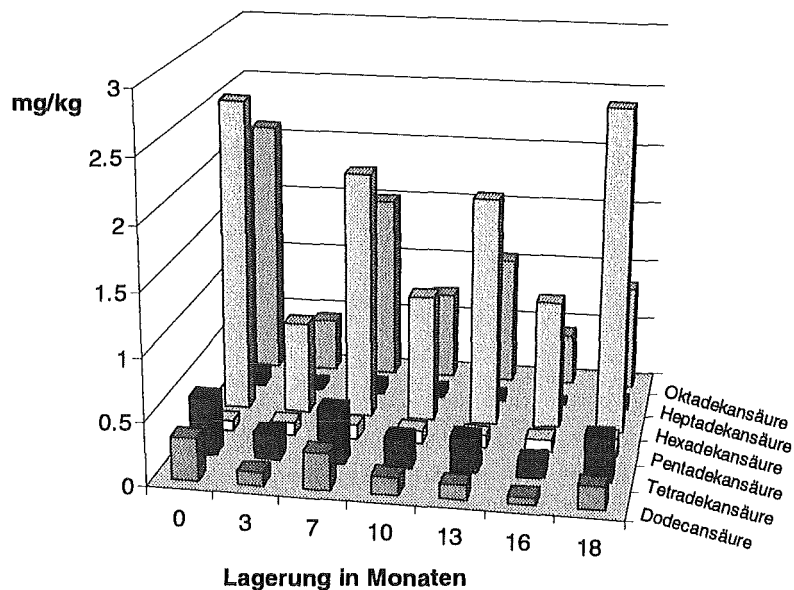
Substanz	Fettsäuren in Proben A									
	0	4	6	8	11	14	17	20	23	25
Hexansäure	1.59	0.43	0.25	0.59	0.49	0.43	0.11	n.n.	n.n.	n.n.
Heptansäure	0.82	0.10	0.07	0.10	0.12	0.11	0.03	n.n.	n.n.	n.n.
Octansäure	1.24	0.18	0.15	0.18	0.15	0.16	0.09	0.19	0.22	0.42
Nonansäure	1.12	0.17	0.22	0.15	0.17	0.18	0.10	0.12	0.17	0.29
Dekansäure	0.42	0.12	0.11	n.n.	0.10	0.13	0.08	0.18	0.19	0.33
Undekansäure	0.08	0.03	0.03	n.n.	n.n.	0.03	0.02	n.n.	n.n.	n.n.
Dodekansäure	1.17	0.60	0.31	0.53	0.23	0.53	0.23	0.12	0.26	0.30
Tridekansäure	0.20	0.05	0.03	0.05	0.03	0.06	0.04	0.07	0.04	n.n.
Tetradekansäure	1.75	1.55	1.24	1.30	0.62	1.52	0.71	0.44	0.74	0.83
Pentadekansäure	0.60	0.31	0.30	0.38	0.18	0.32	0.20	0.18	0.17	0.25
Hexadekansäure	13.31	13.40	19.59	12.70	6.96	27.41	17.26	4.90	8.10	11.1
Heptadekansäure	0.87	0.43	0.37	0.24	0.16	0.28	0.17	0.11	0.14	0.21
Oktadecensäure	15.00	16.06	n.n.	15.20	3.50	n.n.	n.n.	4.65	8.95	13.8
Oktadekansäure	9.45	8.23	8.17	6.55	3.50	11.03	4.67	1.95	3.65	4.97
Nonadekansäure	0.62	0.15	0.10	0.07	n.n.	0.00	0.03	n.n.	n.n.	n.n.
Eicosansäure	3.33	2.19	1.38	1.19	0.61	0.92	0.65	0.25	0.49	0.73
Heneicosansäure	0.29	0.21	0.16	0.09	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Docosansäure	1.02	1.13	0.91	0.47	0.33	0.52	0.65	0.40	0.35	0.66
Tricosansäure	0.23	n.n.	n.n.	0.07	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Tetracosansäure	0.71	n.n.	n.n.	0.28	0.28	n.n.	n.n.	0.40	0.28	0.57

n.n. = nicht nachweisbar bzw. nicht quantifizierbar

In den Extrakten der Schlacken **B** wurden weniger Fettsäuren in deutlich niedrigeren Konzentrationen gefunden. Doch auch in den Schlacken **B** schwankten die Konzentrationen der Fettsäuren relativ stark. Die Gehalte bewegten sich aber auf einem deutlich niedrigerem Niveau. Ein Einfluß der Trockenstellung des Lysimeters nach 10 Monaten war nicht zu erkennen.

*Tabelle 43: Übersicht über die in methanolischen Schlackeextrakten **B** identifizierten Verbindungen. Die fett gekennzeichneten Säuren wurden quantifiziert (+ = vorhanden; - = nicht eindeutig nachgewiesen).*

Substanz	B (Lagerung in Monaten)							Substanz	B (Lagerung in Monaten)						
	F	3	7	10	13	16	18		F	3	7	10	13	16	18
Hexansäure	+	+	+	+	+	+	+	Hexadekansäure	+	+	+	+	+	+	+
Heptansäure	+	+	+	-	-	-	-	Heptadekansäure	+	+	+	+	+	-	+
Octansäure	+	+	+	+	+	+	+	9-Octadecensäure	+	+	+	+	+	+	+
Nonansäure	+	+	+	+	+	+	+	Octadecansäure	+	+	+	+	+	+	+
Hexandisäure	+	+	+	-	+	-	+	3-Octyl-oxiranoctansäure	+	-	+	-	-	-	+
Dekansäure	+	-	+	+	+	-	+	Eicosansäure	+	+	+	+	+	+	+
Undekansäure	+	-	-	-	-	-	-	Phenantrencarbonsäure	+	+	+	+	+	+	+
Dodekansäure	+	+	+	+	+	+	+	Docosansäure	+	+	+	+	+	+	+
Tridekansäure	+	-	+	-	-	-	-	Tricosansäure	-	-	-	-	-	-	-
Tetradekansäure	+	+	+	+	+	+	+	Tetracosansäure	+	+	+	+	+	+	+
Pentadekansäure	+	+	+	+	+	-	+								
Hexadecensäure	+	+	+	+	+	+	+								



*Abbildung 57: Darstellung der Konzentrationen der wichtigsten Fettsäuren in Schlacke **B**. Eine eindeutige Abnahme während der Lagerung ist auf Grund der geringen Konzentrationen nicht zu erkennen.*

Tabelle 44: Gehalte in mg/kg Schlacke der gut quantifizierbaren Fettsäuren aus methanolischen Extrakten in den Schlacken **B**. Die Nachweisgrenzen liegen bei ca. 0.05 - 0.1 mg/kg (zur Qualität der Quantifizierung vgl. Kapitel 2.3.5).

Substanz	Fettsäuren in Proben B (Lagerung in M.)						
	0	3	7	10	13	16	18
Hexansäure	0.33	0.50	0.42	0.55	0.24	0.53	0.37
Heptansäure	0.08	0.17	0.12	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Oktansäure	0.16	0.14	0.10	0.17	0.23	0.06	0.27
Nonansäure	0.11	0.13	0.08	0.17	0.10	0.18	0.09
Dekansäure	0.14	0.00	0.08	0.09	0.12	0.00	0.16
Dodekansäure	0.34	0.10	0.30	0.14	0.12	0.06	0.18
Tetradekansäure	0.47	0.21	0.44	0.24	0.28	0.14	0.36
Pentadekansäure	0.08	0.10	0.12	0.11	0.10	0.10	0.14
Hexadekansäure	2.55	0.75	2.01	1.03	1.85	1.04	2.61
Heptadekansäure	0.12	0.04	0.07	0.06	0.04	n.n.	0.05
Oktadecensäure	3.20	0.72	2.75	1.28	0.86	0.37	0.88
Oktadekansäure	2.10	0.43	1.51	0.72	1.05	0.42	0.85
Eicosansäure	0.37	0.09	0.12	0.13	0.12	0.03	0.18
Docosansäure	0.17	0.14	0.19	0.17	0.22	0.13	0.26
Tetracosansäure	0.16	0.23	0.23	0.24	0.24	0.14	0.32

n. n. = nicht nachweisbar bzw. nicht quantifizierbar

In den Schlacken kamen besonders häufig C<sub>16</sub>- bis C<sub>18</sub>- Fettsäuren vor. Dieser Befund deckt sich mit den Ergebnissen in früheren Arbeiten zur Quantifizierung von Fettsäuren in frischen Schlacken und entspricht der natürlichen Verteilung von Fettsäuren in der Umwelt. Die wesentlich geringeren Mengen, die in den Schlacken **B** gegenüber **A** gefunden wurden, bestätigen, daß diese Schlacke deutlich niedrigere Gehalte an niedermolekularen und analytisch erfaßbaren Bestandteilen enthält (vgl. Kapitel 2.3.5). Andere Verbindungen, die in den methanolischen Extrakten außer den Fettsäuren eindeutig identifiziert werden konnten, waren in den meisten Fällen nur in den frischen bzw. kurz gelagerten Proben nachweisbar. Mit zunehmender Lagerdauer vereinfachte sich das Substanzspektrum deutlich. Während der Lagerung nahmen die Konzentrationen aller Fettsäuren tendenziell ab. Besonders die Gehalte der C<sub>16</sub>- bis C<sub>18</sub>- Säuren schwankten jedoch in den einzelnen Proben stark, so daß eine kontinuierliche Abnahme hier nicht eindeutig festgestellt werden konnte. Da eine Verringerung der Konzentration durch Verdunstung oder Auswaschung im Fall der Fettsäuren unwahrscheinlich ist, wird angenommen, daß hier mikrobieller Abbau stattfand.

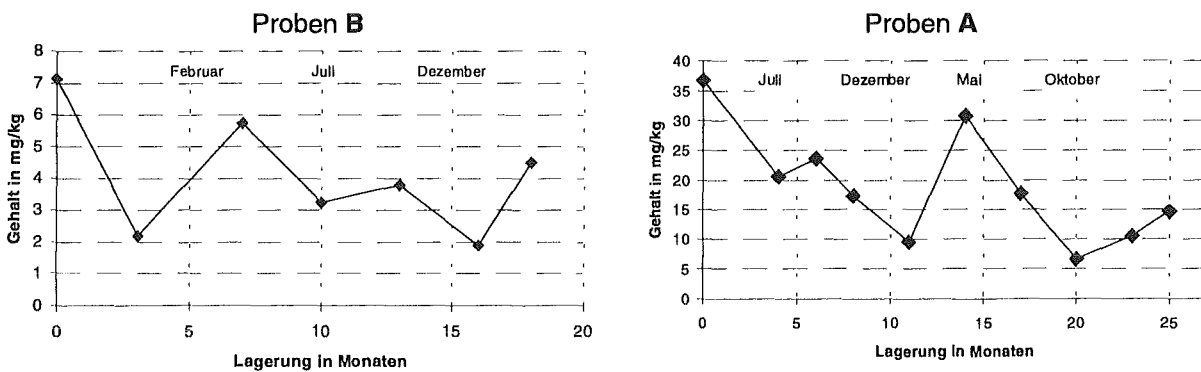


Abbildung 58: Auftragung des Kohlenstoffgehaltes in den Schlacken, der durch Fettsäuren verursacht wird (links **B**, rechts **A**). In beiden Schlacken nimmt der Gehalt tendenziell ab, wird aber überlagert durch starke Schwankungen in einzelnen Proben.

Insgesamt waren die Konzentrationen der Fettsäuren zu niedrig, um zu einem wesentlichen Säureeintrag in die Schlacken zu führen. Selbst bei vollständiger Oxidation von 36.8 mg Kohlenstoff, der in Fettsäuren fixiert war (Schlacke A/F), könnten nur weniger als 1 Promille der Schlackealkalinität neutralisiert werden. Durch den Abbau von Fettsäuren können aber kurzkettige, organische Säuren entstehen, deren Konzentrationszunahme angesichts der hohen Fettsäurekonzentrationen deutlich zu verfolgen sein müßte (vgl. Kapitel 2.3.4; 1 mg Oktadekansäure entspräche bei vollständiger Umwandlung 2.8 mg Oxalsäure bzw. 1.8 mg Essigsäure). Die Konzentration der Säuregruppen, die durch die Fettsäuren in die Schlacke eingebracht wurden, war mit 0.14 mmol H<sup>+</sup>/kg (A) bzw. 0.04 mmol H<sup>+</sup>/kg (B) nicht von Bedeutung.

## 2.4.4.3 Entwicklung stark polarer Carbonsäuren

Das Hauptaugenmerk dieser Arbeit lag auf der Identifizierung und Quantifizierung polarer, organischer Carbonsäuren. Die Analytik dieser Substanzgruppe wurde deshalb deutlich weiter optimiert als die Analytik der ergänzenden Untersuchungen mittel- und unpolarer Verbindungen. Mit den in Kapitel 2.3.4 beschriebenen Methoden ist die zuverlässige Bestimmung der Konzentrationen polarer, organischer Carbonsäuren in Schlacken möglich.

Im Folgenden werden nacheinander die Ergebnisse der Untersuchungen mit GC/MS und Ionenchromatographie gemeinsam vorgestellt.

## 2.4.4.3.1 Verlauf in den Schlacken A

Die aus den Schlackelysimetern entnommenen und aufbereiteten Proben A wurden - wie beschrieben - extrahiert und analysiert. Die Ergebnisse sind nachfolgend zusammengefaßt.

*Tabelle 45: Übersicht über alle mit GC/MS und IC in den Schlacken A identifizierten stark polaren Carbonsäuren. Es wurde versucht, alle Verbindungen zu quantifizieren. Die Konzentrationen für die Hydroxy- und besonders für die Oxo-Carbonsäuren sind mit Unsicherheiten (bis 50 %) behaftet (für eine Größenordnung der zu erwartenden Abweichungen vgl. Kapitel 2.3.4).*

Lagerdauer in M→	0	4	6	8	11	14	17	20	23	25
↓Verbindung	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
<b>Ameisensäure<sup>a)</sup></b>	10.19	9.80	9.82	11.79	8.18	10.82	8.28	7.34	10.64	8.94
<b>Essigsäure<sup>a)</sup></b>	42.36	27.98	12.51	14.27	13.36	13.72	10.79	9.95	10.30	11.00
<b>Buttersäure</b>	0.95	0.14	0.07	0.13	0.42	0.43	0.46	0.31	0.49	0.23
<b>Pentansäure</b>	0.75	0.15	0.06	0.14	0.42	0.23	0.26	0.16	0.37	0.25
<b>Hexansäure</b>	2.46	0.36	0.07	0.36	0.77	0.50	0.73	0.47	0.83	0.43
<b>Heptansäure</b>	0.80	0.10	0.05	0.14	0.24	0.12	0.18	0.11	0.19	0.11
<b>Oktansäure</b>	0.78	0.06	0.04	0.09	0.44	0.29	0.22	0.38	0.30	0.16
<b>Benzoessäure</b>	1.15	0.25	0.03	0.23	0.35	0.28	0.32	0.29	0.33	0.25
<b>Oxalsäure<sup>a)</sup></b>	2.98	1.40	0.16	0.16	1.88	2.62	2.48	n.b.	2.52	2.58
<b>Malonsäure</b>	0.58	0.41	0.23	0.50	0.55	0.49	0.39	0.26	0.61	0.21
<b>Succinsäure</b>	1.07	0.30	0.22	0.36	0.77	0.58	0.40	0.33	0.78	0.40
<b>Methylsuccinsäure</b>	0.41	0.09	<0.05	0.13	0.14	0.16	<0.05	<0.05	0.22	0.04
<b>Pentandisäure</b>	0.76	0.12	0.10	0.20	0.29	0.12	0.22	0.15	0.12	0.00
<b>Adipinsäure</b>	11.09	9.99	12.30	8.37	5.17	4.77	6.28	4.59	4.09	2.59
<b>Heptandisäure</b>	1.69	0.18	0.08	0.13	0.62	0.34	0.48	0.34	0.61	0.18
<b>Oktandisäure</b>	1.01	1.00	0.10	0.23	0.81	0.52	0.46	0.23	0.58	0.20
<b>Nonandisäure</b>	2.78	1.08	0.34	0.70	1.28	1.12	0.58	0.41	0.76	0.22
<b>Terephthalsäure</b>	0.45	0.87	0.18	0.38	1.27	0.61	n.b.	n.b.	0.20	0.30
<b>Milchsäure</b>	4.79	0.52	0.78	0.46	1.35	1.01	4.40	2.69	1.34	1.37
<b>Salicylsäure</b>	0.17	0.20	<0.1	0.19	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
<b>Äpfelsäure</b>	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	0.47	0.55	1.09	<0.2
<b>Brenztraubensäure<sup>a)</sup></b>	0.29	0.56	0.93	0.81	0.38	0.87	1.01	0.64	0.69	0.54
<b>2-Oxo-pentansäure</b>	0.58	0.12	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
<b>5-Oxo-hexansäure</b>	0.42	0.30	<0.05	0.06	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
<b>4-Oxo-oktansäure</b>	0.14	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
<b>4-Oxo-nonansäure</b>	0.15	0.08	<0.05	0.06	0.13	0.21	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
<b>8-Oxo-nonansäure</b>	0.28	0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	0.13	<0.05

a) Bestimmung mit Ionenchromatographie (IC)

n.b. = nicht bestimmt (stark störende Koelutionen); Probleme durch: Sulfat (Oxalsäure); Phthalate (Oktandisäure und Terephthalsäure). In verschiedenen Extrakten jeweils der selben Schlacke festgestellt.

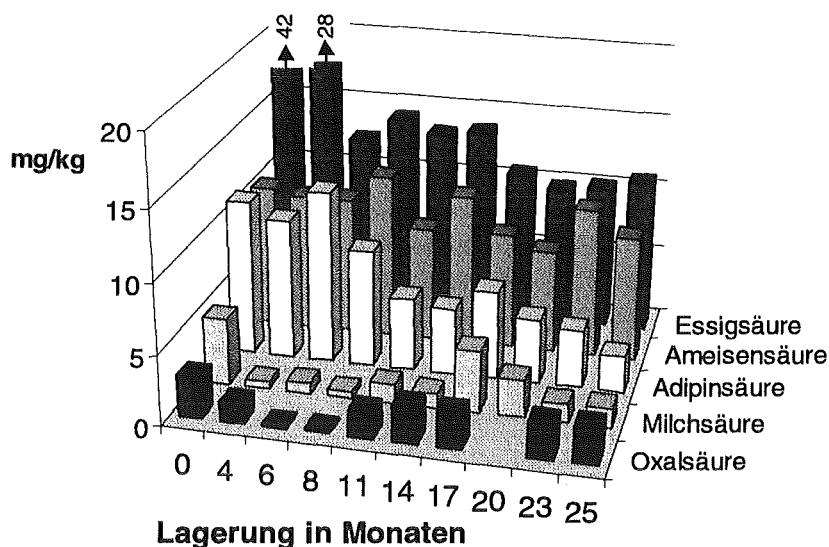


Abbildung 60: Darstellung des Konzentrationsverlaufes der wichtigsten polaren Carbonsäuren in Schlacke A während der Lagerung.

In den Schlacken A war neben der kurzketigen Ameisen- und Essigsäure Adipinsäure in höheren Konzentrationen enthalten. Vor allem die Essigsäurekonzentration sank während der ersten Monate der Lagerung stark ab. Die Werte für Ameisensäure blieben hingegen über die gesamte untersuchte Lagerperiode annähernd konstant. Adipinsäure nahm insgesamt ebenfalls innerhalb eines Jahres bis auf ca. die Hälfte der Ausgangskonzentration ab. Milchsäure zeigte eine starke Reduzierung der Konzentration während der Anfangsphase der Lagerung. Anschließend stiegen die Konzentrationen wieder an und blieben über den Rest der Lagerperiode annähernd konstant. Dieses Verhalten zeigten auch andere Säuren wie Oxalsäure und aliphatische Carbonsäuren, die in frischen Schlacken in Konzentrationen von mehr als 2 mg/kg enthalten waren. Besonders deutlich war der Rückgang der Säuregehalte in der Probe nach 6-monatiger Lagerung. Hier kann ein Probenahmefehler nicht ausgeschlossen werden. Der Trend zur Abnahme und der daran anschließenden Zunahme dieser Säuren wurde aber durch die Proben mit 4- bzw. 8-monatiger Lagerung bestätigt.

Bei Betrachtung der Kohlenstoffmenge, die die hier quantifizierten kurzketigen Säuren in die Schlacke einbrachten, zeigt sich der Konzentrationsrückgang in den 4, 6 und 8 Monate gela-

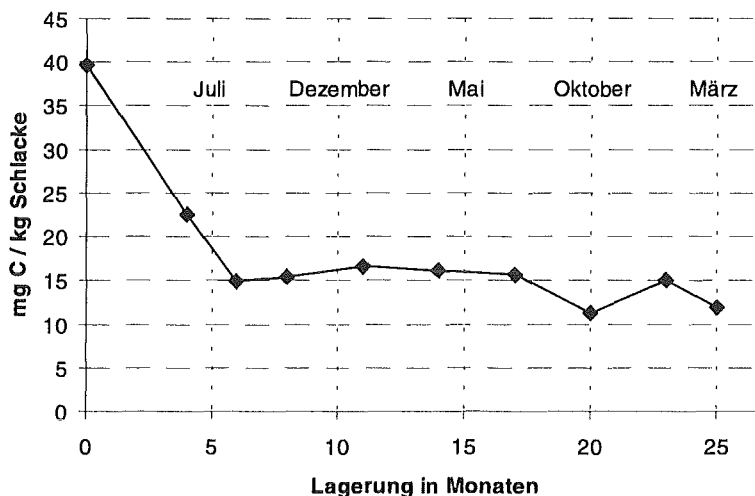


Abbildung 59: Verlauf der Kohlenstoffmenge, die auf die hier analysierten Verbindungen in Schlacken A zurückgeht. Diese Kohlenstoffmenge nimmt innerhalb des ersten Jahres der Lagerung stark ab.



gerten Proben kaum, da die Hauptkomponenten Essigsäure und Ameisensäure keine deutliche Konzentrationsverringerung zeigten. Betrachtet man die Säureequivalente, die durch die hier nachgewiesenen organischen Säuren in die Schlacke eingetragen wurden, so fällt dieser Wert analog zur Gesamtkohlenstoffkonzentration im Laufe der Lagerung von 1.4 mmol H<sup>+</sup>/ kg Schlacke auf ca. 0.6 mmol H<sup>+</sup>/kg.

Ein deutlicher jahreszeitlicher Gang der Konzentrationen war nicht zu erkennen, wenngleich vor allem die Gehalte der geringer konzentrierten Säuren in „Winterproben“ (11 und 23) deutlich höher lagen, als in den „Sommerproben“ (4, 8, 17, 20).

## 2.4.4.3.2 Verlauf in den Schlacken B

Proben der gelagerten und frischen Schlacke B wurden analog zu den Proben der Schlacke A aufbereitet und analysiert.

*Tabelle 46: Übersicht über alle mit GC/MS und IC in den Schlacken B identifizierten stark polaren Carbonsäuren. Es wurde versucht, alle Verbindungen zu quantifizieren. Die Konzentrationen für die Hydroxy- und besonders für die Oxo-Carbonsäuren sind mit Unsicherheiten (bis 50 %) behaftet (für eine Größenordnung der zu erwartenden Abweichungen vgl. Kapitel 2.3.4).*

Lagerdauer in M→	0	3	7	10	13	16	18
↓ Verbindung	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
<b>Ameisensäure<sup>a)</sup></b>	5.23	8.64	9.65	10.74	4.58	4.37	8.61
<b>Essigsäure<sup>a)</sup></b>	16.96	10.36	15.67	14.28	8.99	8.03	14.59
<b>Buttersäure</b>	1.91	0.19	0.30	0.21	0.17	0.46	0.27
<b>Pentansäure</b>	0.36	0.14	0.22	0.18	0.09	0.19	0.20
<b>Hexansäure</b>	0.55	0.30	0.48	0.47	0.28	0.85	0.27
<b>Heptansäure</b>	0.22	0.15	0.24	0.09	0.05	0.10	0.08
<b>Oktansäure</b>	0.25	0.14	0.36	0.10	0.14	0.16	0.12
<b>Benzoessäure</b>	0.44	0.23	0.31	0.21	0.11	0.20	0.23
<b>Oxalsäure<sup>a)</sup></b>	2.07	1.45	1.50	1.04	0.48	0.90	n.b.
<b>Malonsäure</b>	0.29	0.36	0.53	0.34	0.28	0.40	0.19
<b>Succinsäure</b>	1.48	0.81	0.75	0.53	0.14	0.73	0.47
<b>Methylsuccinsäure</b>	0.13	0.11	0.13	0.06	<0.05	<0.05	<0.05
<b>Pentandisäure</b>	0.22	0.08	0.10	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
<b>Adipinsäure</b>	11.74	5.77	3.28	5.61	2.70	4.39	2.21
<b>Heptandisäure</b>	<0.1	0.13	0.18	0.10	0.11	0.12	0.13
<b>Oktandisäure</b>	0.38	0.17	n.b.	0.11	0.09	0.09	0.12
<b>Nonandisäure</b>	0.37	0.35	0.27	0.11	0.08	0.15	0.14
<b>Milchsäure</b>	1.40	0.74	0.96	0.88	1.28	0.32	3.00
<b>Brenztraubensäure<sup>a)</sup></b>	0.49	1.67	1.75	1.75	1.59	0.41	0.30
<b>5-Oxo-hexansäure</b>	0.40	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
<b>4-Oxo-nonansäure</b>	0.19	0.09	<0.05	0.08	<0.05	<0.05	<0.05

<sup>a)</sup> Bestimmung mit Ionenchromatographie (IC)

n.b. = nicht bestimmt (starke Koelutionen). Probleme durch Sulfat (Oxalsäure); Phthalate (Oktandisäure und Terephthalsäure). In verschiedenen Extrakten jeweils derselben Schlacke festgestellt.

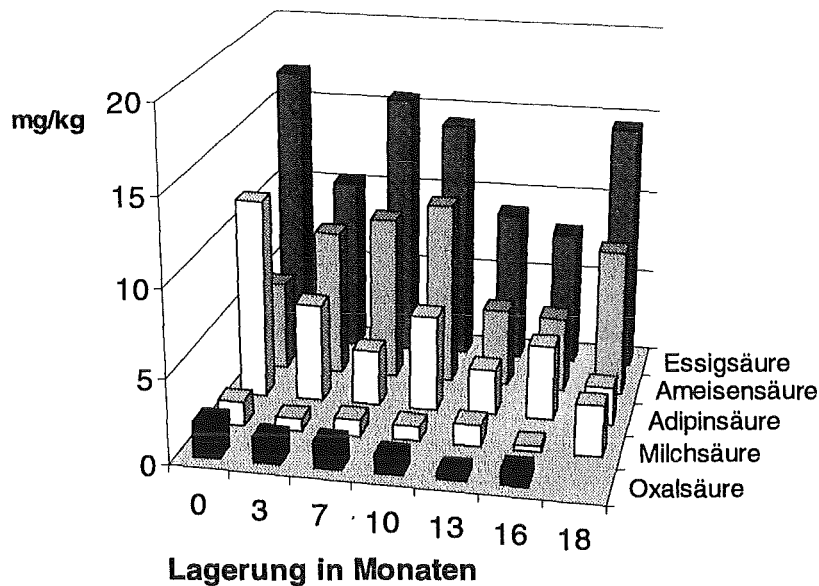


Abbildung 61: Darstellung des Konzentrationsverlauf der wichtigsten polaren Carbonsäuren in Schlacken **B** während der Lagerung.

Die Gehalte polarer, organischer Carbonsäuren in den Schlacken **B** lagen insgesamt deutlich niedriger als in den Schlacken **A**. Die deutliche Reduzierung des hohen Gehaltes an Essigsäure zu Beginn der Lagerung war nicht zu beobachten. Adipinsäure, die in beiden frischen Schlacken in einer Konzentration von ca. 11 mg/kg vorlag, wird ähnlich wie in den Proben **A** innerhalb eines Jahres auf ca. die Hälfte der Anfangsgehalte reduziert. Weniger deutlich als bei **A** war der Konzentrationsrückgang in der ersten Phase der Lagerung und die anschließende Zunahme.

Einen Einfluß auf die Konzentrationen der organischen Säuren hatte die Trockenstellung des Lysimeters nach 10 Monaten. Die Konzentrationen fast aller Säuren fielen nach der Trockenstellung des Lysimeters deutlich ab. Die durch die Säuren eingebrachten  $H^+$ -Equivalente verringerten sich etwa analog zum Gesamtkohlenstoffgehalt während der Lagerung von 0.7 mmol  $H^+$ /kg Schlacke auf ca. 0.4 mmol  $H^+$ /kg. Eine jahreszeitliche Veränderung war in diesen Proben nicht zu beobachten, da die Trockenstellung vor Ablauf eines Jahres erfolgte.

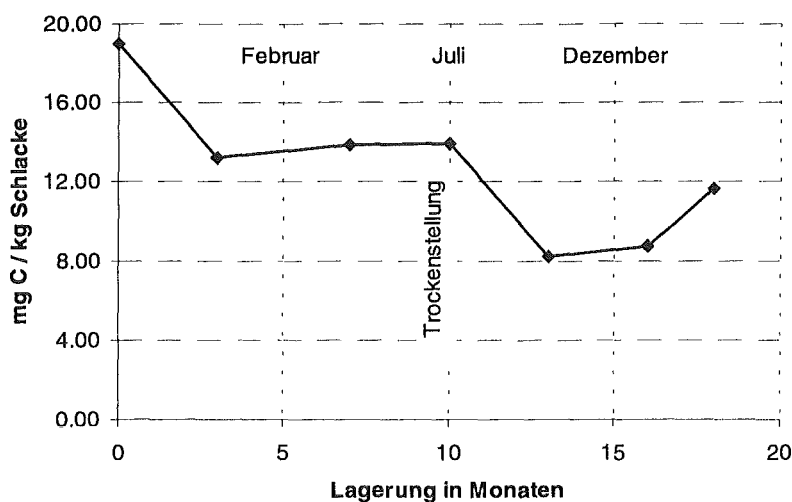


Abbildung 62: Verlauf der Kohlenstoffmenge, die auf die hier analysierten Verbindungen zurückgeht. Nach einem deutlichen Rückgang zu Beginn der Lagerung, reduziert sich der Kohlenstoffgehalt nochmals deutlich nach der Trockenstellung des Lysimeters **B**.

#### 2.4.4.4 Diskussion der Bestimmung kurzketziger Säuren

Sowohl in den Proben **A** als auch **B** konnte im Rahmen der Unsicherheiten durch die Probenahme und Analytik nur eine geringe Abnahme polarer, organischer Verbindungen beobachtet werden. Der stärkste Rückgang der Konzentrationen organischer Säuren fand während der ersten Monate der Lagerung statt. Dieser Rückgang war in den Proben **A** wesentlich deutlicher zu beobachten als in Proben **B**. In Schlacke **A** stammte sehr wahrscheinlich ein Teil der Säuren (vor allem Essigsäure) aus anhaftendem Tropfwasser (vgl. dazu die Tropfwasseranalysen in Kapitel 2.3.4.5).

Da davon auszugehen ist, daß die anhaftenden Säuren an der Oberfläche der Schlackekörner saßen, kam es demzufolge sehr schnell zu einem Abbau bzw. zur Auswaschung dieser Verbindungen. Die Gesamtkonzentration sank daher am Beginn der Lagerung schnell ab.

Die durch die kurzketzigen Säuren eingetragenen Säureequivalente verringerten sich während der Lagerung deutlich von 1.4 mmol H<sup>+</sup>/kg bei Schlacke **A/F** (0.7 mmol bei **B/F**) auf ca. 0.6 mmol H<sup>+</sup>/kg bei Schlacke **A/25** (0.4 mmol bei **B/18**).

Auffällig war der starke Rückgang der Konzentration vieler Säuren in der Lagerperiode 4 - 8 Monate in den Schlacken **A**. In den Proben **B** wurde dies nicht beobachtet.

Dies läßt sich aus der Tatsache erklären, daß dieser Zeitraum bei den Schlacken **A** in die Monate Februar bis Oktober fiel, während bei den Proben **B** die Lagerung im September begann. Geht man davon aus, daß kurzketzige Säuren bevorzugt bei hohen Temperaturen schnell abgebaut werden, so ist dieser Unterschied im Abbauverhalten zu erwarten.<sup>170</sup> Der Konzentrationsanstieg im Anschluß daran kann durch den einsetzenden Abbau höhermolekularer Verbindungen erklärt werden.

Das impliziert, daß tatsächlich biotischer oder abiotischer Abbau für den Rückgang der Säurekonzentrationen verantwortlich ist. Gestützt wird dies durch den Befund, daß nach der Unterstellung des Lysimeters **B** in eine gleichmäßig temperierte Halle die Konzentrationen fast aller Säuren deutlich abnahmen. Da Auswaschungen ausgeschlossen werden können, ist die Verringerung der Konzentrationen nur durch Abbau erklärbar.

Generell wurden für alle untersuchten Säuren in den frischen Schlacken die höchsten Konzentrationen gemessen. Ausnahmen war eine etwa gleich hohe Konzentration von Adipinsäure in der Probe **A/6** und die gegenüber der frischen Schlacke deutlich höheren Milchsäurekonzentrationen in der Probe **B/18**.

Die maximal gemessenen Konzentrationen potentieller Komplexbildner (vor allem Oxalsäure) bewegten sich in derselben Größenordnung wie in frischen Schlacken. Wie dort bereits ausgeführt (vgl. Diskussion in Kapitel 2.3.4), ist ein Einfluß auf die Schwermetallmobilisierung nicht zu erwarten. Aufgrund der insgesamt geringen Konzentrationen kann auch davon ausgegangen werden, daß die Alkalinität der Schlacke durch die Neubildung organischer Säuren nicht merklich sinkt.

<sup>170</sup> K. Fichtel, W. Beck, J. Giglberger „Auslaugverhalten von Rückständen aus Abfallverbrennungsanlagen“, *Schriftenreihe Bayerisches Landesamt für Umweltschutz* 1982, 55, R. Oldenburg Verlag München

#### 2.4.4.5 Zusammenfassung des Lagerverhaltens organischer Komponenten

Aus der Entwicklung des Summenparameters TOC konnten für die Gehalte organischer Einzelkomponenten in gelagerten Schlacken keine Rückschlüsse gezogen werden. Nur ca. 10 % des sogenannten TOC waren organisch gebunden (Rest: überwiegend Ruß und z. T. elementarer Kohlenstoff, vgl. Kapitel 2.3.3). Davon war etwa nur 1/10 durch die durchgeführten Einzelkomponenten-Analysen zu erfassen.

Mittels GC/MS und IC - Messungen wurden sowohl in den Proben **A** als auch in den Proben **B** die höchsten Gehalte organischer Verbindungen in den jeweils frischen Proben gemessen. Das Spektrum der identifizierten Verbindungen vereinfachte sich während der Lagerung, da eine Reihe von Komponenten in den länger gelagerten Schlacken aufgrund des Konzentrationsrückgangs nicht mehr nachzuweisen waren.

Der Rückgang der Gehalte polarer Verbindungen, aber auch die tendenzielle Abnahme der Fettsäurekonzentrationen weist auf mikrobielle Aktivität hin. Da keine wesentliche Zunahme kurzkettiger Carbonsäuren gemessen wurde, ist sehr wahrscheinlich der überwiegende Anteil dieser Aktivität geprägt durch aerobe Vorgänge, bei denen keine Carbonsäuren produziert werden.

Die Schlacken **B** und **A** unterschieden sich leicht im Konzentrationsverlauf der organischen Säuren. Insgesamt waren in den Proben **B** deutlich geringere Gehalte aller untersuchten organischen Verbindungen zu finden als in den Proben **A**.

Vor allem die Essigsäurekonzentration nimmt während der ersten Lagerungsperiode in den Proben **A** wesentlich deutlicher ab als in den Proben **B**. Zurückgeführt wird dies auf Unterschiede in der Probenahme, infolge derer an der frischen Probe **A** oberflächlich organische Säuren sorbiert sind, die leicht ausgewaschen bzw. abgebaut werden können. Durch das Trockenstellen des Lysimeters mit Schlacke **B** wurde der Abbau kurzkettiger, polarer Säuren offensichtlich beschleunigt. Ein beschleunigter Abbau von Fettsäuren wurde aber nicht beobachtet. Obwohl also sehr wahrscheinlich eine geringe mikrobielle Aktivität zum Abbau organischer Verbindungen in Schlacke beiträgt, ist aufgrund der gefundenen sehr geringen Konzentrationen nicht mit einem wesentlichen Einfluß auf die Alkalinität und damit auf die Schwermetallmobilität zu rechnen. Die Erhöhung der Schwermetallmobilität durch neu gebildete Komplexbildner in Schlacke ist ebenfalls wegen der geringen Gesamtkonzentrationen unwahrscheinlich.

Fraglich ist, was mit dem restlichen Kohlenstoff, der organisch gebunden vorliegt, während der Lagerung geschieht und welche Substanzklassen dafür in Frage kommen. Aus den vorliegenden Untersuchungen kann aber geschlossen werden, daß der Abbau dieser Substanzen nur sehr langsam vor sich geht und im untersuchten Zeitraum von 2 Jahren nicht zur Bildung kurzkettiger Säuren führte.

## 2.5 Elutionsuntersuchungen und Geochemische Modellrechnungen

### 2.5.1 Zielsetzung der Untersuchungen

Der Anteil der analytisch zugänglichen polaren, organischen Verbindungen am gesamten organisch gebundenen Kohlenstoff in den untersuchten Schlacken liegt nach den Ergebnissen im vorangehenden Kapitel unter 10 %. Ferner wurde gezeigt, daß während der Lagerung von Schlacke die Konzentrationen dieser Verbindungen zurückgehen und nicht mit einem wesentlichen Eintrag von Säuren und Komplexbildnern unter den gegebenen Lagerungsbedingungen zu rechnen ist.

Unbeantwortet bleibt die Frage nach dem Einfluß des restlichen organisch gebundenen Kohlenstoffes. Dieser Anteil liegt sehr wahrscheinlich in Form höhermolekularer Verbindungen wie z. B. Kunststoffresten oder Biopolymeren (Cellulose, Lignin, Huminstoffe) vor und ist nur sehr schwer zu quantifizieren.<sup>171</sup> Das Komplexbildnerpotential solcher höhermolekularer Verbindungen für Schwermetalle kann unter Umständen beträchtlich sein.<sup>172, 173</sup> Ferner ist es theoretisch möglich, daß dieser Restkohlenstoff unter anderen Bedingungen zu komplexierenden, organischen Säuren abgebaut werden kann.

Im Sinne einer „worst-case“-Betrachtung sollte deshalb der mögliche Einfluß höherer Komplexbildnerkonzentrationen auf die Mobilität von Schwermetallen in Schlacken untersucht werden.

Ein weiteres Ziel war es, durch Vergleiche von Elutionsuntersuchungen und geochemischen Modellrechnungen Informationen über die Bindungsformen von Kupfer in Schlacken zu gewinnen. Beispielsweise ist ein Einfluß komplexierender Substanzen erst ab ca. pH 9 bemerkbar, wenn die Löslichkeitsbestimmende Phase das bei pH-Werten > 10 stabile Tenorit (CuO) ist (vgl. Kapitel 2.3.2). Kupfer wurde gewählt, da es, wie bereits erwähnt, in hohen Konzentrationen in Schlacke vorkommt und stabile Komplexe mit organischen Liganden bildet.

### 2.5.2 Vorgehensweise

Zur Überprüfung des Einflusses verschiedener Komplexbildnerkonzentrationen wurden Elutionsversuche in Anlehnung an den DEV-S4-Test durchgeführt. Um Elutionen unter wechselnden Atmosphären und möglichst reproduzierbare Bedingungen zu gewährleisten, wurde gemahlene Schlacke in einem Rührversuch eluiert. Es wurden Suspensionen von je 30 g gemahlener Schlacke (A/F) und einem Elutionsmittel, bestehend aus 1 M HCl, Citronensäure und entmineralisiertem Wasser angesetzt. Durchgeführt wurden die Versuche in Teflonflaschen mit Magnetrührern und Einbauten, um Inertgas- und Elektrodenzuleitung (Redox, pH) zu ermöglichen (vgl. Experimenteller Teil). Die Proben wurden zur Analyse über 0.45 µm Spritzenvorsatzfilter (MILLIPORE) filtriert.

Für die hier durchgeführten Versuche wurde Citrat als Modellkomplexbildner gewählt. Citrat bildet lösliche, sehr stabile Kupferkomplexe und ähnelt als hydroxylierte Tricarbonsäure den relativ hoch oxidierten Huminsäuren. Citronensäure kann zudem als Naturstoff (anders als z. B. EDTA) durchaus eine reale Rolle bei der Mobilisierung von Schwermetallen spielen.<sup>174</sup>

<sup>171</sup> W. Ferstl, *Dissertation an der Universität Regensburg*, in Vorbereitung

<sup>172</sup> J. J. Stekete, J. C. M. Wit, G. J. van Rossum, L. G. C. M. Urlings *Environmental Aspects of Construction with Waste Materials* 1994, Elsevier Science B.V, 507 - 516

<sup>173</sup> E. J. M. Temminghoff, F. E. A. T. M. van der Zee, F. A. M. de Haan *Environ. Sci. Technol.* 1997, 31, 1109 - 1115

<sup>174</sup> P. P. Bosshard, R. Bachofen, H. Brandl *Environ. Sci. Technol.* 1996, 30, 3066 - 3070

## Vorgehensweise

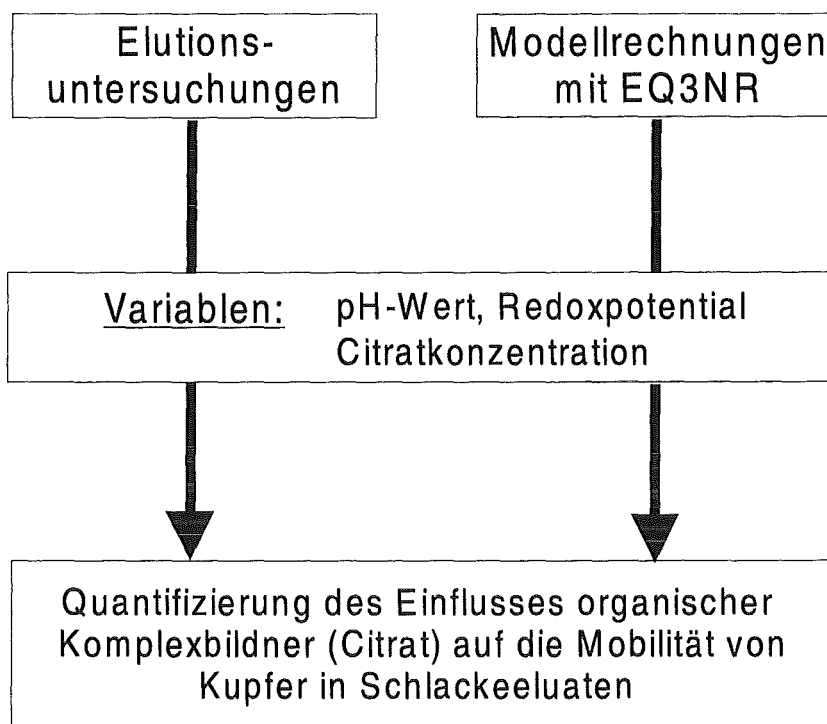


Abbildung 63: Vorgehensweise, um durch Elutionsuntersuchungen und begleitende geochemische Modellrechnungen Aussagen zum Einfluß von Citrat (als Modellligand für organische Kupferkomplexe) auf die Mobilität von Kupfer in Schlackeeluaten zu quantifizieren. Dazu wird das pH- und Redoxmilieu, sowie die Komplexbildnerkonzentration variiert.

Folgende Parameter wurden in den Elutionsversuchen variiert:

Atmosphäre: N<sub>2</sub> und synthetische Luft  
 pH-Bereich: 4 - 11 (durch HCl Zusatz)  
 Citratkonzentration: 0, 5, 50, 500 mg/l Suspension

Die Messungen wurden unterstützt durch Modellberechnungen mit dem geochemischen Rechenpaket EQ3NR. Dabei wurde ebenfalls untersucht, welche Auswirkungen die Variation obiger Parameter hat:

Redoxpotential: -200 mV gegen NHE (N<sub>2</sub>) bzw. +200 mV gegen NHE (synth. Luft)  
 pH-Bereich: 4 - 11.5 im 0.5 pH-Einheiten Schritt  
 Citratkonzentration: 0, 5, 50, 500 mg/l Suspension

Hierzu sei besonders auf die Probleme hingewiesen, die die Annahme eines einheitlichen „System-Redoxpotentials“ bei der Berechnung realer Systeme mit sich bringt (vgl. dazu die Diskussion im Folgenden sowie die Hinweise im Experimentellen Teil).

Die maximale Konzentration von 500 mg/l Citrat im Eluat entspricht der Menge Citrat, die in Schlacke enthalten ist, wenn der gesamte, organisch gebundene Kohlenstoff (ca. 1 - 2 g) als Citrat vorliegt.

## 2.5.3 Ergebnisse der Elutionsversuche

### 2.5.3.1 Elutionen unter Stickstoffatmosphäre

Zunächst wurden Versuche unter Stickstoffatmosphäre ausgeführt. Es wurden jeweils Eluate bei 4 pH-Werten und bei 4 Citratkonzentrationen angefertigt. Dabei wurden die in Tabelle 47 zusammengefaßten Kupferkonzentrationen in den Eluaten gefunden.

Tabelle 47: Übersicht über die Ergebnisse der Elutionsversuche in Stickstoffatmosphäre. Die Redoxpotentiale waren bei den Messungen nur sehr ungenau zu bestimmen. Sie betragen im Mittel: pH 10-11 -100 bis -400 mV; pH 7-10 0 bis -300 mV; pH 5 0 bis +100 mV (Abweichungen bis 200 mV gegen NHE).

pH	0 mg/l Citrat c (Cu) in mol/l	pH	50 mg/l Citrat c (Cu) in mol/l
10.42	1.6E-07	10.36	3.1E-07
9.98	6.3E-08	10.04	2.8E-07
8.61	3.5E-07	8.76	2.5E-07
4.92	4.3E-06	4.75	9.1E-07

pH	5 mg/l Citrat c (Cu) in mol/l	pH	500 mg/l Citrat c (Cu) in mol/l
10.51	2.8E-07	10.18	3.1E-07
10.06	1.3E-07	9.82	1.9E-07
8.61	9.4E-08	8.54	2.8E-07
5	1.7E-06	4.9	6.3E-06

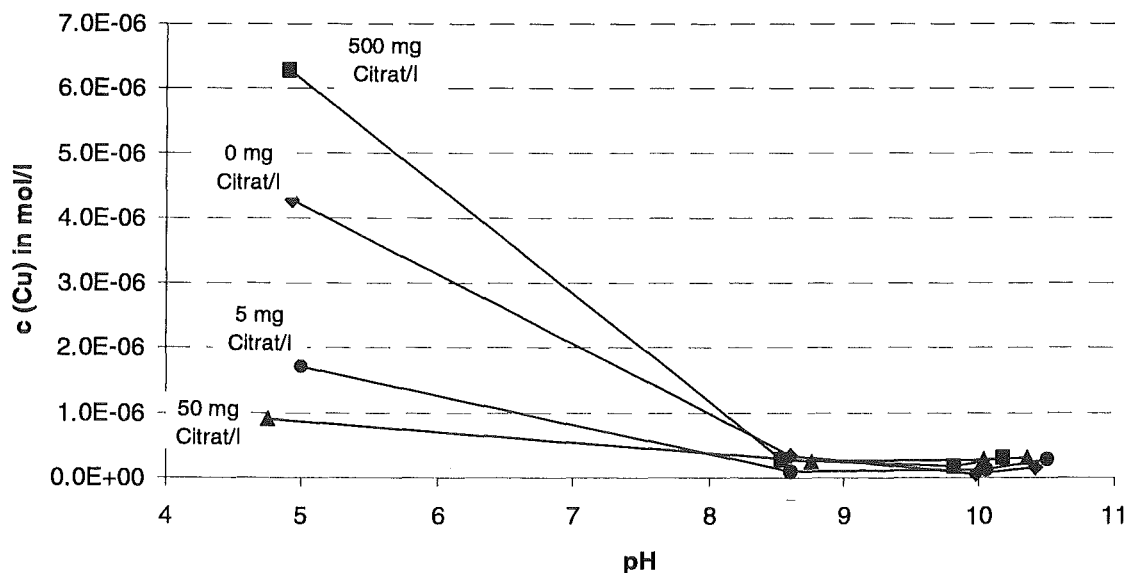


Abbildung 64: Gemessene Kupferkonzentrationen in Schlackeeluaten bei unterschiedlichen pH-Werten. Es ist kein Einfluß der Citratkonzentration auf die Kupfermobilisierung erkennbar. Die Kupferkonzentrationen steigen erst unterhalb pH 8.5 deutlich an.

Die Messung eines Redoxpotentials in den Schlackesuspensionen ist sehr schwierig. Die gemessenen Redoxpotentiale schwankten daher stark. Vor allem im stark Alkalischen liegt das Redoxpotential in der flüssigen Phase der Eluate bei sehr tiefen Werten (bis -400 mV ge-



gen NHE). Diese tiefen Redoxpotentiale werden verursacht durch metallisches Aluminium, das bei hohen pH-Werten korrodiert.<sup>175</sup> Im neutralen bzw. leicht sauren pH-Bereich ist die Oxidation von Aluminium kinetisch gehemmt (Passivierung). Das Redoxpotential in den leicht sauren Eluaten liegt daher im positiven Bereich (gegen NHE). Geringe Spuren von Sauerstoff, die durch Undichtigkeiten bzw. durch das Einführen der pH-Elektrode eingetragen werden, können starke Schwankungen verursachen und die Messung eines stabilen Redoxpotentials stark verzögern.

Aus den Elutionsuntersuchungen unter Stickstoffatmosphäre läßt sich kein Einfluß des Komplexbildnerzusatzes feststellen. Die Mobilisierung von Kupfer beginnt erst bei pH-Werten unter 8.5.

Die Kupferkonzentrationen von ca. 0.3  $\mu\text{mol/l}$  (ca. 20  $\mu\text{g/l}$ ) bei pH 10 stimmen überein mit bereits früher gemessenen Werten in solchen Eluaten. Die Citratwerte in den Eluaten wurden mit schnell durchzuführenden DOC-Messungen ermittelt, um Verluste durch Abbaureaktionen nach der Elution zu vermeiden. Dabei zeigte sich, daß die Citratkonzentrationen bei pH 8.5 ein Maximum (ca. 70 % der theoretischen Konzentration) erreichen. Bei pH-Werten > 10 sind nur noch ca. 20 % der theoretischen DOC-Konzentrationen in den Eluaten zu messen. Mögliche Ursachen hierfür können schlechte Löslichkeit von Citratkomplexen bei sehr hohen pH-Werten, Sorptionen an aktive Oberflächen oder reduktiver Abbau des Citrats sein. Die Citratkonzentrationen bei ca. pH 5 entsprechen den tatsächlich zugesetzten Mengen recht genau.

---

<sup>175</sup> N. Hoogen, *Diplomarbeit an der Universität Regensburg, 1997*

## 2.5.3.2 Elutionen an Luft

Analog zu den Versuchen unter Stickstoffatmosphäre wurde Schlacke in CO<sub>2</sub>-freier Luft eluiert. Wegen des komplexen Verlaufs der Kupferkonzentration bei Elutionen mit hohen Gehalten an Komplexbildnern wurde eine größere Anzahl von Experimenten im untersuchten pH-Bereich durchgeführt.

*Tabelle 48: Übersicht über die Ergebnisse der Elutionsversuche in Luftatmosphäre. Die Redoxpotentiale (gegen NHE) waren hier wesentlich besser zu bestimmen als in den N<sub>2</sub>-Elutionen und betragen im Mittel: pH 10-11 +230 mV; pH 7-10 +300 mV; pH 4-7 +330 mV (Abweichungen in Einzelmessungen bis 100 mV).*

pH	0 mg/l Citrat c (Cu) in mol/l	pH	50 mg/l Citrat c (Cu) in mol/l
10.75	1.7E-07	11.12	1.7E-07
10.25	1.4E-07	10.82	5.2E-07
10.17	4.4E-07	9.85	3.1E-07
8.75	3.6E-07	8.71	4.6E-07
7.32	1.5E-06	7.77	8.2E-07
4.45	1.7E-05	4.79	1.5E-05

pH	5 mg/l Citrat c (Cu) in mol/l	pH	500 mg/l Citrat c (Cu) in mol/l
10.85	1.7E-07	10.71	5.0E-07
10.33	2.0E-07	10.32	1.3E-06
8.52	5.5E-07	10.04	1.4E-06
4.73	1.1E-05	9.36	6.9E-06
		9.07	3.5E-05
		8.98	2.6E-05
		8.72	2.0E-05
		8.6	2.0E-05
		7.81	8.9E-06
		7.58	3.2E-06
		6.95	4.8E-06
		6.63	5.6E-06
		6.41	8.5E-06
		4.57	1.3E-05

Das Redoxpotential war bei den Versuchen unter Luftatmosphäre reproduzierbarer zu messen als unter Stickstoff. Die Werte lagen bei hohen pH-Werten um +200 mV gg. NHE und bei niedrigeren pH-Werten (< pH 10) um +300 mV (gegen NHE).

Die Kupferkonzentrationen liegen bei tiefen pH-Werten deutlich höher als in den N<sub>2</sub>-Elutionen und streuen weniger. Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Citratkonzentration und Cu-Gehalt ist bei den tiefen pH-Werten nicht festzustellen.

Calcium, das ebenfalls stabile Citratkomplexe bildet, kommt in den Eluaten in Konzentrationen von 0.005 (pH 11) bis 0.05 (pH 6) mol/l vor und liegt damit um Faktor 1000 über den Kupferkonzentrationen.

Unter Luftatmosphäre werden bei niedrigen pH-Werten, unabhängig von der zugesetzten Citratkonzentration, ähnliche Kupferkonzentrationen in den Eluaten gemessen wie bei den Elutionen unter Stickstoff-Atmosphäre. Bei hohen pH-Werten ist im Gegensatz zu den  $N_2$ -Elutionen ein deutlicher Einfluß sehr hoher Citratkonzentrationen sichtbar.

Mit einer Citratkonzentration von 500 mg/l (2.5 mmol/l) wird eine verstärkte Kupfermobilisierung ab pH 10 beobachtet. Bei einem pH-Wert von ca. 9 erreicht die Kupferlöslichkeit ein Maximum von 35  $\mu\text{mol/l}$  (entsprechend ca. 22 mg/kg Schlacke) und nimmt dann bis ca. pH 7 stark ab. Unter pH 7 steigt die Löslichkeit infolge der Auflösung von Kupferoxiden und -hydroxiden wieder an.

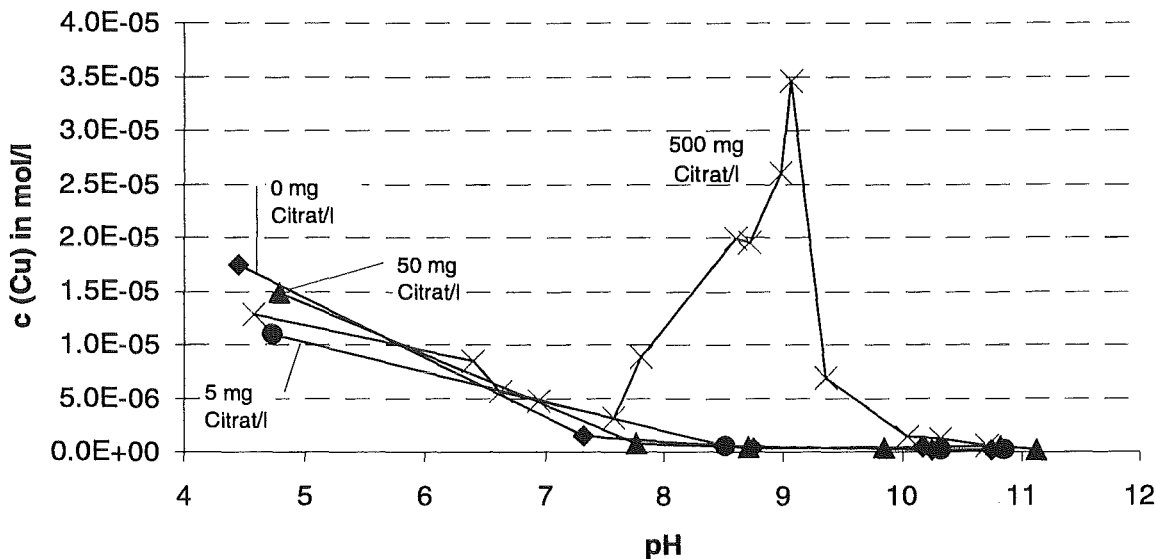


Abbildung 65: Konzentrationsverlauf von Cu in Elutionen mit Citratzusatz und unter Luftatmosphäre. Nur bei 500 mg/l Citrat im Eluat ist eine deutlich erhöhte Mobilisierung von Cu zu beobachten.

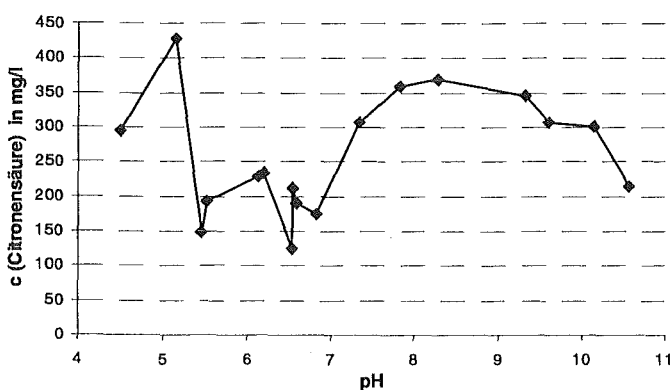


Abbildung 66: Bestimmung des Citrat-Gehaltes in Schlackeeeluaten mit einem Zusatz von 500 mg/l Citrat mittels DOC-Messungen.

Die Bestimmung des Citronensäuregehaltes über den DOC des Eluats zeigte ein ähnliches Bild wie in den Versuchen unter Stickstoffatmosphäre. Ein Maximum wurde bei pH 9 gemessen (entsprechend > 70 % der zugesetzten Menge Citrat). Bei höheren pH-Werten und bei tieferen pH-Werten wird ein deutlich erniedrigter DOC in den Eluaten gefunden. Unter pH 5 steigt der DOC und damit die Konzentration gelöster Citronensäure wieder auf höhere Werte.

### 2.5.3.3 Zusammenfassung und Diskussion der Elutionsuntersuchungen

Die Atmosphäre, in der die Elution von Schlacke stattfindet, hat starken Einfluß auf die Mobilität von Kupfer. In einer Stickstoffatmosphäre sinkt das Redoxpotential von Schlackeeluat auf stark negative Werte ( $< -300$  mV gegen NHE). Selbst bei einer Citratkonzentration von 500 mg/l (2.5 mmol/l oder 25 mmol/kg Schlacke) ist kein Einfluß auf die Mobilität von Kupfer bei hohen pH-Werten ( $> \text{pH } 9$ ) zu beobachten.

Ein möglicher Grund hierfür ist die partielle Reduktion von  $\text{Cu}^{2+}$  zu  $\text{Cu}^0$ . Die Reduktion von  $\text{Cu}^{2+}$  zu metallischem  $\text{Cu}^0$  führt zu einer starken Herabsetzung der Gesamtlöslichkeit. Da Sauerstoff in der einfachen Apparatur nicht völlig ausgeschlossen werden kann, ist eine gewisse Restlöslichkeit von  $\text{Cu}^{2+}$  in der Größenordnung der Löslichkeit von Tenorit ( $\text{CuO}$ ) zu erwarten.<sup>176</sup>

Der Anstieg der Kupferkonzentration in den Eluaten bei tiefen pH-Werten ( $< \text{pH } 8$ ) korreliert auch mit einem Anstieg des Redoxpotentials. Ein Zusammenhang mit der Citratkonzentration im Eluat kann auch bei tiefen pH-Werten nicht festgestellt werden. Die Kupferlöslichkeit in den Elutionsversuchen unter Stickstoff korreliert daher eher mit dem (schlecht zu kontrollierenden) Redoxpotential als mit der Konzentration des starken Komplexbildners Citrat.

Ein sehr deutlicher Einfluß hoher Citratkonzentrationen auf die Kupfermobilität ist bei den Elutionen unter Luft festzustellen. Die Kupferkonzentration in den Eluaten steigt dabei bereits ab einem pH-Wert von ca. 10 deutlich an und durchläuft bei pH 9 ein Maximum, um dann bis ca. pH 7 wieder auf deutlich geringere Werte abzufallen. Zur Erklärung dieses Verlaufs können verschiedene Effekte in Frage kommen:

Grundsätzlich schwer abzuschätzen ist der Einfluß anderer Metallionen, die ebenfalls von Citrat komplexiert werden und so zu Kupfer in Konkurrenz treten. In Frage kommt hierfür z. B. Calcium. Calcium-Citrat-Komplexe sind zwar deutlich weniger stabil als die entsprechenden Kupferkomplexe, aber durch den hohen Calciumüberschuß in den Eluaten (bis zu 2 g/l bei pH 6) kann die Konkurrenz mit Calcium eine Rolle spielen.<sup>177</sup> Der Einfluß von Calcium bei konstanter Konzentration kann zwar leicht abgeschätzt werden,<sup>178</sup> aber durch die Vielfalt verschiedener Phasen, die Calcium und andere Metalle freisetzen oder binden können, ist eine Berechnung oder Vorhersage nicht direkt möglich.

Der Rückgang der Kupferlöslichkeit bei pH-Werten unter 9 ist auch erklärbar durch Sorption von Citrat an Eisen- oder Siliciumhydroxide,<sup>179</sup> die in diesem Bereich zunehmend protoniert werden und deren positive Oberflächenladung sich dadurch erhöht. Die bei pH-Werten  $> 6$  noch nicht protonierte Citronensäure wird an den Oberflächen der Festphasen sorbiert. Dadurch sinkt die Konzentration an freiem Komplexbildner in der Lösung und damit auch die Kupfermobilität. Mit zunehmender Protonierung der Citronensäure bei tieferen pH-Werten steigt die Konzentration an freier Citronensäure wieder an. Die Kupfermobilität wird aber bei diesen pH-Werten zum größten Teil durch Auflösung von Kupferoxiden und -hydroxiden bestimmt, so daß der Einfluß eines Komplexbildners nicht mehr deutlich ist.

<sup>176</sup> N. Hoogen, *Diplomarbeit an der Universität Regensburg 1996*

<sup>177</sup> W. Stumm, J. J. Morgan *Aquatic Chemistry 1996, 3rd. Ed.*, Environmental Science and Technology, Wiley-Interscience Publication, 298 - 301

<sup>178</sup> Der Einfluß einer Konkurrenzreaktion durch Bildung von Calciumcitratkomplexen kann abgeschätzt werden, wenn man die stabilen, einkernigen Cu- und Ca- Komplexe betrachtet und miteinander ins Verhältnis setzt:

$$\frac{[\text{CuCit}^-]}{[\text{CaCit}^-]} = \frac{K_{\text{CuCit}} [\text{Cu}^{2+}]}{K_{\text{CaCit}} [\text{Ca}^{2+}]} \text{ bzw. für: } \text{Cu}^{2+} + \text{CaCit}^- = \text{CuCit}^- + \text{Ca}^{2+} \text{ kann bei konstanter Ca-Konzentration eine}$$

Konstante für diese Reaktion angegeben werden. Im angegebenen Fall errechnet sich eine Komplexbildungskonstante von 3.8 (mit  $K_{(\text{CaCit})} = 3.1$ ,  $K_{(\text{CuCit})} = 5.8$ ).

<sup>179</sup> J. Rubio, E. Matijevic *J. Colloid Interface Sci.* **1979**, 68, 408 - 421

In den Elutionsuntersuchungen wurde deutlich, daß der Einfluß starker Komplexbildner bei Eluatkonzentrationen von 5 mg/l (0.025 mmol/l) auf jeden Fall noch nicht meßbar ist. Selbst bei einer Konzentration von 50 mg/l (0.25 mmol/l) ist die Erhöhung der Kupfermobilität nicht signifikant. Eine Konzentration von 5 mg/l in einem 1:10 Eluat entspricht einem Gehalt von 50 mg Citrat pro kg Schlacke (= 0.25 mmol/kg). Da die in dieser Arbeit gefundene Höchstkonzentration eines organischen Komplexbildners ca. 3 mg/kg (= 0.03 mmol/kg) Oxal-säure betrug, kann davon ausgegangen werden, daß die Gefahr einer durch Komplexbildner vermittelten Schwermetallmobilisierung in den untersuchten Schlacken nicht besteht.

## 2.5.4 Geochemische Modellrechnungen mit EQ3NR

### 2.5.4.1 Zielsetzung der Modellrechnungen

Durch Berechnung der theoretischen Elementspeziation in wässrigen Systemen und durch Vergleich mit tatsächlich gemessenen Werten sollen Aussagen über die vorliegenden Bindungsformen gemacht und die Elutionsuntersuchungen, die im vorangehenden Kapitel vorgestellt wurden, interpretiert werden.

Insbesondere sollte überprüft werden, inwieweit die gemessene starke Mobilisierung von Kupfer unter dem Einfluß hoher Komplexbildnerkonzentrationen durch Modellrechnungen interpretiert werden kann.

Die Vielzahl der in Schlacken vorliegenden Phasen und Elemente läßt die Modellierung realer Verhältnisse nicht zu. Die Ermittlung der löslichkeitsbestimmenden Kupferphase, besonders bei hohen pH-Werten, ist aber entscheidend für die Vorhersage der Kupferlöslichkeit. Eine genaue Analyse und Interpretation der durchgeführten Elutionsversuche durch geochemische Modellrechnungen kann dazu einen Beitrag leisten. Fraglich war zum Beispiel, ob die gefundenen Kupferkonzentrationen mit der Löslichkeit der im hohen pH-Bereich stabilen Kupferphase Tenorit (CuO), die in Schlacke vorliegt,<sup>180</sup> erklärbar sind.

Es waren daher Speziations- und Konzentrationsberechnungen von Kupfer in wässriger Lösung mit und ohne Citratzusatz mit den tatsächlich gemessenen Werten zu vergleichen.

### 2.5.4.2 Grundlagen und Anmerkungen zu den Speziationsrechnungen mit EQ3NR

Im folgenden werden die Grundlagen der Speziationsrechnung wässriger Systeme unter spezieller Berücksichtigung des geochemischen Softwarepaketes EQ3/6 kurz vorgestellt.<sup>181</sup>

EQ3/6 besteht aus zwei unabhängigen Programmteilen. Der Programmteil, mit dem geochemische Speziationsberechnungen durchgeführt werden können, heißt EQ3NR.<sup>182</sup> Der Programmteil EQ6 dient zur Verfolgung chemischer Reaktionsverläufe, die ausgehend von thermodynamischen Ungleichgewichten ins Gleichgewicht führen. EQ3/6 wurde im Rahmen geothermaler Untersuchungen kritisch getestet und ist geeignet, Berechnungen auch in hochsalinen Systemen durchzuführen.<sup>183</sup>

Erläuterungen zur Berechnung von Aktivitätskoeffizienten und zu den verwendeten Algorithmen finden sich im Experimentellen Teil.

Die grundlegenden Gleichungen zur Berechnung der Speziation eines wässrigen Systems mit N Elementen bilden die Massenbilanzen (und Gesamtkonzentrationen) für jedes Element, die Ladungsbilanz des Systems und die Massenwirkungsbeziehungen, über die einzelne Spezies des Systems miteinander in Beziehung stehen.<sup>184</sup>

Aus chemischen Analysen sind gewöhnlich (N - 2) Elementkonzentrationen bekannt. Die Konzentrationen der Elemente H und O sind durch Analysen wässriger Lösungen gewöhnlich nicht zugänglich. Insbesondere kann der pH-Wert der Lösung nicht aus einer Wasserstoffbilanz eines wässrigen Systems bestimmt werden. Hierzu kann (unter bestimmten Be-

<sup>180</sup> A. Augsborg, R. Köster, M. Amme, S. H. Eberle *Müll Abfall*, 1997, 3, 144 - 153

<sup>181</sup> Für die Hilfestellung bei der Durchführung der Modellrechnungen danke ich Herrn Dr. G. Rudolph, ehem. Institut für Nukleare Entsorgung, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH

<sup>182</sup> Bezugsadresse: TTIP, L-795, Lawrence Livermore Laboratory, P.O. Box 808, Livermore, CA 94550

<sup>183</sup> S. F. Simmons, P. R. L. Browne, R. L. Braithwaite *Active and extinct hydrothermal systems of the North Island, New Zealand 1992. Soc. Econ. Geol. Guidebook Series, 15*, Citizen Printing Co. Ft. Collins, CO,

<sup>184</sup> W. Stumm, J. J. Morgan *Aquatic Chemistry 1996, 3rd. Edition*, Environmental Science and Technology, Wiley-Interscience Publication, 368 - 400

dingungen) die Ladungsbilanz des Systems dienen.<sup>185</sup> Die Massenbilanz für Sauerstoff könnte mit dem Lösemittel Wasser korreliert werden. Da die Masse des Wassers für die Berechnungen konstant 1 kg beträgt (alle Konzentrationsangaben in Molalitäten), ist dies nicht nötig. Bei Berechnungen mit EQ3NR wird jede Massenbilanz mit einer (häufigen) Spezies eines Elementes assoziiert (z. B.  $\text{Na}^+$  mit Natrium,  $\text{Al}^{3+}$  mit Aluminium oder  $\text{SO}_4^{2-}$  mit S).

Dies führt zu  $n-1$  Massenbilanzen bzw. Gesamtkonzentrationen, z. B.

$$(1) \quad m_{\text{T, Ca}^{2+}} = m_{\text{Ca}^{2+}} + m_{\text{CaOH (aq)}} + m_{\text{CaCO}_3(\text{aq})} + m_{\text{CaHCO}_3} + \dots$$

( $m_{\text{T, Ca}^{2+}}$  = analytische Gesamtkonzentration (Molalität) von  $\text{Ca}^{2+}$  im System, die sich aus den Konzentrationen einzelner Spezies zusammensetzt)

$$(2) \quad \dots$$

$$(n-1) \quad m_{\text{T, Cu}^{2+}} = m_{\text{Cu}^{2+}} + m_{\text{Cu(OH)}_2} + m_{\text{Cu(OH)}^+} + m_{\text{CuCitrat}} + \dots$$

Dazu kommt die Ladungsbilanz des Systems mit  $s_{\text{T}}$  verschiedenen Spezies:

$$\sum_{s=1}^{s_{\text{T}}} z_s m_s = 0 \quad (z_s = \text{Ladung der Spezies } s, m_s = \text{Molalität der Spezies } s)$$

Die einzelnen Spezies stehen miteinander im thermodynamischen Gleichgewicht, das durch  $k$  Massenwirkungsbeziehungen von Komplexen, Ionenpaaren etc. beschrieben wird, z. B:

$$K_{XY(\text{aq})} = \frac{a_x \cdot a_y^-}{a_{XY(\text{aq})}}$$

in logarithmischer Form:  $\log K_{XY(\text{aq})} = \log a_{\text{Ca}^{2+}} + \log a_{\text{SO}_4^{2-}} - \log a_{XY(\text{aq})}$

( $K$  = Gleichgewichtskonstante der Beziehung,  $a_i$  = Aktivitäten der Spezies  $i$  ( $a_i = m_i \cdot \gamma_i$ ))

Man gelangt so zu einer Beziehung mit  $n+k$  Gleichungen und  $n+k$  Unbekannten (die Konzentrationen bzw. Aktivitäten der  $n+k$  Spezies). Zur Vereinfachung des Gleichungssystems werden die Massenwirkungsbeziehungen in die Bilanzen eingesetzt. Dies führt zu einem System von  $n$  Gleichungen und  $n$  Unbekannten, das grundsätzlich analytisch gelöst werden könnte. Die Lösung dieses Gleichungssystems erfolgt durch ein zweistufiges, numerisches Verfahren (vgl. Experimenteller Teil). Aus der Lösung erhält man die Speziation der gelösten Bestandteile. Die Bildung von neuen Mineralen wird nicht berücksichtigt. Als Kenngröße für über- oder untersättigte Phasen wird aber der sogenannte Sättigungsindex (SI) für relevante Mineralien berechnet.

$$SI = \log \frac{Q}{K}$$

( $Q$  = Produkt der Ionenaktivitäten,  $K$  = Gleichgewichtskonstante).

Liegt diese Größe deutlich über Null, so ist davon auszugehen, daß das jeweilige Mineral unter den gewählten Bedingungen (Konzentration, Druck, Temperatur) übersättigt ist und sich

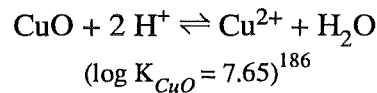
<sup>185</sup> T. J. Wolery, „EQ3NR, A Computer Program for Geochemical Aqueous Speciation-Solubility Calculations: Theoretical Manual, User's Guide, and Related Documentation (Version 7.0)“ 1992, UCRL-MA-110662-PT-III, Lawrence Livermore National Laboratories Livermore, CA

neu bildet. Eine Speziationsrechnung ist nur sinnvoll, wenn kein Mineral wesentlich übersättigt ist.

EQ3NR bietet weiterhin die Möglichkeit, Nebenbedingungen zu formulieren, aus denen z. B. die Gesamtkonzentration einer Spezies berechnet wird. Diese Nebenbedingung ersetzt dann jeweils eine Spezies in den Massen- oder Ladungsbilanzgleichungen. Beispiele für Nebenbedingungen, die alternativ eingegeben werden können, sind:

- Definition einer Spezies zur Erzwingung eines Ladungsausgleiches
- Festlegung des Logarithmus der Aktivität einer Spezies (z. B. - pH)
- Phasengleichgewichte mit Festkörpern
- Phasengleichgewichte mit Gasen
- Angabe einer unveränderlichen Gesamtkonzentration einer Spezies
- Redoxbedingungen

Wird als Nebenbedingung ein Gleichgewicht mit einem Festkörper festgelegt, so ersetzt diese Nebenbedingung die analytische Konzentration einer Spezies. Beispielsweise kann die Kupferkonzentration über ein Gleichgewicht mit Tenorit (CuO) als Festphase definiert werden:



Besonders kritisch ist die Angabe von Redox-Nebenbedingungen. In EQ3NR kann ein System- $E_h$  (bzw.  $p_e = F/(2.303RT) \cdot E_h$ ) angegeben werden. Wird thermodynamisches Gleichgewicht angenommen, läßt sich mit Hilfe der Nernst'sche-Gleichung aus einem  $E_h$ -Wert das Konzentrationsverhältnis eines Redoxpaares berechnen. Beispielsweise entspricht der Halbreaktion  $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$  die Nernst'sche-Gleichung:

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{2.303RT}{F} \log \left( \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} \right)$$

(E = Potential in V, R = Gaskonstante, T = Temperatur in K, F = Faradaykonstante)

Das Potential auf der linken Seite der Gleichung kann als  $E_h$ -Wert für dieses Redoxpaar angesehen werden und kann mit einer  $E_h$ -Messung des umgebenden, wässrigen Systems (z. B. mit einer Elektrode) übereinstimmen.

Bei Eingabe eines Elementes in zwei Oxidationsstufen und der Angabe eines System- $E_h$ -Wertes kann die Verteilung des Elementes auf die Oxidationsstufen berechnet werden. Die Konzentration einer Spezies (Oxidationsstufe) wird also dann durch die Redox-Nebenbedingung ersetzt.

Stimmen die Halbreaktionspotentiale zweier Redoxpaare in einer Redoxreaktion nicht überein (z. B. kinetische Hemmung), ist diese Reaktion nicht im thermodynamischen Gleichgewicht ( $\Delta G_r = n_1 F (E_{h1} - E_{h2}) \neq 0$ ,  $\Delta G_r$  = Gibbsche Enthalpie der Reaktion).

In realen wässrigen Systemen ist bereits in einfachen Fällen nicht davon auszugehen, daß alle Redoxreaktionen (z. B. gelöster organischer Kohlenstoff und gelöster Sauerstoff im sel-

<sup>186</sup> Löslichkeitsprodukte und Gleichgewichtskonstanten wurden aus der Datenbasis data0.com des EQ3/6-Paketes übernommen. Andere Quellen werden explizit angegeben.



ben System) im thermodynamischen Gleichgewicht sind.<sup>187</sup> Für die komplexe Matrix von Schlackesuspensionen gilt dies in noch stärkerem Maße. Zu den enormen Problemen, in komplexen, wässrigen Systemen ein einheitliches Redoxpotential zu messen, wird auf die Erläuterungen zu den Elutionsversuchen und auf die Literatur verwiesen.<sup>188</sup> Nach Möglichkeit sollten daher zwei Oxidationsstufen eines Redoxpaares als zwei getrennte Spezies mit analytisch ermittelten Konzentrationen behandelt werden. Dies setzt eine oft aufwendige Speziation der Oxidationsstufen eines Elementes voraus.

Ein praktisches Problem bei der Durchführung von Speziationsrechnungen ist die Genauigkeit und Übertragbarkeit von Löslichkeitsprodukten und Gleichgewichtskonstanten aus der Literatur.<sup>189</sup> Die Bildung schwerlöslicher Phasen ist ein wesentlich komplexerer Prozeß, als die Dissoziation gelöster Komponenten, bei Störungen des Kristallgitters eines Feststoffes variiert die Löslichkeit stark und häufig sind nicht alle Einflüsse auf die Löslichkeit (Ionenpaarbildung etc.) bei der Ermittlung des Löslichkeitsproduktes berücksichtigt worden. Löslichkeitsprodukte verschiedener Autoren weichen daher für dieselbe Verbindung teilweise um Größenordnungen voneinander ab. Analytische Bestimmungen von Löslichkeitsprodukten werden zudem häufig unter anderen Bedingungen (Bestimmungsverfahren) durchgeführt als in den betrachteten realen Fällen. Eine genaue Übereinstimmung von Messung und Rechnung ist daher ohne Anpassung von Konstanten nicht zu erwarten.

---

<sup>187</sup> J. C. Morris, W. Stumm „Redox equilibria and measurements of potentials in the aquatic environment“ in: R. F. Gould (Hrsg.) *Equilibrium Concepts in Natural Water Systems, Advances in Chemistry Series 1967*, 67, ACS Washington, D. C., 270 - 285

<sup>188</sup> I. Grenthe, W. Stumm, M. Laaksuharju, A. C. Nilsson, P. Wikberg *Chem. Geol.* **1992**, 98, 130 - 148

<sup>189</sup> W. Stumm, J. J. Morgan *Aquatic Chemistry 1996, 3rd. Edition*, Environmental Science and Technology, Wiley-Interscience Publication, 355

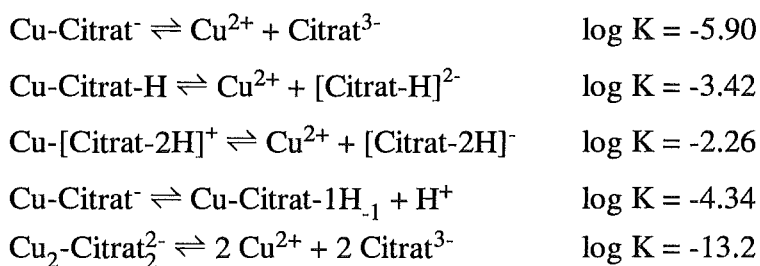
### 2.5.4.3 Berechnung der Kupferspeziation in einer wässrigen Lösung

Zunächst wurde als einfachster Fall die Speziation von Kupfer im Gleichgewicht mit Tenorit unter den Redoxbedingungen einer  $N_2$ -Atmosphäre ( $E_h = -200$  mV) und in Luftatmosphäre ( $E_h = +200$  mV) berechnet. Das Redoxpotential bestimmt über die Nernst'sche Beziehung das Verhältnis von  $Cu^{2+}$  zu  $Cu^0$ .

Die Berechnungen unter  $N_2$ -Atmosphäre ergaben erwartungsgemäß, daß keine relevanten Konzentrationen an  $Cu^{2+}$  in Lösung vorliegen sollten. In Gegenwart von Luft entsprechen die errechneten Verhältnisse denen, die bereits in Kapitel 2.3 diskutiert wurden. Mit einer Mobilisierung von Kupfer ist erst ab einem pH-Wert unter 8 zu rechnen.

In einem nächsten Schritt wurde die Komplexierung von Kupfer mit Citrat berücksichtigt. Für die im Folgenden dargestellten Berechnungen wurde eine Citratkonzentration im Elutionsmittel von 500 mg/l verwendet. Nur bei dieser Konzentration trat in den Elutionsversuchen ein deutlich meßbarer Einfluß des organischen Komplexbildners auf, so daß die Messungen mit den Ergebnissen der Rechnungen verglichen werden können. Für Berechnungen mit geringeren Citratkonzentrationen wird auf die Kapitel 2.2.5 und 2.3.4 verwiesen. Die dort gefundenen Ergebnisse für den Einfluß von Oxalat entsprechen den Ergebnissen für geringe Konzentrationen Citrat.

Um die Speziationsrechnungen unter Berücksichtigung von Kupfer-Citrat Komplexen durchzuführen, mußte der Datensatz von EQ3NR erweitert werden. Folgende Gleichgewichte wurden mit den jeweils angegebenen Dissoziationskonstanten<sup>190</sup> berücksichtigt:



Als Kupferkonzentration wurde jeweils die Tenorit-Gleichgewichtskonzentration verwendet.

Eine solche Rechnung zeigt einen starken Anstieg der Kupferkonzentration ab pH 9 bis zu einer Konzentration, die etwa der Citratkonzentration entspricht. Ab pH 6 wird dann nochmals ein starker Anstieg der Kupfer-Gesamtkonzentration, bedingt durch  $Cu^{2+}$  vorhergesagt, das aus der Auflösung von (unbeschränkt vorhandenem) Tenorit bei tiefen pH-Werten entsteht. Die berechneten Kupferkonzentrationen überschreiten die tatsächlich gemessenen Werte (max.  $2.2E-05$  mol/l) um ein Vielfaches. Es wird also mit den genannten Annahmen weder der Kurvenverlauf noch die Konzentration der tatsächlichen Kupfermobilisierung richtig vorhergesagt. Die Kupferlöslichkeit beginnt nach diesen Berechnungen erst bei ca. pH 9 stark anzusteigen, während in den Elutionsversuchen eine deutliche Kupfermobilisierung bereits ab pH 10 festgestellt wurde. Sehr wahrscheinlich liegt demnach ein Teil des Kupfers nicht als schwerlösliches Tenorit sondern als leichtlöslichere Spezies wie z. B. Malachit ( $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ ) vor. Malachit wurde in Schlacke bereits früher nachgewiesen (vgl. Kapitel

<sup>190</sup> D. D. Perrin „Organic Ligands“ 1979, IUPAC Chemical Data Series, 22, Pergamon Press Oxford New York

2.3).<sup>191</sup> In weiteren Rechnungen wurde daher Kupfer als gelöste Spezies vorgegeben. Ein Gleichgewicht mit Tenorit bei hohen pH-Werten wurde nicht erzwungen.

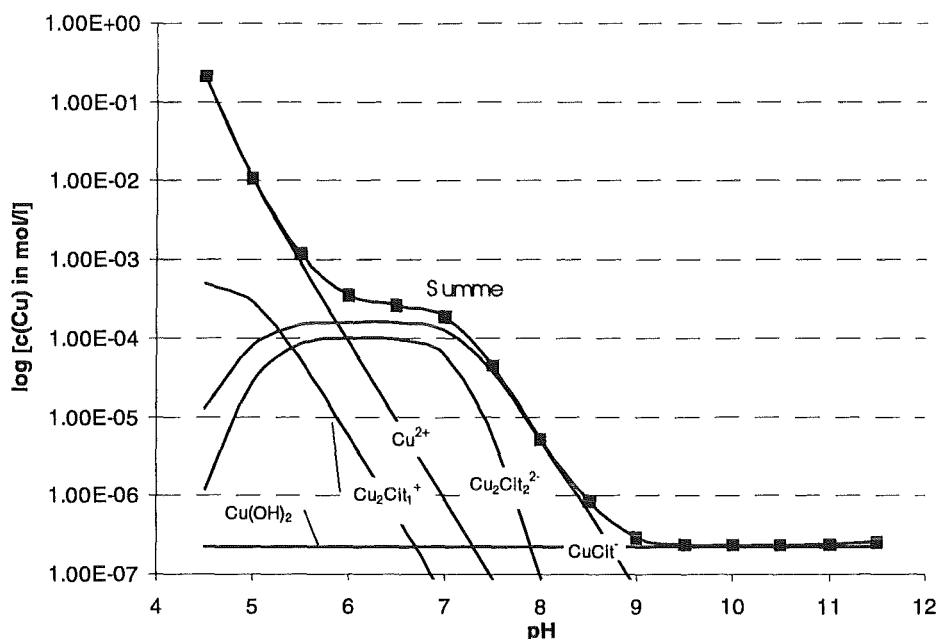
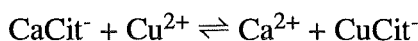


Abbildung 67: Verlauf der Kupferkonzentration bei Tenorit (CuO) als Bodenkörper und einer Citratkonzentration von 500 mg/l. Es wird ein starker Anstieg der Kupferkonzentration bei pH 9 (Citratkomplexe) und pH 7 (Cu<sup>2+</sup>) vorhergesagt. Ein Maximum, wie in den Elutionsversuchen gemessen, ist nicht erkennbar.

Ein Faktor, der in realen Lösungen schwer abzuschätzen ist, sind Konkurrenzreaktionen des Komplexbildners mit anderen Metallen wie z. B. Ca, das in Schlackeeluat in Konzentrationen zwischen 0.005 und 0.05 mol/l vorkommt. Solche Konkurrenzreaktionen verringern die effektive Komplexbildungskonstante der Cu-Citrat-Komplexe und können sowohl die Gesamtmenge als auch den Kurvenverlauf der Mobilisierung beeinflussen.



$$K_{\text{eff.}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{CaCit}^-]}{[\text{CuCit}^-]}$$

(bei konstanter Ca-Konzentration)

Die effektive Komplexbildungskonstante berechnet sich dann bei einem Überschuß an Calcium und Citrat nach:

$$K_{\text{eff.}} = \frac{K_{\text{CuCit}^-}}{K_{\text{CaCit}^-} [\text{Ca}^{2+}]_{\text{konst.}}}$$

<sup>191</sup> N. Hoogen, R. Köster, H. Hirschlag *Tagungsband: Jahrestagung des GdCh Fachverbandes Wasserchemie 1998*, „Zur Mobilität von Schadstoffen aus komplexer anorganischer Matrix in wässrigen Systemen.“, 17/20, 105 - 108

Tabelle 49: Bildungskonstanten der Cu/Ca-Konkurrenzreaktionen<sup>190</sup> mit Citrat.

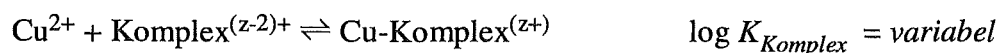
Bildungsreaktion (L = Citrat <sup>3-</sup> )	log K M = Ca <sup>2+</sup>	log K M = Cu <sup>2+</sup>	log K <sub>eff.</sub> c(Ca <sup>2+</sup> )=0.01 M
M + L ⇌ ML	3.18	5.90	4.62
M + HL ⇌ MHL	2.10	3.42	3.32

Die Komplexbildungskonstanten für die relevanten Kupferkomplexe liegen für alle in Frage kommenden Spezies deutlich über denen der entsprechenden Calciumkomplexe. Der Einfluß der Ca-Konkurrenz beschränkt sich daher auf eine leicht verzögerte Freisetzung von Cu (ca. 0.5 pH Einheiten). Der Kurvenverlauf der Kupfermobilisierung veränderte sich nicht merklich.

Ein weiterer Mechanismus, über den die Kupferlöslichkeit in Eluaten begrenzt wird, ist die Komplexbildung bzw. Sorption von Cu<sup>2+</sup> an suspendierte Hydroxide (Eisen- und Siliziumhydroxide)<sup>192, 193</sup> mit hoher Oberfläche und hoher Kationenaustauschfähigkeit.<sup>194</sup>

Um diesen Effekt genau zu berechnen, müßten Sorptionsberechnungen durchgeführt werden. Als reines Werkzeug zur Speziationsrechnung erlaubt es EQ3NR nicht, Sorptionsberechnungen in die Speziation einzubeziehen. Es ist aber möglich, einen Quasi-Komplexbildner zu formulieren, der die Stelle sorbierender Oberflächen einnimmt (Oberflächenkomplexbildung). Diese Näherung ist nur unter der Annahme eines großen Überschusses komplexierender Oberfläche möglich, da dann Einflüsse durch die zunehmende Beladung (Verringerung der Konzentration und elektrostatische Effekte) vernachlässigt werden können.<sup>195</sup> Unter den bei den Elutionsuntersuchungen vorliegenden Bedingungen (1:10 Elution, max. 2E-5 mol Cu<sup>2+</sup> pro l Eluat) ist eine solche Annahme begründet.

Als zusätzliche Spezies wurde deshalb ein hypothetischer Komplexbildner mit einer Aktivität von 1 mol/l eingeführt. Die Pseudo-Komplexbildungskonstante wurde variiert und nach den tatsächlich gemessenen Kupferkonzentrationen angepaßt.



Die Kupferkonzentration wurde auf 1.5E-3 mol/kg (= ca. 0.1 g/l oder 1 g/kg Schlacke) beschränkt, die Citratkonzentration betrug wieder 500 mg/l (2.5 mmol/l).

Bei Verwendung einer Komplexbildungskonstante von  $\log K_{\text{Komplex}} = 3.5$  stimmen die berechneten und die gemessenen Kupferkonzentrationen gut überein. Der Anstieg der Konzentration ab pH 10 wird ebenfalls gut vorhergesagt. Der Verlauf der Kupfermobilisierung wird aber nicht richtig wiedergegeben (vgl. Abbildung 68).

<sup>192</sup> L. G. Wesselink, P. M. Dekker, T. G. Aalbers, *Environmental Aspects of Construction with Waste Materials* 1994, Elsevier Science B. V., 31 - 39

<sup>193</sup> K. Knöthig, *Dissertation an der Universität Regensburg*, in Vorbereitung

<sup>194</sup> C. A. Johnson *Müll Abfall* 1994, Beiheft 31, 92 - 95

<sup>195</sup> W. Stumm, J. J. Morgan *Aquatic Chemistry* 1996, 3rd. Edition, Environmental Science and Technology, Wiley-Interscience Publication, 534 - 548

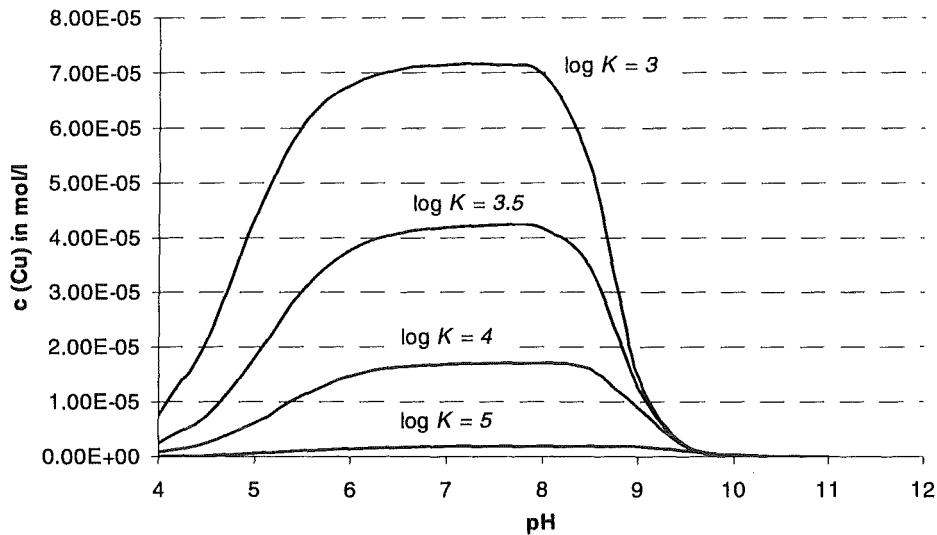


Abbildung 68: Berechneter Verlauf der Kupferkonzentration (linearer Maßstab) unter dem Einfluß einer Citratkonzentration von 500 mg/l, max. Konzentration „unlöslicher Komplexbildner“ (sorbierte Oberfläche) = 1 mol/l. Die vorhergesagte Konzentration stimmt bei Annahme einer Komplexbildungskonstante von  $\log K = 3.5$  gut mit der maximal gemessenen Kupferkonzentration überein.

Da in dieser Berechnung die pH-Abhängigkeit der Kupfermobilisierung nicht berücksichtigt wurde<sup>195</sup>, widerspricht vor allem die berechnete Abnahme der Kupferkonzentration bei niedrigen pH-Werten den Meßergebnissen.

Ebenso wurde bisher nicht berücksichtigt, daß sorptive Oberflächen auch Citrat sorbieren (vgl. die Ergebnisse der Citratsorptionsmessungen in Schlackeeluat) und dadurch dessen Konzentration in Lösung verringern.<sup>195</sup>

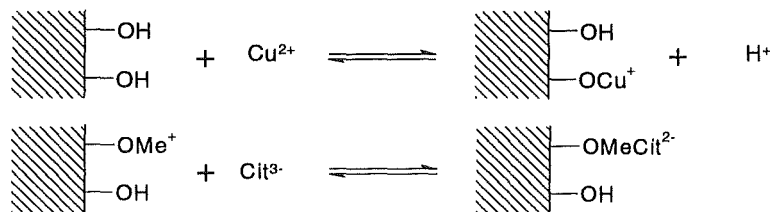
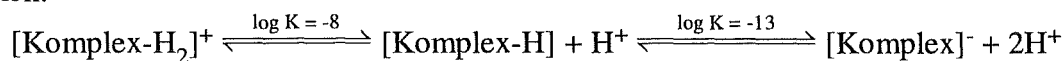


Abbildung 69: Die Sorption von  $\text{Cu}^{2+}$  an Oberflächen ist pH-abhängig, da Protonen mit anderen Metall-Kationen um Sorptionsplätze konkurrieren. An Oberflächen mit Metallionen können zudem organische Anionen sorbiert werden.

Mobilisierungskurven mit einer maximalen Löslichkeit bei einem bestimmten pH-Wert sind typisch bei Anwesenheit organischer Liganden in einem System, das stark sorbierende Oberflächen enthält, an die Metallkationen gebunden sind (Abbildung 70).<sup>196</sup> Die Ursache hierfür wird in den konkurrierenden Protonierungsreaktionen der sorbierenden Oberfläche und des organischen Komplexbildners gesehen, die unterschiedliche  $\text{pK}_s$ -Werte haben. Es wurden daher folgende Säure/Base-Gleichgewichte für den hypothetischen Komplexbildner angenommen:



<sup>196</sup> J. Rubio, E. Matijevic *J. Colloid Interface Sci.* 1979, 68, 272 - 275 und 408 - 421

Dies entspricht einer Säure bzw. Base mit  $pK_{s1} = 8$  und  $pK_{s2} = 13$ . Diese Werte wurden nach einer Anpassung an die Verhältnisse in den realen Eluaten gewählt, sind aber nicht exakt optimiert. Die angegebenen Komplexladungen entsprechen Abbildung 69. Die Werte für Protonierungsgleichgewichte sorptiver Oberflächen dieser Art entsprechen in der dargestellten Form einem basischen Hydroxid.<sup>197</sup>

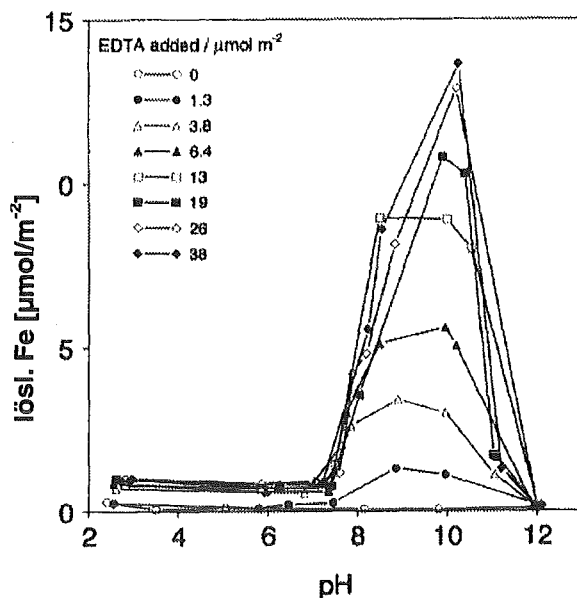
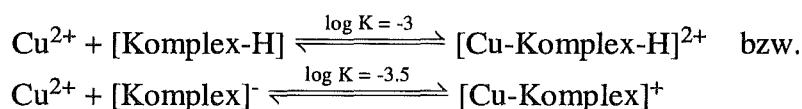
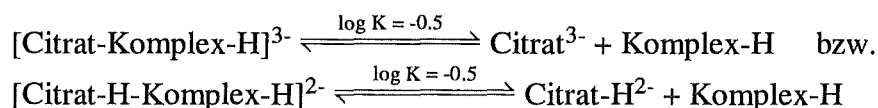


Abbildung 70: Löslichkeit von Fe in Gegenwart eines organischen Komplexbildners (EDTA). (aus: R. M. Cornell, U. Schwertmann "The Iron Oxides" nach J. Rubio, E. Matijevic J. Colloid Interface Sci. 1979, 68, 275).

Es wurde ferner angenommen, daß Kupfer mit der deprotonierten und der einfach protonierten Form der sorbierenden Oberfläche unlösliche Komplexe mit der oben gefundenen Komplexbildungskonstante bildet.



Die Citratsorption wurde nur im basischen Fall definiert, da nur dort mit der Sorption von Metallkationen zu rechnen ist. Entsprechend den Messungen, die eine Senkung der Citratkonzentration im pH-Bereich 6 - 7 um maximal ca. 70 % anzeigen, wurde nur eine relativ schwach komplexierende Wirkung für Citrat und einfach protoniertes Citrat angenommen.



Die Parameter, die in den angeführten Gleichungen angepaßt wurden, sind in der Hauptsache die Protonierungsgleichgewichte für die sorbierende Oberfläche. Bei den anderen Größen wurde bewußt auf eine Anpassung verzichtet, da mit den insgesamt 6 Komplexbildungskonstanten beinahe jeder Kurvenverlauf der Kupferkonzentration „erzwungen“ werden kann.

<sup>197</sup> W. Stumm, J. J. Morgan *Aquatic Chemistry* 1996, 3rd. Edition, Environmental Science and Technology, Wiley-Interscience Publication, 546

Neben den genannten Gleichgewichten sind sehr viele andere Reaktionen in den komplexen Schlackesuspensionen möglich, die nicht alle faßbar sind (z. B. verstärkt einsetzende Mobilisierung von Metallkationen durch Hydrolyse von Mineralien und C-S-H-Phasen). Es zeigte sich, daß mit diesen Annahmen der Kurvenverlauf der Kupfermobilisierung in Gegenwart hoher Mengen organischer Komplexbildner gut vorhergesagt wird (vgl. Abbildung 72). Dies führt zu der Vermutung, daß unter den beschriebenen Bedingungen oberflächliche Sorption von Kupfer an Hydroxidphasen wesentlich die Mobilität von Kupfer in Schlackeeluaten beeinflusst.

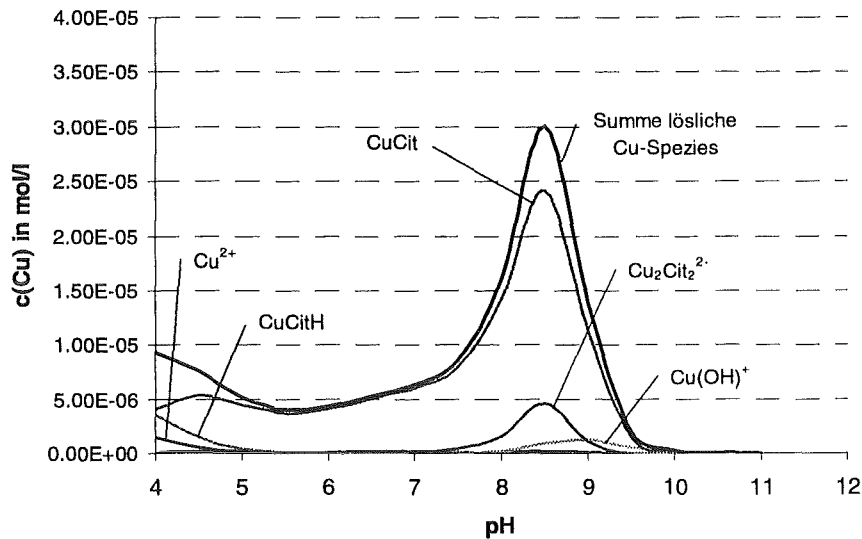


Abbildung 71: Berechnung der Speziation von Kupfer in wässriger Lösung in Gegenwart von Citrat (2.5 mmol/l = 500 ml) und einem Komplexbildner (1 mol/l), der unlösliche Kupferkomplexe bildet. Die Kupferlöslichkeit wird unter pH 10 durch die Konkurrenz der löslichen Citratkomplexe und der unlöslichen Komplexe bestimmt.

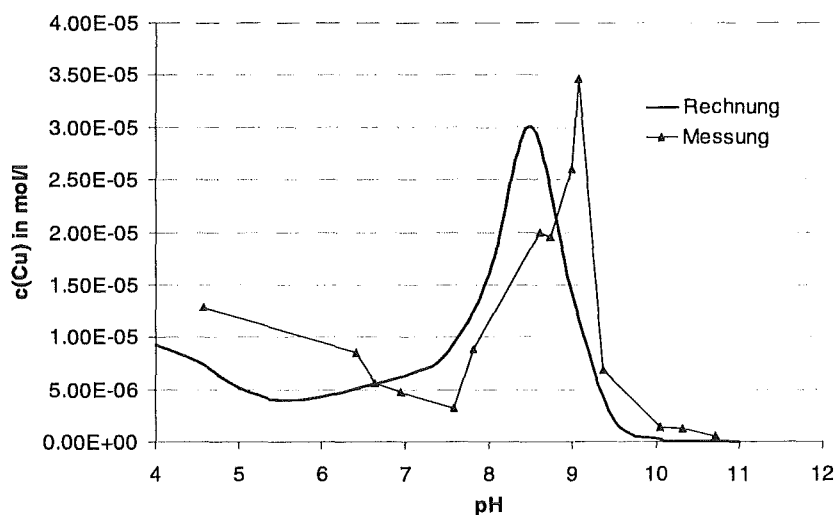


Abbildung 72: Vergleich der mit den genannten Annahmen berechneten Kupferkonzentration in Schlackeeluaten in Gegenwart von Citrat und der Annahme eines unlöslichen Komplexbildners in hohem Überschuß.

#### 2.5.4.4 Zusammenfassung und Diskussion der Modellrechnungen

Zur Interpretation der im vorangegangenen Kapitel vorgestellten Elutionsversuche wurden geochemische Modellrechnungen mit dem Softwarepaket EQ3NR durchgeführt. Der Datensatz des Programmes wurde um die relevanten Cu-Citrat-Spezies erweitert.

Dabei zeigte sich, daß die beobachtete Kupferlöslichkeit ohne Citratzusatz gut durch die Annahme von Tenorit als Löslichkeitsbestimmender Phase im pH-Bereich  $> 7$  erklärt werden kann.

Der komplexe Verlauf der Kupferlöslichkeit, der bei Elutionen mit sehr hohen Komplexbildnerkonzentrationen (2.5 mmol/l Citrat im Eluat) gefunden wurde, läßt sich aber durch die Auflösung von Tenorit in Anwesenheit eines organischen Komplexbildners nicht beschreiben. Zur Modellierung dieses Konzentrationsverlaufes wurde angenommen, daß Schlacke ein starkes Sorptionspotential für  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen aufweist und daß die Kupferlöslichkeit wesentlich durch oberflächliche Sorptionen an Schlacke beeinflusst wird.<sup>198</sup> Phasen, die in Schlacke enthalten sind und hohes Sorptionspotential für Kationen besitzen sind vor allem Eisenhydroxide, Aluminiumhydroxide und unter Umständen auch Silikate.

In Gegenwart hoher Konzentrationen organischer Komplexbildner wird die Konzentration gelöster Kupferspezies dann durch die Konkurrenz der Komplexbildung und der Sorption bestimmt. Da mit EQ3NR keine Sorptionsrechnungen durchgeführt werden können, und es nicht das Ziel dieser Untersuchungen war, den Sorptionsmechanismus von  $\text{Cu}^{2+}$  an verschiedene Schlackephase vollständig aufzuklären (vgl. dazu andere Arbeiten am Forschungszentrum Karlsruhe<sup>193</sup>), wurden vereinfachende Annahmen zur Sorption gemacht:

- Die Sorption wurde durch die Bildung eines einzigen unlöslichen Komplexes modelliert.
- Effekte durch zunehmende Belegung etc. wurden nicht berücksichtigt.
- Die Konzentration des unlöslichen Sorptionsmittels wurde konstant gehalten.

Damit konnte durch einfache und plausible Annahmen und Anpassung der Gleichgewichtskonstanten der beobachtete Konzentrationsverlauf vernünftig modelliert werden.

Da die realen Verhältnisse in Schlacke sehr viel komplizierter sind und eine Vielzahl verschiedener Phasen und Elemente in Schlackesuspensionen miteinander in Wechselwirkung stehen, sind die Ergebnisse dieser Modellrechnungen nur als eine Möglichkeit zur Interpretation der Elutionsergebnisse zu sehen. Die gute Übereinstimmung der Berechnungen mit den Messungen läßt aber vermuten, daß die benutzten Annahmen den „Netto“-Effekt einer pH-Wert-Senkung auf die Kupferlöslichkeit unter den gegebenen Verhältnissen richtig beschreiben.

Die Berechnungen lassen demnach vermuten, daß die Löslichkeit von  $\text{Cu}^{2+}$  in Schlackeeluaten weniger durch die Löslichkeit von Tenorit und mehr durch die Wechselwirkung mit sorbierenden Schlackephase bestimmt wird. Durch Zugabe hoher Konzentrationen organischer Komplexbildner (Citrat) ist daher in Übereinstimmung mit Messungen eine Zunahme der Kupferlöslichkeit schon bei pH 10 gegeben. Das beobachtete Löslichkeitsmaximum bei ca. pH 9 entspricht dann dem maximalen Stabilitätsbereich eines einkernigen Cu-Citrat-Komplexes. Bei pH-Werten unter 9 wird nach der hier durchgeführten Modellierung und in Analogie zu den Beobachtungen bei den Elutionen Citrat verstärkt sorbiert, wodurch sich dessen Konzentration in der Lösung und damit die Kupferlöslichkeit stark verringert.

<sup>198</sup> M. Kersten, C. Moor, C. A. Johnson *Müll Abfall* 1995, 11, 748 - 758



### 2.5.5 Bewertung des geochemischen Langzeitverhaltens von Schlacken

Die durchgeführten Untersuchungen an gelagerten Schlacken zeigen, daß während der Lagerung das Puffervermögen von Schlacken im pH-Bereich um 10 deutlich abnimmt. Die Alkalinität (bestimmt als  $ANC_{7,5}$ ) verändert sich während der ca. zweijährigen Lagerung nur wenig. Für den Rückgang des Puffervermögens bei pH 10 sind wohl in erster Linie die Bildung stabiler C-S-H-Phasen, Carbonatisierungsreaktionen und auch Auswaschungen geringer, sehr basischer Anteile verantwortlich.

Die Untersuchungen zum Lagerverhalten der organischen Verbindungen lassen nicht erkennen, daß kurzketzige polare Substanzen, die zu einer Erhöhung der Schwermetallmobilität führen könnten, in großem Umfang neu entstehen. Im Gegenteil wurde beobachtet, daß sich die Konzentration organischer Säuren im ersten Jahr infolge von Auswaschungen und mikrobiellen Abbaus während der Lagerung teilweise deutlich verringerte. Die maximale Konzentration von ca. 1.5 mmol  $H^+$ /kg polarer, organischer Säuren wurde in Schlacke A/F gefunden. Ein Einfluß auf die Alkalinität der Schlacken ist nicht zu erwarten. Die in Methanolextrakten nachgewiesenen Fettsäuren zeigten nur einen geringen Konzentrationsrückgang, der durch starke Schwankungen der sehr häufig vorkommenden  $C_{16}$  und  $C_{18}$  Fettsäuren überdeckt wurde. Der Beitrag der Fettsäuren zu Senkung der Alkalinität ist mit maximal 0.14 mmol  $H^+$  / kg (Schlacke A) sehr gering.

Die Gehalte unpolarer Komponenten, wie z. B. Alkane veränderten sich während der Lagerung nur unwesentlich und liegen bei  $< 3 \mu\text{mol/kg}$  Schlacke. Sie stellen einen mengenmäßig unbedeutenden Anteil am gesamten organisch gebundenen Kohlenstoff dar ( $< 0.1 \%$ ).

Ein Großteil ( $> 90 \%$ ) des gesamten organisch gebundenen Kohlenstoffes besteht aus Ruß und nicht extrahierbaren, polymeren Anteilen wie z.B. Kunststoffresten und Cellulose, die während der über zweijährigen Lagerung nicht zu kurzketzigen Carbonsäuren abgebaut wurden.

Um den Einfluß hoher Konzentrationen organischer Komplexbildner auf die Kupfermobilisierung zu untersuchen, wurden Elutionsversuche bei verschiedenen pH-Werten und mit unterschiedlichen Komplexbildnerkonzentrationen durchgeführt. Kupfer ist in Schlacken um ca. 2 Größenordnungen gegenüber herkömmlichen Böden angereichert und wurde als Modell-Schwermetall untersucht. Als Komplexbildner wurde Citronensäure verwendet, die zwar in Schlacken nicht nachgewiesen wurde, die aber aufgrund ihrer Struktur als Modellsubstanz für andere Liganden dienen kann. Die Komplexbildungskonstanten von Citrat für Kupfer entsprechen etwa denen der in Schlacken nachgewiesenen Oxalsäure. Citronensäure ist für Elutionsuntersuchungen mit Schlacke aber besser geeignet als Oxalsäure, da nur relativ geringe Störungen durch schwerlösliche Calciumkomplexe auftreten. Dabei zeigte sich, daß bei Konzentrationen  $< 2.5$  mmol Citronensäure pro kg Schlacke kein Einfluß auf die Mobilisierung von Kupfer festzustellen ist. Durch Elutionen mit hohen Citronensäuregehalten (entsprechend 25 mmol/kg Schlacke), wurde die Mobilität von Kupfer stark erhöht. Eine deutlich erhöhte Kupfermobilität war bereits bei pH 10 festzustellen.

Mit begleitenden geochemischen Modellrechnungen konnte gezeigt werden, daß sich dieses Mobilisierungsverhalten in Abhängigkeit von der Citratkonzentration gut durch die Annahme erklären läßt, daß Sorptionen an Schlacke-Bestandteile (Fe-Oxide, Silikate) die Löslichkeit von Kupfer in Schlackesuspensionen bestimmen.

Eine Betrachtung des gesamten organisch gebundenen Kohlenstoffes in Schlacke (ca. 1 g/kg bei Schlacke A) zeigt, daß daraus maximal 14 mmol Citronensäure/kg Schlacke entstehen könnten.<sup>199</sup> Dieser Wert entspricht zwar der Größenordnung, in der eine deutliche Mobili-

<sup>199</sup> Nimmt man an, daß aus dem organisch gebunden Kohlenstoff ausschließlich Oxalsäure, die ebenfalls stabile Kupferkomplexe bildet, entsteht, dann wäre ein maximaler Gehalt von ca. 42 mmol/kg möglich.

täterhöhung für Kupfer zu erwarten ist, es ist jedoch äußerst unwahrscheinlich, daß der gesamte organisch gebundene Restkohlenstoff in Citronensäuren umgewandelt wird.

Als einzige Säure, die sehr stabile Kupferkomplexe bildet, wurde Oxalsäure mit einer Konzentration von maximal 0.03 mmol/kg gefunden. Demnach ist z. B. selbst bei einem Anstieg der Oxalsäurekonzentration um das 100-fache nicht mit einer Erhöhung der Kupfermobilität durch Komplexbildung zu rechnen.

Nach den hier durchgeführten Untersuchungen ist also nicht davon auszugehen, daß die Mobilität von Schwermetallen (speziell Kupfer) in Schlacken während der Lagerung infolge des Abbaus organischer Verbindungen wesentlich erhöht wird. Dabei ist der hohe Ausbrandgrad der untersuchten Schlacken (< 1 % TOC) zu berücksichtigen. Schlacken, die einen deutlich höheren Gehalt an unverbranntem Kohlenstoff aufweisen, können sich unter Umständen anders verhalten.

Der früher beobachtete Zusammenhang<sup>200</sup> zwischen dem Ausbrand einer Schlacke und der Löslichkeit von Kupfer in Schlackeeluaten wird auf einen anderen Effekt zurückgeführt. Durch die höhere thermische Belastung wird nicht nur der TOC einer Schlacke verringert, sondern auch der in geringen Mengen in Schlacken gefundene<sup>201</sup> und gut lösliche Malachit ( $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ ) in schwer löslichen Tenorit umgewandelt (Umwandlungstemperatur 306.9 °C). Daraus resultiert eine geringere Gesamtlöslichkeit von Kupfer in Schlacken, die einhergeht mit einem niedrigen TOC.<sup>202</sup>

---

<sup>200</sup> H. A. van der Sloot, R. N. J. Comans, T. T. Eighmy, D. S. Kosson in: M. Faulstich (Hrsg.) *Rückstände aus der Müllverbrennung 1992*, EF-Verlag Berlin, 331 - 346

<sup>201</sup> N. Hoogen *Diplomarbeit an der Universität Regensburg 1997*

<sup>202</sup> N. Hoogen, R. Köster, H. Hirschlag *Tagungsband: Jahrestagung des GdCh Fachverbandes Wasserchemie 1998*, V 20, 105 - 108

### 3 Experimenteller Teil

#### 3.1 Chemikalien, Probenahme und Analyseverfahren

##### 3.1.1 Anorganische Grundchemikalien

Entmineralisiertes Wasser	MILLIPORE, Milford, milli-Q-plus
Mineralsäuren	
Pufferlösungen	
Maßlösungen	
Molsieb 3 Å	
Natronkalk	
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> sicc.	
NaCl	
NaHCO <sub>3</sub>	
NaOH	MERCK, Darmstadt

##### 3.1.2 Organische Grundchemikalien

Organische Lösemittel	MERCK, Darmstadt (als Laufmittel: Suprasolv <sup>®</sup> bzw. Lichrosolv <sup>®</sup> , sonst p. A. Qualität)
Pepsin	MERCK, Darmstadt
Organische Carbonsäuren und deren Ester (< C <sub>10</sub> , sowie Di- und Ketocarbonsäuren)	MERCK, Darmstadt; ALDRICH, Steinheim
Fettsäuren (> C <sub>10</sub> ) und deren Methylester	PROMOCHEM, Laramie
Alkane	ALDRICH, Steinheim
Heptafluorbuttersäure 100 %	ALDRICH, Steinheim
Tetrabutylammoniumhydroxidlösung 40 %	RIEDL-DE-HÄEN, Seelze

##### 3.1.3 Verbrauchsmaterial

Glasfaserhülsen (603G, 33 x 94 mm)	SCHLEICHER & SCHÜLL, Dassel
Spritzenvorsatzfilter (0.45 µm)	MILLIPORE, Milford

##### 3.1.4 Gase

N <sub>2</sub> , synth. Luft	BASI, Rastatt
Helium 6.0 für die GC/MS	LINDE, Höllriegelskreuth

### 3.1.5 Probenahme und Aufbereitung der Schlacken

#### 3.1.5.1 Probenahme am Naßentschlacker

Die Probenahme erfolgte direkt nach dem Naßentschlacker einer Müllverbrennungsanlage vor einer Plattenbandanlage, mit der die Schlacke zur Zwischenlagerung befördert wurde. Die Schlacke wurde von einem Rechen entnommen, mit der die abgeschreckte Schlacke aus dem Naßentschlacker gefördert wurde.

Die Probenahme wurde von drei Personen mit Handschaufeln (ca. 0.5 l Schaufelvolumen) durchgeführt. Mit diesen relativ kleinen Probemengen wurden gleichzeitig 6 saubere 50 l Metallfässer gefüllt (Dauer: ca. 1 h), die zum Transport dienten. Es wurde alles Material erfaßt, das sich mit den Handschaufeln fassen ließ. Sehr grobstückige Teile (Automotoren) und sehr feinkörniger Schlamm, der im Entschlackerwasser suspendiert war, wurde nicht erfaßt.

Da die Gefahr bestand, daß in den Fässern durch Wasserstoffbildung Überdruck entsteht, wurden die Deckel nur lose aufgesetzt.

In den Schlackefässern wurden die Proben dann zur Aufbereitung transportiert.

#### 3.1.5.2 Schlackeaufbereitung und Lagerung

Die Schlacke wurde aufgehäuft und geteilt. Ein Faß wurde zur Trocknung und Siebung an die Universität Karlsruhe, Fakultät für Bauingenieurwesen, DR. REICHELTS gegeben. Die restliche Schlacke wurde aus ca. 1.5 m Höhe locker in ein Lysimeter gekippt. In den Lysimetern befand sich eine ca. 10 cm hohe Stüttschicht aus gewaschenem Kies. Die Schütthöhe der Schlacken betrug ca. 60 cm.

Die Proben zur Aufbereitung wurden innerhalb 48 h (Schlacke A) bzw. 24 h (Schlacke B) bei 110 °C getrocknet und gesiebt.

Bei Probe A wurden nach der Trocknung und Siebung 26 kg Material erhalten (0 - 2 mm: 12 kg, 2 - 20 mm: 14 kg). Bei Probe B wurden 30 kg Material erhalten (0 - 2 mm: 16 kg, 2 - 20 mm: 14 kg). Auf eine genauere Siebanalyse wurde verzichtet, da zu erwarten war, daß durch die Siebung ein Großteil der Schlackeklumpen zerbrechen.

Das Überkorn (> 20 mm, je ca. 5 kg) bestand zum einen aus Metallstücken mit anhaftenden Schlackeresten, zum anderen aus großen Schlackeklumpen, die auch während der Trocknung und Siebung nicht in kleinere Bestandteile zerbrachen.

Die Trocknung und Fraktionierung entspricht dem im Straßenbauwesen üblichen Verfahren zur Untersuchung von Materialien für den Unterbau von Straßen und wurde deshalb hier genauso durchgeführt. Die Fraktionen wurden nicht getrennt untersucht, sondern gemeinsam weiterverarbeitet. Zur Homogenisierung wurden die Proben vermischt und nach manueller Aussortierung größerer Nägel und Messingklumpen in einer Mörsermühle (Fa. RETSCH) 2 mal 1 h aufgemahlen.

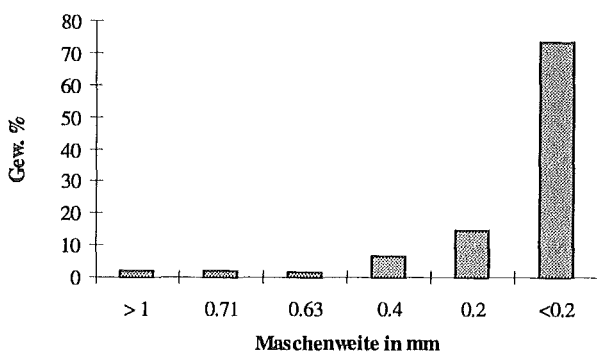


Abbildung 73: Typische Siebanalyse einer aufbereiteten Schlackeprobe nach der Mahlung (Schlacke A).

## 3.1.5.3 Entnahme von Schlackeproben aus den Lysimetern

Die Lysimeter wurden mit Handschaufeln beprobt. Dabei wurde versucht, möglichst vertikal zu beproben. Größere Stücke, die die vertikale Beprobung verhinderten, wurden ausgegraben und verworfen. Die durchschnittliche Probenmenge betrug ca. 5 kg. Die so erhaltenen Proben wurden bei 110 °C 2 h getrocknet. Stücke über ca. 2 cm Durchmesser wurden, ebenso wie grobe Metallteile, von Hand aussortiert. Die Proben wurden, wie oben beschrieben, aufgemahlen.

Table 50: Übersicht über die Probenahmebedingungen der Lysimeterproben. Lysimeter B wurde ab Probe B/10 bei 22 °C trocken gestellt. Die Witterungsbedingungen betreffen ab B/10 nur Proben A. Die Probenahmeestelle bezieht sich auf die von vorne gesehenen Lysimeter.

Datum	Witterung/Bemerkung	Probenbezeichnung		Probenahmeestelle		Feuchtegehalt	
		A	B	A	B	A	B
14.02.96	Beschickung des 1. Lysimeters, 50 kg, Uni KA	A/F		/	/	---	---
12.06.96	warm, schwül, länger trocken	A/4		x	/	20 %	---
16.08.96	sehr heiß, 2 Wochen trocken	A/6		x	/	n. e.	---
08.09.96	Beschickung des 2. Lysimeters, 50 kg, Uni KA		B/F	/	/	---	---
21.10.98	regnerisch, bei Probenahme trocken	A/8		x	/	23 %	---
19.12.96	leichter Regen, sehr feucht		B/3	/	x	---	26 %
24.01.97	ca. + 5 °C, trocken	A/11		x	/	19 %	
08.04.97	schön, 3 Tage kein Regen	A/14	B/7	x	x	19 %	18 %
21.07.97	sehr heiß, 4 Tage kein Regen	A/17	B/10	x	x	n. e.	17 %

Fortsetzung der Tabelle 50:

Datum	Witterung/Bemerkung	Probenbezeichnung		Probenahmestelle		Feuchtegehalt	
		A	B	A	B	A	B
22.10.97	+7 °C, neblig, 3 Tage kein Regen	A/20	B/13	x	x	21 %	20 %
12.01.98	0 °C, klar, 3 Tage kein Regen	A/23	B/16	x	x	18 %	n. e.
18.03.98	+10 °C, 1 Woche trocken	A/25	B/18	x	x	n. e.	n. e.

x = Stelle der Probenahme im Lysimeter

/ = keine Probenahme

n. e. = nicht erfaßt

### 3.1.6 Analytische Verfahren für anorganische Kenngrößen

#### 3.1.6.1 Pulver-Röntgendiffraktometrie

Verwendetes Gerät:	D5000 X-ray-Diffraktometer, SIEMENS
Kathode:	CuK $\alpha$ ( $\lambda = 1.5418$ )
Generatorspannung:	40 kV
Anodenstromstärke:	30 mA
Winkelgeschwindigkeit:	0.02 grad/min

Röntgenographische Untersuchungen können bei den vorliegenden Verhältnissen nur qualitativ durchgeführt werden. Über die Braggsche Beziehung ( $\lambda = 2d \sin\theta$ ) kann aus dem Streuwinkel  $2\theta$ , bei dem ein Signal detektiert wird, der Netzebenenabstand der zugehörigen Gitterebene berechnet werden. Durch Vergleich der erhaltenen Reflexe mit Standardsubstanzen kann ein Mineral identifiziert werden. Zur Auswertung der Signale stand die JCPDS-Datenbank zur Verfügung. Die Übereinstimmung der Reflexe wurde mit Hilfe entsprechender Software überprüft, um einzelne Komponenten bestimmten Signalen zuzuordnen.

#### 3.1.6.2 Total-Reflexions-Röntgen-Fluoreszenz-Analyse (TRFA)<sup>203</sup>

Verwendetes Gerät:	Atomika Extra IIA, SEIFERT
Röntgenröhren:	Mo: 2000 W, W: 2000 W
Detektor:	Si(Li), Fläche: 80 mm <sup>2</sup>
Datenverarbeitung:	Link Systems (QX 200)

Tabelle 51a: Größtfehler der Bestimmung häufiger Elemente mit TRFA.

Element	Größtfehler in %
Al	38
Ba	3
Ca	1
Co	12
Cr	24
Cu	1
Fe	1
Ga	14
K	4
Mn	10
Ni	26
Pb	2
S	15
Sn	9
Sr	3
Ti	3
Zn	1

Bei der TRFA wird im Gegensatz zur herkömmlichen Röntgenfluoreszenzanalyse ein sehr kleiner Einfallswinkel des Röntgenprimärstrahls gewählt. Durch Filter und Spiegel läßt sich der Primärstrahl soweit aufbereiten, daß Einfallswinkel von ca. 0.1 Grad möglich werden. Als Probenträger dient ein hochebener Reflektor. Durch den geringen Einfallswinkel wird der Primärstrahl an der Probenoberfläche vollständig reflektiert, so daß es aufgrund fehlender Wechselwirkung mit dem Probenträgermaterial kaum zu Streustrahlung kommt. Eine auf den Probenträger aufgebrauchte Probe wird mit hoher Ausbeute zur Fluoreszenz angeregt, die über einen Halbleiterdetektor aufgezeichnet wird. Der Detektor ermöglicht die simultane Erfassung mehrerer Elemente, die in der Probe quantifiziert werden können. Die Calibrierung erfolgt durch Zusatz eines internen Standardelementes. Für andere Elemente wurden während der Installation relative Fluoreszenzintensitäten gemessen, die unabhängig von der Probenmatrix und -konzentration sind. Die jeweiligen Elemente werden dann über die internen Faktoren und die zugesetzte Menge des internen Standards quantifiziert. 200 mg Schlacke wurden zum Aufschluß mit 5 ml HNO<sub>3</sub> und 1 ml HF versetzt und in einer Mikrowelle 15 min bei ca. 200°C aufgeschlossen. Der Aufschluß wurde dann mit H<sub>2</sub>O auf 250 ml aufgefüllt und ca. 0.1 ml davon auf den Probenträger aufgegeben.

<sup>203</sup> Die TRFA-Messungen wurden von Herrn HÄRTL, ITC-TAB, Forschungszentrum Karlsruhe durchgeführt.

3.1.6.3 Atomemissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-AES)<sup>204</sup>

Verwendetes Gerät: ICP-Atomemissions-Spektrometer, JOBIN-YVON, JY 38S

Tabelle 53b: Zur Detektion benutzte Emissionswellenlängen und Nachweisgrenzen (DL) für die Elementbestimmung mit ICP-AES

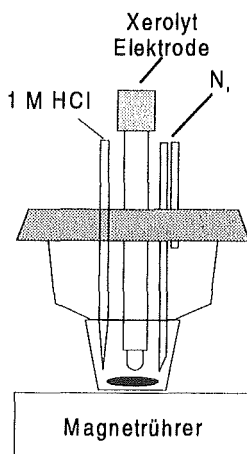
Metall	$\lambda$ (nm)	DL ( $3\sigma$ ) ( $\mu\text{g/L}$ )
Al	396.2	1
Ca	317.9	14
Cd	214.4	3
Co	238.9	1
Cr	205.6	7
Cu	324.8	5
Fe	238.2	6
Mg	279.5	1
Mn	257.6	1
Na	589.6	35
Ni	231.6	15
Pb	220.4	40
Zn	213.9	2

Bei der ICP-AES wird die Emission thermisch angeregter Atome gemessen. Zur Analyse wird eine flüssige Probe als Argon-Aerosol in ein induktiv gekoppeltes Plasma gesprüht, in dem Temperaturen zwischen 6000 - 8000 K herrschen. Dort wird die Probe atomisiert und angeregt. Bei der Relaxation der angeregten Zustände wird Strahlung einer charakteristischen Wellenlänge emittiert, die über einen Multielementdetektor aufgezeichnet wird. Mit dem so gewonnenen Fluoreszenz-Signal ist eine direkte Quantifizierung der einzelnen Metalle möglich. Durch unterschiedlich hohe Hintergrundwerte bei bestimmten Wellenlängen ergeben sich z. T. stark variierende Nachweisgrenzen (detection limit, DL).

Es wurde eine Ein-Punkt-Calibrierung mit einem entsprechenden Multielementstandard durchgeführt. Zur Vermeidung möglicher Sorptionen und Ausfällungen waren alle Proben mit  $\text{HNO}_3$  Suprapur<sup>®</sup> bis pH 1 angesäuert. Zu hohe Konzentrationen wurden durch Verdünnungsreihen auf gut meßbare Konzentrationen erniedrigt.

## 3.1.6.4 Titrations zur Bestimmung des Puffervermögens

Verwendete Geräte: 670 Titroprocessor, METROHM, Herisau  
665 Dosimat, METROHM, Herisau  
Elektrode: Xerolyt<sup>®</sup> Feststoffelektrolytelektrode,  
HA405-DXK-S8/120, METTLER-TOLEDO, Steinbach

Abbildung 74: Titrationsstand zur Titration von Schlackesuspensionen unter Ausschluß von  $\text{CO}_2$ .

Die Titration erfolgte unter Ausschluß von  $\text{CO}_2$  in einem Potentiometriemeßstand in  $\text{N}_2$ -Atmosphäre. Als Elektrode wurde eine Feststoffelektrode verwendet, die kein Glasdiaphragma benötigt und speziell für problematische Suspensionen geeignet ist. Damit wurde in den stark abrasiven Schlackesuspensionen auch bei längeren Titrationsen eine ausreichende pH-Stabilität möglich. Die  $\text{N}_2$ -Zuleitung war so beschaffen, daß  $\text{N}_2$  sowohl direkt in die Lösung eingeleitet, als auch über die Lösung geführt werden konnte. Zur Titration wurden genau 1.00 g Schlacke in 40 ml entmineralisiertem Wasser suspendiert und 15 min durch Einleiten von  $\text{N}_2$  entgast. Die  $\text{N}_2$ -Zuleitung wurde dann so umgestellt, daß  $\text{N}_2$  über die Lösung strich.

Titriert wurde mit einer Einstellzeit von 60 min mit 1 M HCl (MERCK) in 0.2 ml Schritten. Als Endpunkt wurde ein Zugabevolumen von 8 ml gewählt (40 h Titrationszeit). Zur Kalibration der Elektrode dienten Pufferlösungen mit den pH-Werten 12, 9, 7 und

<sup>204</sup> Die ICP-AES Messungen wurden von Herrn HILLER, ITC-WGT, Forschungszentrum Karlsruhe durchgeführt.



4 (MERCK). Die pH-Varianz wurde nach den Titrationen mit dem Puffer pH 4 überprüft und lag in der Regel unter 0.2 pH-Einheiten.

#### 3.1.6.5 Bestimmung des Puffervermögens durch Titration in einer Inertgasbox

Die Titration in einer Inertgasbox konnte nicht mit einem automatischen Titrationsstand durchgeführt werden. Deshalb wurden in 100 ml Erlenmeyerkolben Suspensionen von 1 g Schlacke in 40 ml Wasser angesetzt, die zusammen mit 1 M HCl und den notwendigen Geräten (Rührer, Pipetten etc.) in die Box geschleust wurden. Besonders problematisch ist das Einschleusen einer pH-Elektrode, da diese durch das notwendige Evakuieren leicht beschädigt werden kann. Über elektrische Anschlüsse konnte ein pH-Meter außerhalb der Box betrieben werden (durch elektrostatische Aufladung in der trockenen Atmosphäre der Box kommt es häufig zu Fehlern, wenn empfindliche Meßgeräte betrieben werden).

Die Säuredosierung und die pH-Messung wurden dann diskontinuierlich vorgenommen. Es wurde nach jeweils 24 h der pH-Wert der Suspension gemessen. Daraufhin wurden mit einer Eppendorf-Pipette jeweils 200  $\mu$ l 1 M HCl zu der Suspension dosiert und diese wieder 24 h mit Hilfe eines Magnetrührers gerührt. Durch dieses Verfahren wurde erreicht, daß eine Messung mit 24-stündiger Equilibrierzeit ohne die Gefahr eines CO<sub>2</sub>-Eintrages möglich war.

### 3.1.7 Summenparametrische Methoden der Kohlenstoffbestimmung

#### 3.1.7.1 Sauerstoff-Aufnahme Biologischer Sauerstoffbedarf (BSB)

Verwendetes Gerät: Sapromat<sup>®</sup> B12 mit Thermostatisier- und Datenaufnahmeggeräten  
VOITH, Heidenheim  
Magnet-Suspensionsrührer, DMT-GESELLSCHAFT FÜR FORSCHUNG  
UND PRÜFUNG MBH, Essen

Beim mikrobiellen Abbau von Kohlenstoffverbindungen wird der vorliegende Kohlenstoff an Luft von Bakterien zu CO<sub>2</sub> oxidiert. Das heißt, in einem geschlossenen System sinkt der Partialdruck von O<sub>2</sub>, während der Partialdruck von CO<sub>2</sub> annähernd im selben Maße steigt.

Wird das entstehende CO<sub>2</sub> an Natronkalk absorbiert, hat dies zur Folge, daß der Gesamtdruck

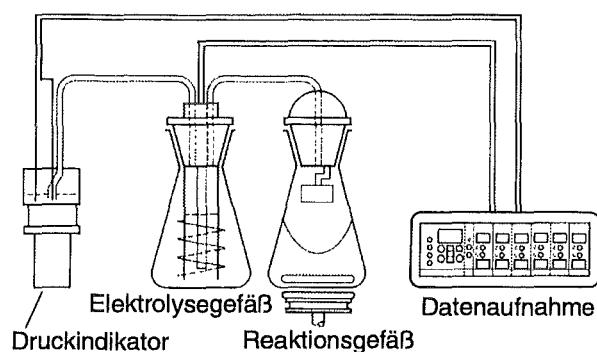


Abbildung 75: Skizze einer von 12 Einheiten zur Bestimmung des BSB. Im Reaktionsgefäß befindet sich Natronkalk zur CO<sub>2</sub>-Absorption.

im Reaktionsgefäß während des mikrobiellen Abbaus sinkt. Im verwendeten Sapromat<sup>®</sup> wird diese Druckabnahme zur Steuerung eines elektrolytischen Sauerstoffgenerators genutzt. Dadurch wird eine Druckabnahme in dem geschlossenen System automatisch durch neu erzeugten Sauerstoff ausgeglichen. Der Sauerstoffpartialdruck im System bleibt also immer konstant. Der durch die Elektrolyse verbrauchte Strom wird in mg BSB (=mg O/l) umgerechnet und angezeigt.

Eingesetzt wurden Schlackesuspensionen, die folgendermaßen zusammengesetzt waren<sup>205</sup>:

- 50 g Schlacke
- 25 ml Zehrwasser aus Kläranlagenablauf
- 0.4 ml Pufferlösung (pH je nach Versuch)
- 0.4 ml MgSO<sub>4</sub>-Lösung (0.1 M)
- 0.4 ml FeCl<sub>3</sub>-Lösung (0.001 M)
- 0.4 ml CaCl<sub>2</sub>-Lösung (0.25 M)
- Auffüllung mit deionisiertem Wasser auf 250 ml

Die hergestellte Suspension wurde 1 h bei 22 °C temperiert. Dann wurden die elektrischen Anschlüsse, die Sauerstoffzuleitung und der Druckindikator verbunden. Zur Durchmischung dienten spezielle Suspensionsrührer (DMT, Essen), da normale Rührfische die verwendeten Glasgefäße durchscheuern. Sobald das geschlossene System im Gleichgewicht ist (nach ca. 5 h), wird begonnen, den Sauerstoffbedarf zu registrieren.

Zur Kontrolle wurden Blindwerte mit Zehrwasser und Nährlösung angesetzt.

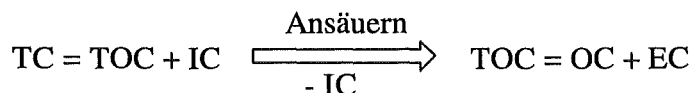
<sup>205</sup> a) H. Liebermann, Gutachten II zu Sapromat<sup>®</sup> A6 1965, München

b) F. Schinner, R. Öhlinger, E. Kandeler, R. Margesin in: „Bodenbiologische Arbeitsmethoden“ 1993, 2. Auflage, Springer-Verlag Berlin, 100 - 103

3.1.7.2 Total Carbon und Total Organic Carbon (TC und TOC)

Verwendetes Gerät: CS-Mat 5500, STRÖHLEIN, Kaarst

Die Bestimmung von Kohlenstoff und Schwefel in Feststoffproben erfolgt beim CS-Mat 5500 durch Pyrolyse und Oxidation bei 1200 °C des Feststoffes und IR-Detektion des dabei freiwerdenden CO<sub>2</sub> und SO<sub>2</sub>. Die Differenzierung von TC, TOC, IC (Inorganic Carbon) und EC (Elemental Carbon) wird durch Ansäuern der Proben erreicht. IC (Carbonate, Acetylide) und Sulfide werden ausgetrieben. Der Restkohlenstoff wird dann üblicherweise als TOC bezeichnet. Diese Bezeichnung ist irreführend, da der sogenannte TOC als Differenz von TC und IC (analog für die Schwefelbestimmung) berechnet wird. TOC besteht aus der Summe OC + EC.



Zur Analyse wurden 200 mg der Feststoffprobe in ein ausgeglühtes Keramikschißchen eingewogen und im Ofenrohr (Crusilit) des CS-Mat unter Sauerstoffatmosphäre (Reinheit 4.6) pyrolysiert. Zur Bestimmung des säureflüchtigen C bzw. S wurden die Proben im Keramikschißchen mit 200 µl halbkonzentrierter HCl vollständig benetzt. Die Proben wurden dann 2 h bei 105 °C im Trockenschrank getrocknet und unter gleichen Bedingungen wie die nicht angesäuerten Proben analysiert. Während der Trocknung kam es dabei durch Verspritzen von Flüssigkeit zu Substanzverlusten. Durch Übersichten mit wenig reinem Quarzsand konnte dies verhindert werden. Der IC wurde aus der Differenz TC - TOC errechnet.

Problematisch bei der Messung waren aggressive HCl-Dämpfe, die die Messung angesäuerter Proben erschwerten, da vor allem der empfindliche IR-Detektor leicht korrodierte. Durch Einsatz eines Gasfilters, der mit Messingspänen gefüllt war (H. HERB, ITC-WGT), konnten trotzdem angesäuerte Proben in größerem Umfang analysiert werden.

Eine Einpunktkalibration mit Stahl (0.456 Gew.-% C) bzw. Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (STRÖHLEIN) diente zur quantitativen Bestimmung.

3.1.7.3 Dissolved Organic Carbon (DOC)

Verwendetes Gerät: TOC 5000, SHIMADZU EUROPA, Duisburg

Der DOC ist eine weit verbreitete Größe zur Charakterisierung der Belastung von Gewässern mit organischen Verbindungen. Ähnlich wie bei der Bestimmung des TOC (vgl. oben) erfolgt die Bestimmung des DOC durch Ansäuern und Pyrolyse einer - hier flüssigen - Probe. Die Proben werden vor der Analyse bis pH 2 mit 2 M HCl angesäuert und 2 min mit synth. Luft gespült, um CO<sub>2</sub> auszutreiben. Eine Teilprobe wird dann im Gerät fein zerstäubt und an einem Palladium/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator bei typischerweise 650 °C oxidiert. Das entstehende CO<sub>2</sub> wird IR-spektroskopisch detektiert.

Quantifiziert wird über eine 4-5 Punkt/Dekade, externe Calibration mit jeweils frisch (max. 3 Tage alt) hergestellten Oxalsäure- bzw. Citronensäure-Maßlösungen.

Proben aus Schlackesuspensionen wurden vor der Analyse über einen 0.45 µm Spritzenvor-satzfilter von Schwebstoffen befreit, um Probleme bei der Probeninjektion zu vermeiden.

### 3.1.8 Analytische Verfahren für organische Komponenten

#### 3.1.8.1 Herstellung von Referenzmaterial

Zur Validierung einer analytischen Methode kann die Bestimmung von Wiederfindungsraten dienen. Dabei wird untersucht, ob die Zielanalyten aus einer Modellmatrix mit genau bekanntem Gehalt mit dieser Methode wiedergefunden werden. Das Hauptproblem besteht in der Herstellung einer den realen Verhältnissen ähnlichen Matrix. Im vorliegenden Fall wurde reale Schlacke bei 550 °C eine Woche ausgebrannt. Diese Matrix wurde für Wiederbestimmungsversuche mit 1 ml einer Lösung (ca. 0.1 mmol/l) der Zielanalyten dotiert. Am besten wurde dies durch langsames, tropfenweises Aufbringen der Lösung auf die Matrix mit einer Eppendorf-Pipette erreicht. Klumpen, die sich vor allem bei wässrigen Lösungen bildeten, wurden vorsichtig zermörsert und gut untergemischt.

Durch die Temperung werden organische Komponenten in der Schlacke restlos oxidiert. Bei 550 °C wird die Schlacke völlig getrocknet, während in frischer Schlacke (2 h bei 105 °C getrocknet) durchaus Restwassergehalte bis 1 % enthalten sind. Ferner wäre es denkbar, daß in größerem Ausmaß mineralogische Umwandlungen stattfinden, die die Eigenschaften der Schlacke verändern. Durch Pulver-Röntgendiffraktometrie, Differentialthermoanalyse und Thermogravimetrie wurde gezeigt, daß bei der Temperung zumindest keine signifikanten mineralogischen Prozesse ablaufen. Mit Hilfe der Pulver-Röntgendiffraktometrie konnte nur die Zersetzung von Portlandit beobachtet werden. Ansonsten waren keine Veränderungen feststellbar. In der Thermogravimetrie zeigte sich, daß frische Schlacke mit 0.6 Gew.-% einen etwas größeren Trocknungsverlust (bis 220 °C) aufweist als getemperte mit 0.4 Gew.-%. Die Restfeuchte in getemperter Schlacke rührt dabei wohl vor allem von adsorbiertem Wasser an der hygroskopischen Matrix, da die getemperte Schlacke vor der Messung ca. 6 Wochen gelagert wurde. Nicht nachgewiesen, aber auch nicht ausgeschlossen werden konnten Oxidationsprozesse an Metalloberflächen, die z.B. das Redoxpotential der Schlacke verändern könnten. Mit Hilfe der Differentialthermoanalyse war einzig die (reversible) Umwandlung von  $\alpha$ -Quarz („Tiefquarz“) in  $\beta$ -Quarz („Hochquarz“) zu beobachten.

Mit dieser Prozedur konnte reproduzierbar Referenzmaterial für Wiederfindungsversuche hergestellt werden, mit dessen Hilfe eine Bewertung der analytischen Verfahren möglich war. Die ermittelten Wiederfindungsraten unterliegen aber der üblichen Einschränkung für diese Vorgehensweise, da wirklich reale Matrices nicht herzustellen sind.

## 3.1.8.2 Gaschromatographie/Massenspektrometrie Kopplung (GC/MS)

Verwendete Geräte: Saturn 2000, Ion-Trap MS (ausgestattet mit der Möglichkeit zur Messung im EI- und CI- Modus), VARIAN, Darmstadt

HP MSD 5972, (Quadrupol MS mit EI), HEWLETT-PACKARD, Waldbronn

## 3.1.8.2.1 Bestimmung langkettiger Fettsäuren und Alkane mit HP 5972

Fettsäuremethylester wurden mit MTBE (Methyl-tert.-butylether), Alkane mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als Lösemittel analysiert. Da beide Stoffgruppen ähnliche physikalische Eigenschaften aufweisen, konnten sie durch ähnliche GC-Methoden getrennt und analysiert werden. Probleme bei der GC von langkettigen Fettsäuren und Alkanen entstehen vor allem durch die geringe Flüchtigkeit und Sorptionen im Injektor des GC<sup>206</sup>. Die gaschromatographischen Bedingungen wurden in Hinblick darauf optimiert:

Injektion: Autosampler HP 7673, 2  $\mu\text{l}$  Injektionsvolumen  
 Injektortemperatur: 280 °C für Fettsäuremethylester  
 300 °C für Alkane  
 Säulenvordruck: 16 PSI (112 kPa)  
 Trägergas: Helium 6.0  
 Säule: HP 5 Kapillarsäule; 50 m Länge; 0.25 mm Durchmesser; 0.25  $\mu\text{m}$  Filmdicke; Silanolfilm: 5 % Phenylether, 95 % Methyl ether  
 Transferline-Temperatur: 280 °C

## Temperaturprogramm:

Durch ein geeignetes Temperaturprogramm wurde eine bestmögliche Auftrennung bei gleichzeitiger Minimierung von Sorptionsverlusten erreicht.

Die verwendete stationäre Phase ist im Vergleich zu anderen Phasen unpolar. Eine Folge davon ist, daß der Trenneffekt zum Hauptteil auf eine Siedepunktstrennung der Substanzen zurückgeht. Durch den Anteil von 5 % Phenylgruppen an der Oberflächenveretherung der Silanolphase treten (chromatographisch bedeutsame) Wechselwirkungen vor allem mit aromatischen Gruppen auf.

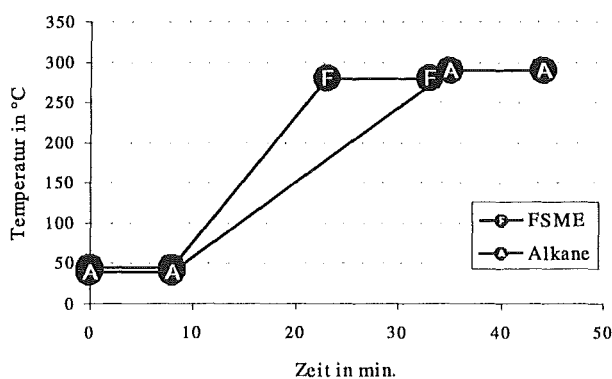


Abbildung 76: Temperaturprogramme für die Analysen von Fettsäuremethylestern (FSME) und Alkanen mit GC/MS HP 5972

<sup>206</sup> K. Grob Jr., G. Grob, K. Grob *J. Chromatography* **1978**, 156, 1 - 20

Calibriert wurde durch Zugabe von internen Standardsubstanzen. Relative Empfindlichkeiten (sog. "Faktoren"  $f$ ) sind durch Analyse von Mischstandards unterschiedlicher Konzentrationen zu ermitteln. Die Faktoren  $f$  können rechnerisch bestimmt werden.

$$f = \frac{Area_S \cdot M_S \cdot m_{IS}}{Area_{IS} \cdot M_{IS} \cdot m_S} \quad (\text{IS} = \text{interner Standard, S} = \text{Zielsubstanz})$$

Aus obiger Formel ergibt sich bei bekanntem  $f$  direkt die Masse  $m$  einer Zielsubstanz der Molmasse  $M$  und Integrationsfläche  $Area$ .

Für die Analyse von Alkanen wurde Durol (1,2,4,5-Tetramethylbenzol), für FSME Anissäuremethylester als interner Standard verwendet.

*Tabelle 54: Mischstandard und ermittelte interne Faktoren  $f$  für die Analyse von Alkanen. Reihenfolge zunehmender Elutionszeiten (Mittelwerte).*

Substanz	$f$
Ethylbenzol	0.81
p-Xylol	0.89
Ethyltoluol	1.01
Dekan	1.13
Butylbenzol	1.17
Undekan	1.23
<i>Durol</i>	1.00
Pentadekan	1.37
Hexadekan	1.66
Dodecylbenzol	1.35
Heneicosan	0.98
Docosan	0.81

*Tabelle 52: Mischstandard und ermittelte interne Faktoren  $f$  für die Analyse von Fettsäuremethylestern (FSME). Reihenfolge zunehmender Elutionszeiten (Mittelwerte).*

Substanz	$f$
Capronsäure-ME	0.48
Caprylsäure-ME	1.06
Caprinsäure-ME	1.59
<i>Anissäure-ME</i>	1.00
Laurinsäure-ME	2.07
Myristinsäure-ME	2.34
Palmitinsäure-ME	2.49
Stearinsäure-ME	2.48
Arachinsäure-ME	2.37
Behensäure-ME	2.34

Die Faktoren sind ein Produkt aus der unterschiedlichen, substanzspezifischen Empfindlichkeit des Detektors und unterschiedlich starker Sorptionen an Bauteilen des Gaschromatographen. Der Einfluß der Sorption muß durch regelmäßige Wartung und Reinigung von Injektor und Säule minimiert werden. Alle Messungen erfolgten unter exakt gleichen Bedingungen. Die Faktoren wurden täglich überprüft, um eventuelle Beeinträchtigungen des gaschromatographischen Teils des GC/MS zu erkennen.

Als massenselektiver Detektor diente ein HP MSD 5972. Da die Analyse der Schlackeproben Screening-Charakter hat, wurde im Scanmodus (simultane Erfassung eines großen Massenbereiches) gemessen. Der sogenannte SIM- (Selected Ion Monitoring) Modus dient zum Nachweis geringer Mengen genau bekannter Analyten durch die Aufzeichnung eines sehr engen Massenbereiches z.B. nur 1  $m/z$  (=Masse/Ladung).

Scanbereich: 35 - 500  $m/z$   
 Kalibration: "Autotune" mit Pentafluortributylamin (PFTBA)  
 Scanrate: 1  $s^{-1}$   
 Datenaufnahme/ -analyse: HP GC/MS Chemstation 2.01

Die Zielanalyten gelangen nach der Trennung in der GC-Säule über ein Interface gasförmig in den Ionisationsbereich des Massendetektors, wo sie mittels eines Elektronenstrahls ionisiert werden. Die entstandenen Ionen werden in einem herkömmlichen Quadrupolsystem nach ihrem  $m/z$ -Verhältnis getrennt und über einen Photomultiplier detektiert. Durch die übliche,

sehr hohe Ionisierungsenergie von 70 eV kommt es in der Regel nach der Ionisierung zu einer starken, meist charakteristischen Fragmentierung der Analyten. Durch Vergleich des erhaltenen Spektrums mit anderen 70 eV Spektren aus kommerziellen Datenbanken gelingt oft direkt die Identifizierung einer unbekannt Substanz. Als Kriterium für die Übereinstimmung von Ziel- und Suchspektrum wird von Datenbanksuchprogrammen eine Zahl (z. B. zwischen 1 und 1000) ermittelt. Ein unterer Grenzwert dieser Zahl (z. B. mind. 800) reicht aber, als Maß für die sichere Identifizierung, nicht aus. Es zeigte sich, daß alle Spektren manuell auf Übereinstimmung überprüft werden müssen.

Vor allem langkettige Alkane zeigen sehr ähnliche Fragmentierungsmuster (Abspaltung von  $\text{CH}_2$ -Einheiten), so daß eine eindeutige Identifizierung nur durch Vergleich der Retentionszeiten mit den Retentionszeiten von Standardsubstanzen gelingt.

Die erreichten Nachweisgrenzen für Alkane lagen bei ca. 10 nmol/l, für Fettsäuren bei ca. 100 nmol/l. Bei diesen Konzentrationen war aber aufgrund des beträchtlichen Hintergrundes und der erwähnten, nicht ganz eindeutigen Fragmentierungen in Realproben keine Identifizierung durch Vergleich der Massenspektren möglich.

### 3.1.8.2.2 Bestimmung kurzkettiger, polarer Carbonsäuren mit GC/MS Saturn 2000

Diese Substanzgruppe (z. B. Buttersäure, Milchsäure, Dicarbonsäuren von  $\text{C}_2$  bis  $\text{C}_{10}$ ) wurde nach der erforderlichen Derivatisierung ebenfalls in MTBE als Lösemittel injiziert.

Obwohl es gelingt, auch underivatisierte, polare Säuren gaschromatographisch zu trennen, erwies es sich im Spurenbereich (<10 mg/l) wegen der besonderen Probleme durch Sorptionen und Zersetzungen nicht als sinnvoll. Durch Derivatisierung konnten diese Schwierigkeiten größtenteils umgangen werden.

Optimale Trennung wurde bei folgenden Bedingungen erreicht:

Injektion:	Autosampler 8200, 2 $\mu\text{l}$ Injektionsvolumen
Injektortemperatur:	250 °C
Säulenvordruck:	16 PSI (112 kPa)
Trägergas:	Helium 6.0
Säule:	HP 1 Kapillarsäule; 60 m Länge; 0.25 mm Durchmesser, 0.25 $\mu\text{m}$ Filmdicke; Silanofilm: vollständig methyliert
Transferline-Temperatur:	250 °C

#### Temperaturprogramm:

Die Trennung der Carbonsäuremethylester erfolgte während einer langsamen Aufheizzeit zwischen 45 °C und 200 °C. Zur Reinigung der Säule wurde kurz bei 280 °C ausgeheizt.

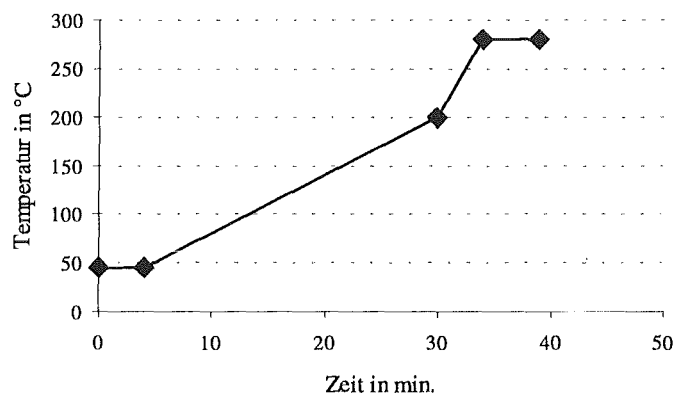


Abbildung 77: Temperaturprogramm zur Trennung von Methylestern polarer, kurzkettiger Carbonsäuren.

Die Trennung erfolgte über eine unpolare Säule. Das heißt, die zur Trennung ausgenutzte Eigenschaft ist der Siedepunkt der Analyten. Wirklich chromatographische Effekte sollten bei dieser Art der Säule nicht auftreten. Die hohe Trennleistung (ca. 200000 theoretische Böden) erlaubt die Auftrennung einer großen Zahl unterschiedlicher Komponenten. Die für die Trennung polarer Komponenten häufig verwendeten Polyether Säulen (z. B. Carbowax<sup>®</sup> oder Innowax<sup>®</sup>) zeigten eine deutlich geringere Trennleistung (z. B. für C<sub>4</sub>-Ketten-Dicarbonsäuren wie Weinsäure, Succinsäure, Methylsuccinsäure) und waren anfälliger gegen Verschmutzung. Für eine breit angelegte Analyse wasserlöslicher Schlackeeinhaltsstoffe erwies sich die unpolare Säule als geeigneter.

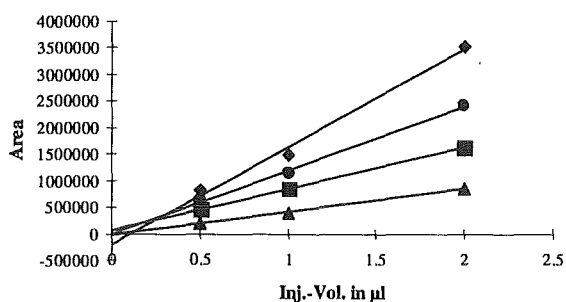


Abbildung 78: Injektionslinearität des Autosamplers 8200 für 4 verschiedene Carbonsäuremethylester. Eine möglichst gute Linearität von Signal/Volumen bei der Autoinjektion verschiedener Volumina garantiert reproduzierbare Injektionen.

Zur Calibrierung wurden statt internen Standards externe Standards verwendet, um Überschneidungen mit der großen Anzahl von Analyten zu vermeiden. Bei einer externen Calibrierung werden Standards unterschiedlicher Konzentration abwechselnd mit Realproben injiziert. Da hierbei auch die injizierte Probenmenge eine große Rolle spielt, muß diese Art der Calibrierung am besten mit einem Autosampler durchgeführt werden. Bei automatischer Injektion von Standards zwischen den Realproben ist eine genaue Calibrierung möglich.

Als massenselektiver Detektor diente hier der Ion-Trap-Detektor des Saturn 2000 (VARIAN). Die Ion-Trap-Technologie ermöglicht sehr niedrige Nachweisgrenzen (< 10 pg) bei einem Scan breiter Massebereiche. Mit folgenden Einstellungen wurden die Messungen durchgeführt:

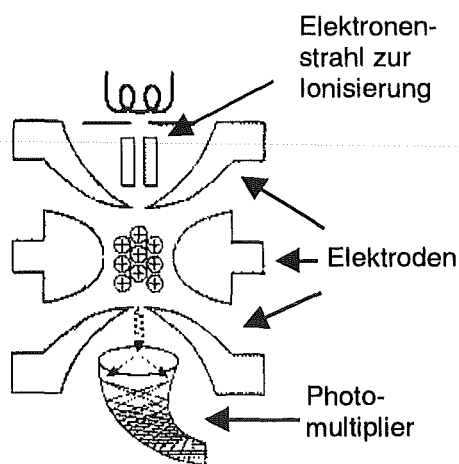
Scanbereich:	26 bis 400 m/z
Calibration:	manuelles Tuning mit Pentafluortributylamin (PFTBA)
Scanrate:	1 s <sup>-1</sup>
Background Masse:	25 m/z
Ionisationsmodus:	Elektronische (EI) und chemische (CI) Ionisation
Ionisations Kontrolle:	automatic
AGC-Target:	20000 counts
Max. Ionisierungszeit:	25000 µs

Die hier angegebenen Parameter stellen die wichtigsten Variablen bei der Ionendetektion dar. Weitere Parameter wurden so gewählt, daß die Ionenaufbereitung optimal an die gegebenen Verhältnisse angepaßt war.

Die massenselektive Detektion in einer Ion-Trap (Trap) unterscheidet sich wesentlich von der Ionentrennung in einem herkömmlichen Quadrupol-Gerät.

Während der Analyse ragt das Ende der Kapillarsäule in den freien Elektrodenzwischenraum der Trap. Dort werden die aus dem Ende der chromatographischen Säule austretenden Moleküle durch Elektronenbeschuß mit 70 eV Elektronen wie in Quadrupolgeräten ionisiert. Entsprechende Frequenzeinstellungen an den Elektroden sorgen dafür, daß alle dabei entstehenden Ionen eines frei wählbaren m/z-Bereiches in der Trap gespeichert werden. Ist die Trap genügend gefüllt (geregelt über AGC (Automatic Gain Control)), werden an den Ringelektroden Frequenzen gewählt, die zum selektiven Verlust eines Ions einer bestimmten m/z führen.





Diese Ionensorte "fällt" in den Photomultiplier und wird dort detektiert. Über die Korrelation von Photostrom und Ringelektrodenfrequenz ist die Zuordnung einer Masse (bzw.  $m/z$ ) zu einem bestimmten Strom und somit zu der Menge an gespeicherten Ionen möglich. Die Möglichkeit der Ionenanreicherung sorgt für die hohe Empfindlichkeit von Ion-Trap-Geräten, auch beim Scan großer  $m/z$ -Bereiche.

Während der Ionenspeicherung stehen weitere wichtige Möglichkeiten zur Ionenaufbereitung zur Verfügung, die im Folgenden kurz diskutiert werden.

Abbildung 79: Schematische Darstellung eines Ion-Trap-Detektors. Analyten werden durch einen Ionenstrahl ionisiert, in der Trap aufbereitet, konzentriert und im Photomultiplier masseselektiv detektiert.

### MS/MS:

Bei der MS/MS Technologie werden bis auf eine Ionensorte alle anderen Ionen aus der Trap ejiziert. Das verbleibende Ion wird durch Ion-Ion Stöße weiter fragmentiert, so daß wieder charakteristische Bruchstücke entstehen. Diese Bruchstücke können nun absolut hintergrundfrei detektiert und analysiert werden, wodurch extrem niedrige Nachweisgrenzen erreicht werden können ( $< 1$  pg). Für die vorliegende Problemstellung war aber die Nachweisgrenze herkömmlicher Detektion ausreichend, weshalb die MS/MS Technik nicht angewandt wurde und nur der Vollständigkeit halber erwähnt wird.

### Chemische Ionisation (CI):

Die chemische Ionisation, die mit dem Saturn 2000 möglich ist, ist besonders gut geeignet, leicht fragmentierende Moleküle wie z. B. Methylester kurzkettiger Carbonsäuren zu ionisieren.

Carbonsäuren und deren Ester neigen bei elektronischer Ionisierung stark zu Fragmentierungsreaktionen, da durch den hochenergetischen Beschuß mit 70 eV Elektronen Bindungen brechen und die Bildung kleiner Bruchstücke mit Molmassen  $< 50$  u begünstigt wird.<sup>207</sup> Diese Bruchstücke treten zwar bei identischer Elektronenenergie reproduzierbar auf und sind daher auch charakteristisch, aber im Massebereich  $< 50$  u können häufige Verunreinigungen wie  $\text{CO}_2$  und Argon das Bruchstückmuster stark verfälschen, so daß viele Säuren nicht eindeutig zu unterscheiden sind. Da Molekülionenpeaks meist nicht mehr zu detektieren sind, wird die Identifizierung unbekannter Substanzen stark erschwert.

Bei der chemischen Ionisation wird gleichzeitig mit den Analyten ein geeignetes Reaktandgas in hohem Überschuß in die Trap gebracht. Beim Beschuß mit hochenergetischen Elektronen wird (fast) ausschließlich das Reaktandgas ionisiert, was durch Protonenübertragung auf Reaktandgasmoleküle (z. B.  $\text{CH}_4$ ) zur Bildung von stark sauren Verbindungen (z. B.  $\text{CH}_5^+$ ) führt. Diese können nun ein Proton auf ein Analytmolekül übertragen.

Es werden so protonierte Molekülionenpeaks (Masse =  $M+1$ ) von leicht fragmentierenden Molekülen erhalten. Mit der Information über die Molmasse und den Bruchstücken durch EI und CI wird die Identifizierung unbekannter Substanzen in den meisten Fällen möglich.

<sup>207</sup> M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie* 1991, 4. Auflage, Stuttgart, Thieme New York, 222

Tabelle 53: Zusammenstellung der Protonenaffinitäten (PA) einiger relevanter Spezies<sup>208</sup>. Für eine effektive Protonenübertragung sollte eine Differenz in den PA von mindestens 25 kJ/mol gegeben sein. Bei sehr hohen Differenzen (>100 kJ/mol) kommt es wieder zu Fragmentierungen als Folge der Protonenübertragung.

Substanz	PA [kJ/mol]	Substanz	PA [kJ/mol]	Substanz	PA [kJ/mol]
CH <sub>4</sub>	546	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	795	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	824
CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	683	HCOOCH <sub>3</sub>	796	CH <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub>	829
H <sub>2</sub> O	723	CH <sub>3</sub> CN	798	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )-CHO	837
H-CHO	738	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )-CH <sub>3</sub>	799	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	838
HCN	742	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	800	NH <sub>3</sub>	857
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )-F	748	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CN	806	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )-NH <sub>2</sub>	884
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )-Cl	759	CH <sub>2</sub> =CHCH=CH <sub>2</sub>	807	CH <sub>3</sub> -NH <sub>2</sub>	895
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )-H	760	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>3</sub>	807	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub>	907
H-COOH	764	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )-NO	810	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH	922
CH <sub>3</sub> OH	773	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )-OH	820	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	938
CH <sub>3</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	773	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )-CN	821		
CH <sub>3</sub> CHO	790	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub>	823		

Durch die Wahl der richtigen Bedingungen (Art des Reagenzes, Geräteeinstellungen) kann die Häufigkeit der Protonenübertragung und die Art der Folgereaktionen beeinflusst werden. Die Haupteinflußgrößen sind dabei die Protonierungsstärke (ein Maß dafür sind Protonenaffinitäten (PA) des Reagenzions) und dessen Konzentration in der Ion-Trap.<sup>208</sup> Von einer effektiven Protonierung kann bei einer Differenz in der PA von mindestens 25 kJ/mol ausgegangen werden.<sup>209</sup> Ist die durch die Protonenübertragung gewonnene Energie zu hoch, führt dies zu einer starken Fragmentierung der Analytionen, wodurch der Hauptvorteil der CI wieder verloren ginge.

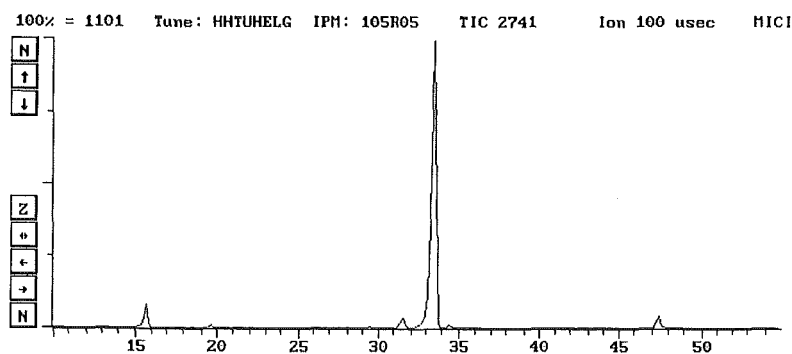


Abbildung 80: Die für die CI-Messung gewählten Einstellungen führten zu diesem charakteristischen Massenverhältnis des Reaktandgases Methanol. Der Hauptpeak ist der  $m/z = 33$  ( $\text{CH}_3\text{OH}_2^+$ ).

Die geeignete Konzentration des Reaktandgases in der Trap kann nur empirisch ermittelt werden. Zur Bestimmung von Carbonsäuren stellte sich Methanol als sehr geeignetes Reaktandgas heraus. Mit Methanol wurden die Einstellungen durch Versuche so bestimmt, daß hauptsächlich M+1 Peaks der Carbonsäuremethylester detektiert wurden.

Bei dem hier verwendeten Gerät ist es möglich, zwischen EI und CI Modus softwaregesteuert zu wechseln, so daß automatisch und direkt hintereinander Chromatogramme mit EI und CI Detektion aufgezeichnet werden konnten, wodurch die eindeutige Identifizierung unbekannter Carbonsäuremethylester möglich wurde.

<sup>208</sup> H. Merten, H. Richter, A. Landrock, *GIT Labor-Fachzeitschrift* 1996, 10, 1008 - 1017

<sup>209</sup> H. H. Büker, H. F. Grützmaker, *Intern. J. of Mass Spectr. and Ion Proc.* 1991, 109, 95 - 105

## 3.1.8.3 High Pressure Liquid Chromatographie (HPLC)

Verwendetes Gerät: HP 1090 Liquid Chromatograph, HEWLETT-PACKARD, Waldbronn

Flüssigchromatographische Verfahren haben gegenüber den gaschromatographischen Verfahren den Vorteil, daß wässrige Proben direkt untersucht werden können, ohne daß vorher ein Lösemittelwechsel und eine Derivatisierung nötig ist. Zur Trennung von polaren, organischen Anionen wurde die Ionenausschlußchromatographie verwendet.

Säule: HPX-87H, 300 mm x 7.8 mm, BIORAD, Hercules, Ca.

Injektion: 20 µl, Autosampler

Eluent: 0.01 N und 0.1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> isokratisch, 0.60 ml/min, 50 °C, 9800 kPa

Detektion: UV-Detektion mit PDA bei 210 nm

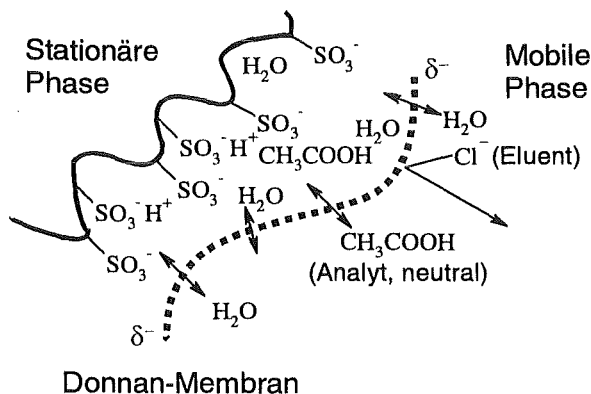


Abbildung 81: Schematische Darstellung der chromatographischen Vorgänge bei der Ionenausschlußchromatographie. Anionen werden nicht retardiert. Ungeladene (protonierte) Carbonsäuren können mit der stationären Phase wechselwirken und werden mit abnehmendem  $pK_s$ -Wert länger in der Säule verbleiben.

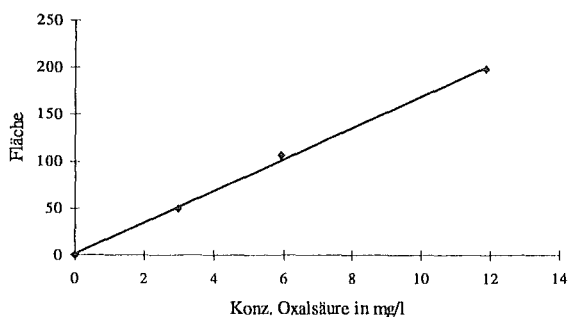


Abbildung 82: Externe Kalibrierung für Oxalsäure. Durch den relativ hohen Extinktionskoeffizienten von Oxalsäure im Bereich 210 - 220 nm kann eine Nachweisgrenze von ca. 1 mg/l erreicht werden.

Für die Ionenausschlußchromatographie von organischen Anionen werden stark saure Kationenaustauscher verwendet. Der zur Trennung ausgenutzte Parameter bei der Ionenausschlußchromatographie ist idealerweise allein der  $pK_s$ -Wert einer organischen Säure. Negativ geladene Teilchen wechselwirken aufgrund elektrostatischer Abstoßung an der sogenannten Donnan-Membran nicht mit der stationären Phase. Anionen, die beim pH-Wert des Eluenten (z. B. pH 2) praktisch nicht protoniert werden, eluieren daher in einem „Ausschlußpeak“ am Anfang des Chromatogramms und können prinzipiell nicht getrennt werden. Durch Variation des Eluent-pH ist es möglich, in geringem Umfang die Trennwirkung der stationären Phase zu variieren. Gut getrennt werden können organische Säuren mit  $pK_s$ -Werten  $> 2$ . Anorganische Anionen wie  $SO_4^{2-}$  oder  $Cl^-$  stören die Analyse nicht, da diese erst bei pH-Werten  $< 1$  protoniert werden und somit normalerweise im Ausschlußpeak bei niedrigen Retentionszeiten eluieren.

Zunächst wurde eine Methode zur Charakterisierung polarer, organischer Carbonsäuren entwickelt. Es wurde ein Mischstandard und verschiedene Einzelstandards hergestellt. Erste Hinweise zur Identifizierung und Zuordnung von Peaks wurden mit einem Programm zur Abschätzung von Retentionszeiten<sup>210</sup> gewonnen. Die Quantifizierung er-

<sup>210</sup> Fa. BIORAD, Hercules, Ca., Biovision 1996

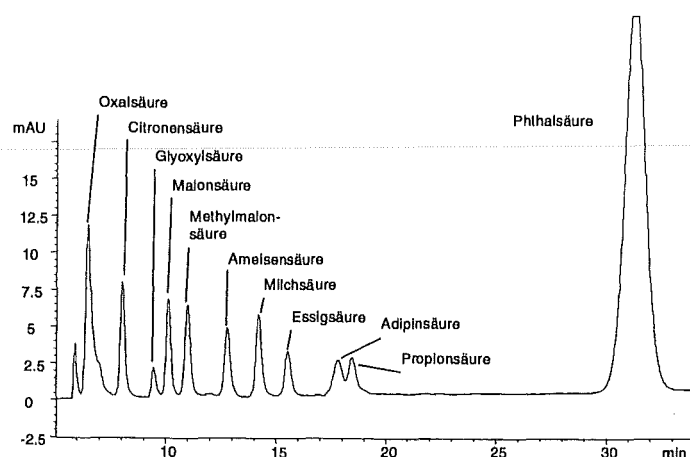


Abbildung 83: Ionenausschlußchromatogramm eines Mischstandards; Säule: HPX-87H; 30 °; pH 2.

Tabelle 54:  $pK_s$ -Werte untersuchter Carbonsäuren. Die Trennung durch Ionenausschlußchromatographie richtet sich idealerweise nur nach den  $pK_s$ -Werten.

Säure	$pK_s$ 1	$pK_s$ 2	$pK_s$ 3
Oxalsäure*2H <sub>2</sub> O	1.04	3.82	
Maleinsäure	1.75	5.83	
2-Ketoglutarinsäure, mononatriumsalz	1.85	4.44	
Pyruvinsäure	2.26		
Malonsäure	2.65	5.28	
Salicylsäure	2.81	13.4	
Weinsäure	2.82	3.95	
Zitronensäure	2.87	4.35	5.69
Tartronsäure	3	4	
Äpfelsäure	3.24	4.71	
Ameisensäure	3.55		
Glyoxylsäure	3.63		
Milchsäure	3.66		
Succinsäure	4	5.24	
Methylsuccinsäure	4	5.24	
Benzoessäure	4		
Glutarsäure	4.13	5.03	
Adipinsäure	4.26	5.03	
Heptandisäure	4.31	5.08	
Octandisäure	4.36	5.1	
Nonandisäure	4.39	5.12	
Phenyllessigsäure	4.5		
Essigsäure	4.56		
Buttersäure	4.63		
Valeriansäure	4.64		
Capronsäure	4.85		

folgte durch externe Calibrierung eines Mischstandards. Dieser Standard wurde unter variierenden Bedingungen (pH 2, pH 1, 30 und 25 °C Säulentemperatur) zur sicheren Identifikation getestet. Die Anreicherung über Gefriertrocknung wurde ebenfalls mittels des Mischstandards überprüft und erbrachte bei pH 11 gute Wiederfindungen für alle Säuren. Nachdem eine zuverlässige Methode entwickelt worden war, wurden Standards hergestellt,

die  $SO_4^{2-}$  und  $Cl^-$  in Konzentrationen von 2 g/l enthielten. Während sich durch das  $Cl^-$  keine Störungen ergaben,

konnte Oxalsäure bei pH 2 nicht vom Ausschlußpeak getrennt werden. Daher wurden Oxalsäure-Messungen mit pH 1 - Eluent durchgeführt, da die Trennung von Sulfat und Oxalat bei pH 1 aufgrund der verstärkten Protonierung von Oxalat gut ist.

Da die meisten Carboxylate eine sehr geringe UV-Absorption aufweisen, mußte bei 210 nm detektiert werden. Bei dieser Wellenlänge absorbieren jedoch beinahe alle organischen Moleküle. Die Trennleistung und Identifizierungsmöglichkeiten der HPLC sind daher beschränkt.

## 3.1.8.4 Ionenchromatographie (IC)

## 3.1.8.4.1 Versuche mit Ionenausschlußchromatographie

Verwendetes Gerät:	DX 500 Ion Chromatography System, DIONEX, Sunnyvale
Säule:	IonPac ICE-AS6, DIONEX, Sunnyvale
Suppressor:	AMMS-ICE II MicroMembrane Suppressor, DIONEX
	Regeneration mit 5mM Tetrabutylammoniumhydroxidlösung
Eluent:	Heptafluorbuttersäure 1.2 mmol/l und 0.4 mmol/l, jeweils isokratisch

Während in der HPLC mit UV-Detektion bis zu 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  als Eluent verwendet werden kann, kann bei einer Leitfähigkeitsdetektion max. bis ca. 2 mM Heptafluorbuttersäure eingesetzt werden. Dadurch werden die polaren Säuren nur unvollständig protoniert und die Trennung organischer Anionen bei Ionenausschlußchromatographie wird verschlechtert.

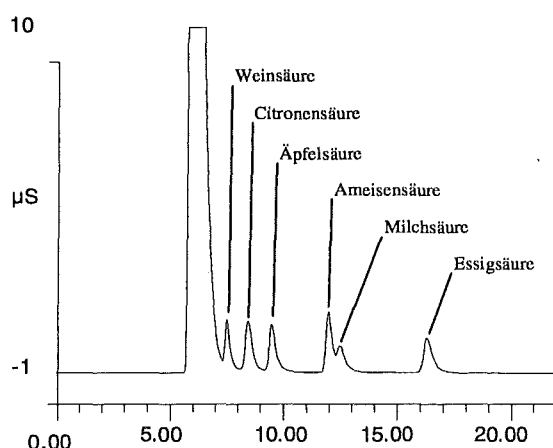


Abbildung 84: Ionenausschlußchromatogramm polarer, organischer Säuren und Zusatz von  $\text{Cl}^-$  und  $\text{SO}_4^{2-}$ . Durch den Ausschlußpeak wird die Detektion von Weinsäure gestört. Oxalsäure kann nicht nachgewiesen werden.

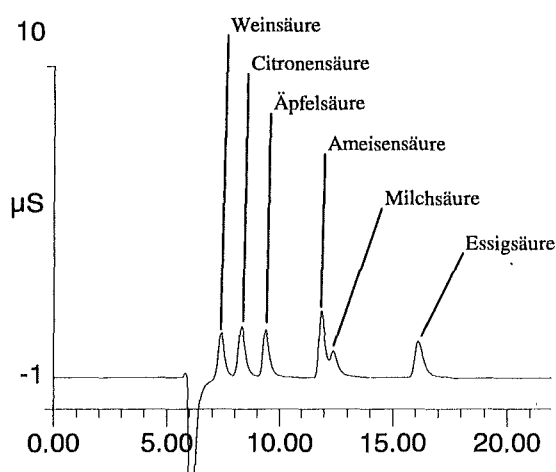


Abbildung 85: Ionenausschlußchromatogramm nach Abtrennung von  $\text{Cl}^-$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  durch OnGuard®-Kartuschen. Oxalsäure kann nicht detektiert werden.

Nachdem sich gezeigt hat, daß sich die Säuren nicht völlig von den anorganischen Ionen trennen lassen, wurden die Proben über DIONEX OnGuard® Kartuschen filtriert, um Chlorid und Sulfat abzutrennen (OnGuard® Ba: Sulfonsäuretaucher in Ba-Form, OnGuard® Ag: Kationentauscher in Ag-Form, OnGuard® H: Kationentauscher in H-Form).

Zu Beginn wurde eine Ba, eine Ag, eine H Kartusche verwendet. Damit wurden die Anionen reduziert, es verblieb aber ein deutlicher Ausschlußpeak. Bei Verwendung von 2 Ag Kartuschen ließen sich alle Ausschlußpeaks beseitigen. Probleme bereitete bei Verwendung von Kartuschen die Reproduzierbarkeit. Nach Auskunft von DIONEX adsorbieren vor allem Ag- und H- Kartuschen organische Ionen unreproduzierbar. Eine halbquantitative Bestimmung ist aber dennoch möglich. Oxalsäure konnte nicht von den anorganischen Anionen getrennt werden.

## 3.1.8.4.2 Versuche mit Ionenaustauschchromatographie

Verwendetes Gerät:	DX 500 Ion Chromatography System, DIONEX, Sunnyvale
Säule:	IonPac AS11, DIONEX, Sunnyvale
Suppressor:	SRS II AutoSuppression™, DIONEX, Sunnyvale
Eluent:	Methode <i>OrgPyru</i> : 0 - 22 min: 5 % 4 mMol NaOH + 95 % H <sub>2</sub> O; bis 26 min 35 % 100 mM NaOH + 65 % H <sub>2</sub> O. Methode <i>OrgCit</i> : 0 - 33 min: 5 % 100 mM NaOH + 95 % H <sub>2</sub> O; bis 34 min: 35 % 100 mM NaOH + 65 % H <sub>2</sub> O.

Die Säule IonPac AS11 zeichnet sich durch hohe Trennleistung aus. Durch Gradientenmethoden kann die Trennung organischer Säuren genau auf das vorliegende Problem angepaßt werden. Die Suppressoren für NaOH-Eluenten ermöglichen sehr niedrige Nachweisgrenzen. Problematisch ist bei der Ionenaustauschchromatographie, daß es durch Koelution anorganischer Anionen eher zu Störungen kommen kann, als bei der Ionenausschlußchromatographie. Durch Wahl geeigneter Eluentkonzentrationen kann dieses Problem minimiert werden.

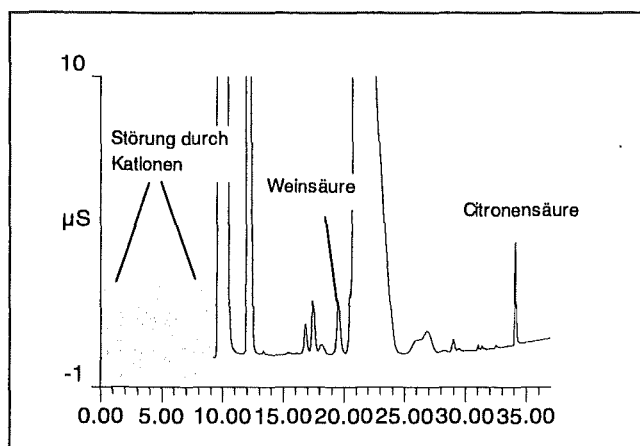


Abbildung 86: Chromatogramm einer dotierten Realprobe mit deutlichen Störungen im vorderen Bereich (Acetat, Lactat, Formiat) durch Kationen. Weinsäure und Citronensäure werden gut detektiert (RT in min).

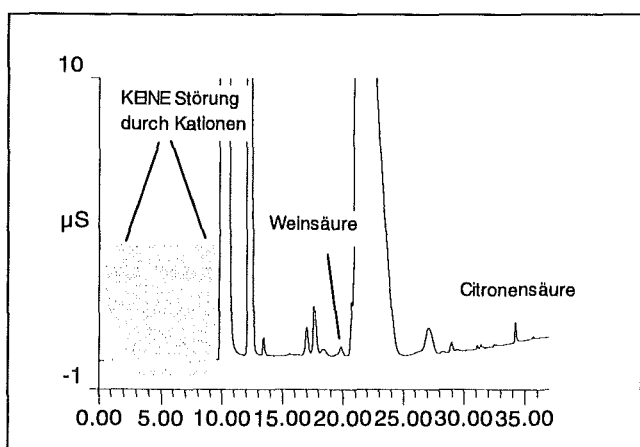


Abbildung 87: Chromatogramm einer dotierten Realprobe nach OnGuard® H<sup>+</sup>-Kartusche. Im vorderen Bereich könne Lactat, Acetat und Formiat gut detektiert werden. Weinsäure und Citronensäure wurden aber stark sorbiert (RT in min).

Anionen eher zu Störungen kommen kann, als bei der Ionenausschlußchromatographie. Durch Wahl geeigneter Eluentkonzentrationen kann dieses Problem minimiert werden.

Bei Realproben ergab sich hier - wie auch bei der Ionenausschlußchromatographie - das Problem, daß Störungen durch Kationen (vermutlich Ca<sup>2+</sup>) auftraten, die durch die Verwendung von OnGuard® H<sup>+</sup>-Kartuschen beseitigt werden konnten. Wie oben erwähnt traten dadurch aber zum Teil erhebliche Verluste anderer Säuren auf. Die Verwendung von Ag bzw. Ba Kartuschen war nach Optimierung des Eluentgradienten nicht nötig.

Als Konsequenz aus diesen Befunden wurde jede Probe mit und ohne vorherige Filtration über Kartuschen analysiert. Es konnten zwei verschiedene Gradientenprogramme für die Trennung der Säuren im vorderen RT-Bereich (Acetat, Lactat, Pyruvat, Formiat) und im späteren RT Bereich (Succinat, Tartrat, Maleat, Oxalat, Citrat) entwickelt werden, wodurch die Trennung weiter verbessert wurde. Dadurch konnten alle relevanten Säuren mit einer befriedigenden Genauigkeit getrennt und detektiert werden.

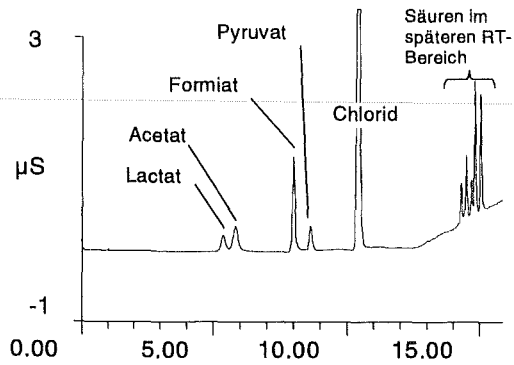


Abbildung 88: IC-Chromatogramm der früh eluierenden Säuren mit Eluentprogramm OrgPyru nach Filtration über  $\text{H}^+$ -Kartusche (RT in min).

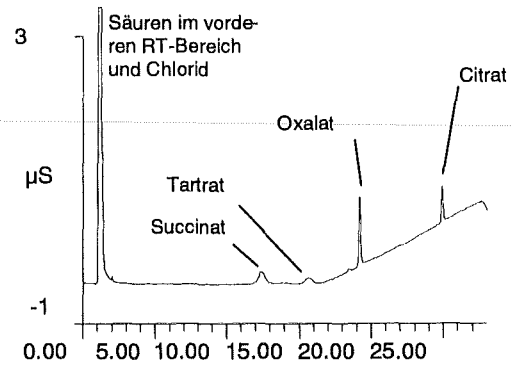


Abbildung 89: IC-Chromatogramm der spät eluierenden Säuren mit Eluentprogramm OrgCit (RT in min).

Mit der entwickelten Methode ist der Nachweis der mit GC/MS oder HPLC schwer zugänglichen Komponenten Acetat, Formiat, Oxalat, Citrat und Tartrat in Schlackeeluaten möglich. Der Acetatnachweis wird durch Lactat gestört, das bei hohem Acetatüberschuß nicht mehr eindeutig von Acetat zu trennen ist.

### 3.1.9 Festphasenextraktion mit polymeren Festphasen

Die Festphasenextraktion (SPE, engl. Solid-Phase-Extraction) wurde verwendet, um polare Carbonsäuren aus wässriger Lösung zu isolieren und in etherische Lösung zu überführen. Alternative Methoden zur Festphasenextraktion sind z. B. die Lösemittelextraktion oder die in letzter Zeit an Bedeutung gewinnende „Solid-Phase-Micro-Extraction“ (SPME). Die Festphasenextraktion hat den Vorteil, daß bei deutlich geringerem Lösemittelverbrauch höhere Selektivität und reproduzierbarere Bedingungen möglich sind als bei der Lösemittelextraktion. Die SPME ist speziell für polare Komponenten in wässrigen Lösungen ungeeignet.

Bei der Festphasenextraktion kurzkettiger Carbonsäuren in stark salinen, wässrigen Lösungen stellen sich grundsätzlich die selben Probleme wie bei HPLC und IC. Mit einem sogenannten „Developers Kit“ der Firma BAKER wurden verschiedenen Phasen und Verfahren getestet. Als bestes Verfahren wurde die Reversed-Phase-Chromatography“ (RPC) an polymerbasiertem Festphasenmaterial gewählt. Durch Ansäuern wässriger Schlackeextrakte werden die darin enthaltenen Carboxylate in die (relativ unpolaren) Carbonsäuren überführt. An unpolaren Festphasen können sie dadurch von den nicht protonierten, anorganischen Anionen in wässriger Lösung getrennt werden. Polymere Festphasen mußten verwendet werden, da etwa C<sub>18</sub>-Phasen auf Silica-Basis bei pH-Werten unter 2 hydrolysieren. Die Polymere (Styrol-Divinylbenzol-Copolymer) sind auch bei pH-Werten < 1 stabil.

Verwendete Geräte:

Extraktionskammer SPE-12, PTFE-Hähne und Adapter, BAKER, Gross-Gerau, Spitzbodengläser, BENDER & HOHBEIN, Bruchsal

Verwendetes SPE-Material:

Glassäulen und PTFE-Fritten, MERCK, Darmstadt  
SDB-1 von J.T. BAKER, Gross-Gerau in fertigen Säulen  
bzw. HR-P von MACHEREY & NAGEL, Düren

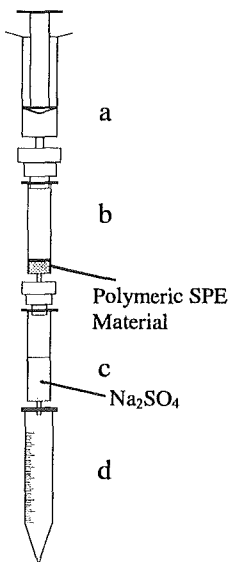


Abbildung 90: Anordnung zur Festphasenextraktion. a: Kunststoffspritze, b: SPE-Säule, c: Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Trockensäule, d: Spitzbodenglas.

Die Säulen werden mit 3 x 1 ml Methanol und anschließend 3 x 1 ml Wasser (pH 1, NaCl-gesättigt, langsam aufgeben) konditioniert. Die Konditionierung ist notwendig, um zum einen Verunreinigungen auszuwaschen und zum anderen, um die Benetzung der stark hydrophoben Oberfläche mit Wasser zu ermöglichen. Die Festphasen dürfen während der Konditionierung nicht trockenlaufen, da dadurch die Benetzung gestört wird. Es werden dann 5 ml Probe (pH 1, NaCl gesättigt) aufgegeben und mit ca. 1 ml/min durch die Festphasen gedrückt. Nach der Probenaufgabe werden die SPE-Säulen bei 1000 u/min 10 min lang zentrifugiert, um überschüssiges Wasser zu entfernen. Nach der Zentrifugation werden die Säulen 1/2 min im N<sub>2</sub>-Strom nachgetrocknet. Das Volumen der aufgegebenen Probe ist im Bereich 3 - 8 ml unkritisch. Bei weniger als 3 ml ergeben sich Probleme durch nur teilweise Benetzung der Festphasen. Ab 10 ml Probenvolumen treten Selbstelutionseffekte auf.

Zur Elution wird eine Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Säule an die Festphasensäule gekoppelt, um das Eluat nachzutrocknen. (Abbildung 90) Die Elution erfolgt mit 4 mal 1 ml MTBE. Bei der Elution ist darauf zu achten, daß die Festphase vollständig mit MTBE benetzt wird. Die Trocknung wird verbessert, wenn die Elution nach den ersten, besonders wasserhaltigen Tropfen unterbrochen wird, damit die Verweilzeit im Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erhöht wird. Die Eluate werden in vorcali-



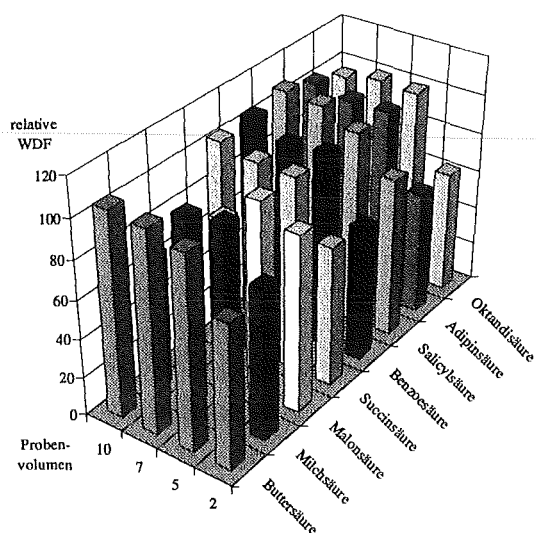


Abbildung 91: Abhängigkeit der Wiederfindung (in %) bei der SPE vom aufgetragenem Probevolumen (in ml). Besonders bei den polaren Säuren treten bei großen Probevolumina Selbstelutionen auf.

brierten (unumgänglich, wenn nicht mit internen Standards gearbeitet wird) 5 ml Spitzbodengläschen gesammelt und im Stickstoffstrom direkt in der SPE-Kammer auf ca. 1 ml eingengt und derivatisiert. Sowohl die Probenaufgabe, als auch die Elution werden durch Druck mittels einer aufgesetzten Kunststoffspritze geregelt. Es wird kein Vakuum an die Festphasenextraktionskammer angelegt.

### 3.1.10 Extraktion von Schlacke

Zur chromatographischen Analyse von Schlackeinhaltsstoffen müssen diese in der Regel zunächst in eine flüssige Phase überführt werden. Dies geschieht klassisch durch Extraktion.

Es wurden speziell zwei Verfahren angewandt, um Schlacke zu extrahieren. Eine genauere Untersuchung der Extraktion wurde im Rahmen einer Diplomarbeit von W. FERSTL durchgeführt.<sup>211</sup>

Den beschriebenen Verfahren ist gemein, daß das Extraktionsgut in Glasfaserhülsen extrahiert wird. Wie sich zeigte, müssen diese durch Ausglühen bei 550 °C 2 Tage, vorbehandelt werden, um Spuren von organischen Verunreinigungen zu entfernen.

#### 3.1.10.1 Soxhlet-Extraktion

Die Soxhletextraktion ist das wohl am weitesten verbreitete und bekannteste Extraktionsverfahren. Es dient auch heute noch als Standardverfahren, um moderne, alternative Extraktionsmethoden wie ASE (Accelerated Solvent Extraction) oder SFE (Supercritical Fluid Extraction) zu beurteilen.<sup>212</sup>

Der Hauptvorteil dieses Verfahrens liegt in der Teilautomatisierung und relativ guten Reproduzierbarkeit, da die einzige Variable (bei gegebenem Lösemittel) die Extraktionszeit und damit die Anzahl der Extraktionszyklen ist. Nachteile entstehen aus der langen Extraktionszeit (geringer Probendurchsatz), dem hohem Lösemittelverbrauch, der hohen thermischer Belastung der extrahierten Komponenten, wenn mit sog. Heizpilzen gearbeitet wird und Verlust leichtflüchtiger Substanzen durch das häufige Verdampfen und Kondensieren im nie völlig dichten Kreislauf.

Noch gravierender für die Extraktionsleistung ist der Umstand, daß das Extraktionsgut nicht durchmischt wird und daß es sich praktisch um eine Kaltelution handelt.

Für die Extraktion von polaren, organischen Carbonsäuren von Schlacke wurden folgende Einstellungen nach einer Optimierungsuntersuchung gewählt:

Verwendetes Gerät:	Herkömmliche Soxhlet-Apparatur, 300 ml mit Heizpilz und Glasfaserextraktionshülsen 603, G, SCHLEICHER & SCHÜLL, Dassel
Einwaage:	50 g gemahlene Schlacke
Extraktionsmittel:	150 ml Wasser (millipore)
Extraktionsdauer:	14 h (ca. 30 Zyklen)

#### 3.1.10.2 Soxtec™-Extraktion

Eine Weiterentwicklung der Soxhletextraktion ist die sogenannte Heißextraktion, die von der Firma FOSS, Rodgau (ehemals PERSTORP), zu einer halbautomatischen Einheit entwickelt wurde und unter dem Namen Soxtec™ vertrieben wird. Nach ersten Versuchen mit einer selbstgebauten Anlage, wurde beschlossen, zwei Soxtec™ Doppelsextraktoren zu verwenden. Es konnten also insgesamt vier Extraktionen parallel durchgeführt werden. Diese Extraktoren bestehen aus einem Ölbad, einem Extraktionsbecher und einer Kondensationseinheit (vgl. Abbildung 92)

<sup>211</sup> W. Ferstl *Diplomarbeit an der Universität Regensburg 1997*

<sup>212</sup> E. Conte, R. Milani, G. Morali, F. Abballe *J. Chromatography A 1997, 765, 121 - 125*

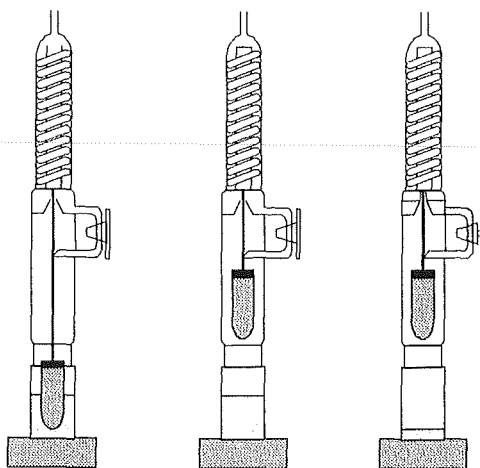


Abbildung 92: Übersicht über die 3 Phasen der Soxtec™-Extraktion. 1. Auskochen des Extraktionsgutes, 2. Rückwaschen des Gutes. 3. Einengen des Lösemittels.

Glasfaserhülsen, in denen sich das Extraktionsgut befindet, werden mit einem ferromagnetischen Ring an der Hebevorrichtung der Apparatur befestigt. Diese Hülsen können dann zunächst in das siedende Lösemittel eingetaucht und intensiv extrahiert (ausgekocht) werden. Nach der Auskochphase wird das Extraktionsgut aus dem Lösemittel gehoben und mit kondensiertem, reinen Lösemittel nachgewaschen. Der Wechsel von Auskoch- zu Nachwaschzeit kann ohne Öffnung der Apparatur durchgeführt werden. Da die verwendeten Glasfaserhülsen vor allem nach dem Ausglühen brüchig waren, wurden sie mit einem biegsamen Alublech und etwas Draht zusätzlich fixiert. Probleme entstehen vor allem durch mangelhafte Dichtigkeit der Apparatur, die besonders bei leichtflüchtigen Extraktionsmitteln zum Verlust des Lösemittels und damit zu unreproduzierbaren Bedingungen führt. Durch Dichtringe und Teflondichtungen

können die kritischen Stellen am Übergang von Extraktionsbecher zur Kondensationseinheit jedoch hinreichend abgedichtet werden.

Bei Bedarf kann nach der Extraktion direkt in der Apparatur eingezogen werden. Dadurch werden sehr kurze Extraktionszeiten (typischerweise 1/10 der Zeit, die mit Soxhlet nötig ist) mit hohen Ausbeuten erreicht, die gut reproduziert werden können. Die verbesserte Leistung des Soxtec™-Verfahrens wird bedingt durch die höhere Temperatur des Lösemittels und die gute Durchmischung des Extraktionsgutes vor allem während Auskochphase der Extraktion.

Die Soxtec™-Extraktion wurde wegen der beschriebenen Vorteile für alle Extraktionsprobleme bevorzugt angewandt.

Die Optimierungsvariablen der Extraktion waren in erster Linie die Zeit des Auskochens und des Nachwaschens. Ebenfalls angepaßt werden konnte die Ölbadtemperatur, mit der die Anlage beheizt wurde. Wegen des schlechten Wärmeübergangs von den Heizplatten auf die Aluminiumbecher, in denen sich das Lösemittel befindet, wird vom Hersteller eine Temperatur ca. 50 °C über dem Siedepunkt des Lösemittels empfohlen.

Verwendete Geräte: 2 Soxtec™ HT2 1045 Einheiten und „Service Unit“ 1046 (Heizeinheit) mit Aluminium Bechern, Dichtung Butylgummi., FOSS (ehem. PERSTORP), Rodgau.

Nach Optimierung wurden mit folgenden Einstellungen die besten Ergebnisse bei der Extraktion der jeweiligen Substanzgruppen erzielt:

**Einstellungen für die Extraktion polarer Carbonsäuren:**

Einwaage: 30 g Extraktionsgut in Glasfaserhüllen 603 G, SCHLEICHER & SCHÜLL, Dassel.  
Lösemittel: 70 ml Wasser (millipore)  
Extraktionsdauer: 30 min Kochzeit, 2 h Nachwaschzeit  
Ölbadtemperatur: 185 °C

**Einstellungen für die Extraktion langkettiger Fettsäuren:**

Einwaage: 30 g Extraktionsgut und 5 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (zur Trocknung) in Glasfaserhüllen 603 G, SCHLEICHER & SCHÜLL, Dassel.  
Lösemittel: 70 ml Methanol (suprasolv®), MERCK, Darmstadt  
Extraktionsdauer: 30 min Kochzeit, 4 h Nachwaschzeit  
Ölbadtemperatur: 125 °C

**Einstellungen für die Extraktion von Alkanen:**

Einwaage: 30 g Extraktionsgut in Glasfaserhüllen 603 G, SCHLEICHER & SCHÜLL, Dassel.  
Lösemittel: 70 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>  
Extraktionsdauer: 15 min Kochzeit, 1 h Nachwaschzeit  
Ölbadtemperatur: 85 °C

Zur Verbesserung der Dichtheit bei den CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Extraktionen wurden alle Spül- und Luftleitungen an der Apparatur abgeklemmt. Ebenso wurden Hähne und Steckverbindungen mit Teflonband zusätzlich abgedichtet. Als Dichtung hat sich für diese Extraktionen auch Butylgummi bewährt, da die zunächst verwendeten Teflondichtungen nicht dicht genug waren.

### 3.1.11 Derivatisierung organischer Säuren und Ketone

Derivatisiert wurden Carbonsäuren und Ketogruppen. Für eine genaue Diskussion der Derivatisierungsuntersuchungen wird auf die entsprechenden Kapitel verwiesen. Im Folgenden werden experimentell wichtige Details zur Derivatisierung für polare Carbonsäuren und mitelpolare Fettsäuren zusammengefaßt. Diese wurden in den Kapiteln zur Derivatisierung nicht gesondert erwähnt.

#### 3.1.11.1 Derivatisierung mit Diazomethan

##### 3.1.11.1.1 Darstellung von Diazomethan

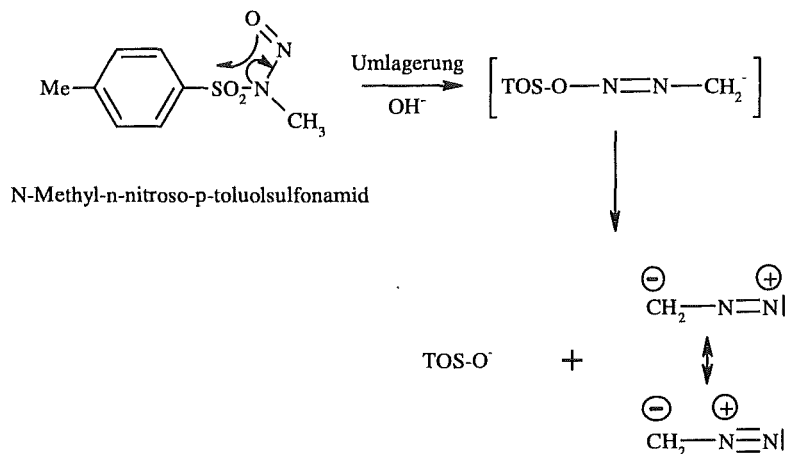


Abbildung 93: Darstellung von Diazomethan aus N-Methyl-n-nitroso-p-toluolsulfonamid durch Base. Die Methylierung von Carbonsäuregruppen erfolgt leicht nach der Protonierung des Diazomethans.

Mit Diazomethan wurden polare Carbonsäuren und Fettsäuren methyliert. Die Herstellung erfolgte aus N-Methyl-n-nitroso-p-toluolsulfonamid (Diazald<sup>TM</sup>, ALDRICH, Steinheim).<sup>213</sup> Diazomethan ist nicht haltbar und relativ problematisch in der Handhabung. Es muß daher jeweils frisch synthetisiert werden.

Verwendete Geräte:	Herkömmliche Glasdestillationsapparatur (100 ml Kolben) mit Vigreuxkolonne (20 cm) und Claisenbrücke
Ansatz:	3 g Diazald (ALDRICH, Steinheim) in 20 ml Diethylether 20 ml Diethylether werden in der Vorlage vorgelegt KOH-Lösung mit 30 g KOH, 50 ml H <sub>2</sub> O und gleiches Volumen Methanol
Aufbau:	Magnetrührer, Destille, Vorlage in Trockeneis gekühlt, 2 Waschflaschen (Aceton, dann Eisessig) am Ausgang der Destille.

3 g Diazald werden in 20 ml Diethylether im Sumpf der Destille durch Rühren suspendiert und langsam mit der KOH-Lösung versetzt, bis die Reaktion in Gang kommt (sichtbar durch Blasenbildung). Es sollte nur soviel KOH zugesetzt werden, wie nötig ist, um die Reaktion in Gang zu halten. Im Kühler kondensiert während der Reaktion eine gelb gefärbte Flüssigkeit, die in die gekühlte Vorlage tropft. Die Reaktion ist zu Ende, wenn der Sumpf der Destille annähernd entfärbt ist. Bricht die Reaktion ab, kann vorsichtig mit warmem Wasser (max. 40

<sup>213</sup> K. Nick, H. F. Schöller, *GIT Fachz. Lab.* **1993**, 5, 393 - 397

°C) erwärmt werden. Die etherische Diazomethanlösung hat eine Aktivität von ca. 0.1 mol/l und ist bei Lagerung in Trockeneis ca. 2 Wochen haltbar. Zur Bestimmung der Aktivität kann Diazomethan mit Benzoesäure titriert werden.

Die Darstellung darf nur in sehr gut gelüfteten Abzügen bei geschlossener Schutzscheibe und unter Einhaltung der Sicherheitsvorschriften durchgeführt werden. Diazomethan ist giftig, cancerogen und neigt vor allem in gasförmigem Zustand zur spontanen Zersetzung.

Zur Derivatisierung wurde die Diazomethanlösung mit einer Eppendorf-Pipette entnommen und zur Reagenzlösung gegeben.

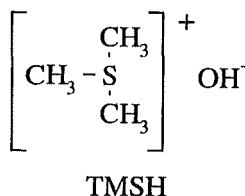
### 3.1.11.1.2 Durchführung der Derivatisierung

Verwendete Geräte: Spitzbodengläser mit Glasstopfen (BENDER & HOHBEIN, Bruchsal), Variable Pipette mit Kunststoffspitze

Derivatisierungsreagenz: Diazomethanlösung (Herstellung vgl. oben)

Die Derivatisierungen werden in Glas-Spitzbodengläsern mit MTBE als polar aprotischem Lösemittel durchgeführt. Zu ca. 1 ml Analytlösung wird im Regelfall bei Trockeneistemperatur 400 µl Diazomethanlösung (ca. 0.1 M) mit einer Pipette gegeben. Die Spitzbodengläser werden sofort mit Glasstopfen verschlossen und im Kühlschrank für 2 h bei +4 °C gelagert. Nach der Zugabe des Diazomethans muß die Lösung gelb gefärbt bleiben. Sollte sich die Lösung schnell entfärben, muß die Probe verworfen werden. Bei sehr langsamer Entfärbung können nochmals 100 - 200 µl Diazomethanlösung zugegeben werden. Nach 2 h werden die Proben durch Abblasen im Stickstoffstrom nach Bedarf eingengt. Durch das Abblasen wird überschüssiges Diazomethan entfernt (erkennbar an der schnellen Entfärbung). Die klaren Lösungen können in einen GC injiziert werden.

### 3.1.11.2 Derivatisierung mit Trimethyl-sulfonium-hydroxid (TMSH)



Alternativ zur Methylierung mit Diazomethan wurde die Methylierung mit TMSH untersucht. Mit TMSH können Carbonsäuren und Phenole methyliert werden. Der Vorteil von TMSH ist, daß es einfacher zu handhaben ist als Diazomethan und nicht aus der Reagenzlösung entfernt werden muß, da überschüssiges Derivatisierungsreagenz im Injektor des GC zu nicht störenden Produkten pyrolysiert.

Abbildung 94: TMSH in ionischer Darstellung

Verwendete Geräte: Spitzbodengläser mit Glasstopfen BENDER & HOHBEIN, Bruchsal, Variable Pipette mit Kunststoffspitze

Derivatisierungsreagenz: Methanolische Lösung (0.2 M) von TMSH, WGA, Düsseldorf

Zu 1 ml der MTBE-Analytlösung werden typischerweise 200 µl des Derivatisierungsreagenzes mit einer Pipette dosiert. Falls nötig, wird die Lösung auf genau 1 ml eingestellt und in verschließbare Autosamplervials gefüllt. Diese werden verschlossen und 5 min in ein 50 °C heißes Wasserbad gestellt. Nach 5 min werden die Vials abgekühlt und direkt für die Injektion verwendet.

## 3.1.11.3 Derivatisierung mit N-methyl-N-trimethylsilyl-trifluoracetamid (MSTFA)

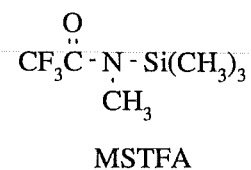


Abbildung 95: Das Derivatisierungsreagenz MSTFA

MSTFA ist ein sehr reaktives Reagenz zur Trimethylsilylierung von Alkoholen, Phenolen und Carbonsäuren. MSTFA ist gut zu handhaben und hat gegenüber anderen Silylierungsmitteln den Vorteil, daß es bei der Hydrolyse nicht verunreinigendes  $\text{SiO}_2$  bildet, sondern zur Bildung von leichtflüchtigen Siliziumverbindungen führt. Für die Gaschromatographie ist es daher prinzipiell gut geeignet. Es hat sich aber dennoch als sinnvoll erwiesen, überschüssiges Reagenz durch Abblasen mit  $\text{N}_2$  zu vertreiben, um die Säulen zu schonen.

Verwendete Geräte: vgl. TMSH  
 Derivatisierungsreagenz: MSTFA (0.2 M) in Methanol, WGA, Düsseldorf

Beste Ergebnisse wurden erzielt bei Verwendung von 1 ml MTBE-Analytlösung, 300  $\mu\text{l}$  Derivatisierungsreagenz und kurzzeitiger Erwärmung (1 min) auf 50 °C. Nach dem Abkühlen wird überschüssiges Reagenz mit  $\text{N}_2$  verblasen. Die Lösung wird, wenn nötig, auf ein genaues Volumen reduziert und injiziert.

3.1.11.4 Derivatisierung mit MeOH/ $\text{H}_2\text{SO}_4$ 

Die Veresterung von Carbonsäuren mit einer Mischung aus MeOH und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hat den Vorteil, daß keine speziellen Derivatisierungsreagenzien hergestellt werden müssen. Die Methode ist sehr robust, eignet sich aber aufgrund der nötigen Extraktionen nur für relativ unpolare Carbonsäuren. Ein wesentlicher Unterschied zu den anderen Derivatisierungsmethoden ist der Umstand, daß die Analyten in methanolischer Lösung vorliegen müssen.

Verwendete Geräte: 25 ml Spitzkölbchen mit dazu passenden Rückflußkühlern und Wasserbad  
 Derivatisierungsreagenz: nur  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , MERCK, Darmstadt, da methanolische Analytlösungen verwendet werden

4 ml der Analytlösung werden in einem 25 ml Spitzbodenkolben mit 200 - 400  $\mu\text{l}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  konz. versetzt und bei ca. 60 °C Wasserbadtemperatur 1 h erhitzt. Die Lösung wird nach dem Abkühlen in einen 10 ml Meßkolben überführt und bis zum Ansatz des Halses mit Wasser aufgefüllt. Zur besseren Phasentrennung und um einen gewissen Aussalzeffekt zu erzielen, wird 1 g NaCl zugegeben. Die Lösung wird dann mit 4 mal 1 ml MTBE ausgeschüttelt. Das ausgeschüttelte MTBE wird über eine  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Trockensäule in Spitzbodengläschen gefüllt und mit ca. 100 mg  $\text{NaHCO}_3$  versetzt, um Säurereste zu vernichten. Nach dem Einstellen auf ein genaues Volumen wird der Extrakt injiziert.

3.1.11.5 Derivatisierung mit Prop-OH/ $\text{H}_2\text{SO}_4$ 

Die Derivatisierung mit einer 5:1 Mischung Propanol/ $\text{H}_2\text{SO}_4$  wurde bei den Extraktionsuntersuchungen verwendet. Propylester sind in der Regel nicht in kommerziellen Spektrenbibliotheken enthalten, so daß die sichere Identifizierung der derivatisierten Säuren in unbekanntem Proben erschwert wird.

Verwendete Geräte: 50 ml Rundkolben, Wasserbad  
 Derivatisierungsreagenz: Propanol (suprasolv<sup>®</sup>) und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , MERCK, Darmstadt)

Wässrige Lösungen werden in einem 50 ml Rundkolben mit 1 M NaOH alkalisch eingestellt und gefriergetrocknet. Zu dem getrockneten Rückstand wird 1.5 ml Propanol-Schwefelsäure-Mischung (5:1) gegeben und 4 h in einem Wasserbad auf 80 °C erwärmt. Anschließend wird 2 ml Wasser zugegeben und mit NaHCO<sub>3</sub> neutralisiert (CO<sub>2</sub>-Entwicklung!). Diese Lösung wird dann in einen 10 ml Meßkolben überführt und bis zum Halsansatz des Kölbchens (ca. 9 ml) mit Wasser aufgefüllt. Diese Lösung wird 5 mal mit je 1 ml Hexan ausgeschüttelt. Die Extrakte werden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, eingeengt und mittels GC/MS analysiert.

### 3.1.11.6 Derivatisierung mit Pentafluorbenzyl-hydroxylamin (PFBHA)

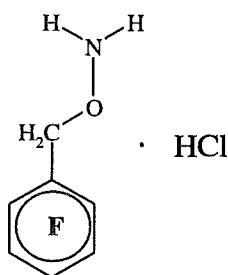


Abbildung 96:  
PFBHA, als Hydrochlorid erhältlich

Carbonylgruppen sind wesentlich unpolarer als Hydroxylgruppen und können daher gewöhnlich direkt gaschromatographisch getrennt werden. Durch Säure- oder Basespaltung kann es aber zu einer Zersetzung carbonylgruppenhaltiger Carbonsäuren kommen. Eine Derivatisierung der Carbonylgruppen kann dies verhindern.

PFBHA bildet Oxime mit Carbonylgruppen und erhöht durch die Bildung des sehr stabilen - Tropylium-Ion analogen - Fragmentes mit  $m/z = 181$  die Detektierbarkeit im Massenspektrometer deutlich.

Ein Vorteil gegenüber anderen, häufig verwendeten Oximbildnern, wie z. B. Methylhydroxylamin ist die Hydrophobie der entstehenden Derivate, die die Abtrennung aus wässrigen Lösungen erleichtert

Verwendete Geräte: 10 ml Meßkolben, calibrierte Vorlagen, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Säulen  
 Derivatisierungsmittel: PFBHA (Hydrochlorid), ALDRICH, Steinheim  
 Lösemittel: Hexan (suprasolv™), MERCK, Darmstadt

Als Derivatisierungsreagenz wird eine Lösung von 50 mg PFBHA in 10 ml Wasser verwendet. Diese Lösung ist über Wochen stabil. Zur Derivatisierung werden die Proben bis ca. pH 2 mit Salzsäure angesäuert (2 Tropfen halbkonzentrierte HCl). Günstig ist die Verwendung von ca. 5 - 6 ml Probe, die in einem 10 ml Meßkölbchen mit 1 ml Derivatisierungsreagenz versetzt werden. Die eigentliche Derivatisierung erfolgt durch Stehenlassen bei Raumtemperatur über mindestens 10 h. Bei hohen Konzentrationen (> ca. 50 mg/l) an Analyten bildet sich ein weißer Niederschlag. Nach der Derivatisierung werden nochmals 2 Tropfen HCl zugesetzt und die 10 ml Kölbchen bis zum Ansatz des Halses aufgefüllt. Die Extraktion der Derivate erfolgt durch Ausschütteln mit 3 mal 1 ml Hexan. Das extrahierte Hexan wird über eine kleine Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Säule (ca. 1 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) getrocknet, auf genau 1 ml eingeengt und kann so in den GC injiziert werden.



### 3.1.12 Elutionsversuche

#### 3.1.12.1 Bemerkungen zur Elution nach DEV-S4

Schlackeeluate werden in der Praxis nach dem sogenannten DEV-S4-Verfahren hergestellt. In diesem genormten Test wird 100 g (berechnet als Trockenmasse) unzerkleinerte Schlacke 24 h in einem sogenannten Überkopfschüttler mit 1 l deionisiertem Wasser eluiert. Die hierfür verwendeten Gefäße sind meist herkömmliche 2 l Polyethylenflaschen. Falls das Eluat nicht völlig klar ist, wird es über vorgewaschene Membranfilter (Porenweite 0.45 µm) filtriert.

Außer der Schwierigkeit, repräsentative, unzerkleinerte Schlackeproben für diesen Test zu finden, stellt sich für Reihenuntersuchungen das Problem, daß die Probengefäße weder temperiert noch mit Inertgas beaufschlagt werden können. Der Einfluß von Temperatur, Sauerstoff und CO<sub>2</sub> kann also nicht untersucht werden, obwohl zu erwarten ist, daß diese Größen ganz erheblich die Elutionseigenschaften von Schlacken beeinflussen. Es ist bekannt, daß unter anderem auch das Schüttelverfahren, der Grad der Zerkleinerung und die natürlich die Dauer der Elution Einfluß auf die Ergebnisse haben.

#### 3.1.12.2 Elutionsversuche zur Untersuchung des Komplexbildnereinflusses

Für vergleichende Laborversuche muß wegen der genannten Schwierigkeiten ein anderes Elutionsverfahren angewandt werden. Entscheidend für die Auswahl war die Reproduzierbarkeit des Verfahrens und die Möglichkeit, unter Inertgas und bei konstanter Temperatur zu messen.

Die Elutionsversuche zur Ermittlung des Einflusses von Komplexbildnern auf die Mobilisierbarkeit von Schwermetallen (speziell Kupfer) aus Schlacke wurden deshalb in Anlehnung an DEV-S4 in einem Rührgefäß mit gemahlener Schlacke bei 22 °C durchgeführt. Beibehalten wurde das fest:flüssig-Verhältnis von 1:10 und die 24-stündige Elutionszeit. Als Rührgefäße wurden Teflonflaschen mit Magnetrührstäben aus Teflon verwendet. Durch Einbauten in den Deckel der Rührgefäße konnten Elektroden und Gaszu- und ableitungen eingeführt werden. Zur Thermostatisierung wurden die Gefäße in ein Wasserbad mit sehr kräftigen Rührmotoren gestellt, um eine effektive Durchmischung der Schlackesuspension zu ermöglichen (Wasserbad der BSB-Apparatur).

Es wurden Suspensionen mit 30 g Schlacke und 300 ml Elutionsmittel verwendet. Probleme verursachte die hohe Abrasivität der gerührten Schlackesuspension. Die Teflonrührstäbe mußten täglich ausgetauscht werden, da die Gefahr bestand, daß die Teflonschicht abgerieben wurde und die schwermetallhaltigen Magnetkerne mit der Lösung in Berührung kamen. Die Teflonflaschen konnten über längere Zeit verwendet werden, zeigten aber deutliche Verschleißerscheinungen am Boden der Gefäße.

Der pH-Wert und das Redoxpotential der Schlackesuspensionen wurde diskontinuierlich zu Beginn und am Ende eines Versuches gemessen. Durch diese Messungen und durch, bei dem einfachen Versuchsaufbau, unvermeidliche Undichtigkeiten konnten bei Messungen unter N<sub>2</sub> nur annähernd sauerstofffreie Bedingungen erreicht werden.

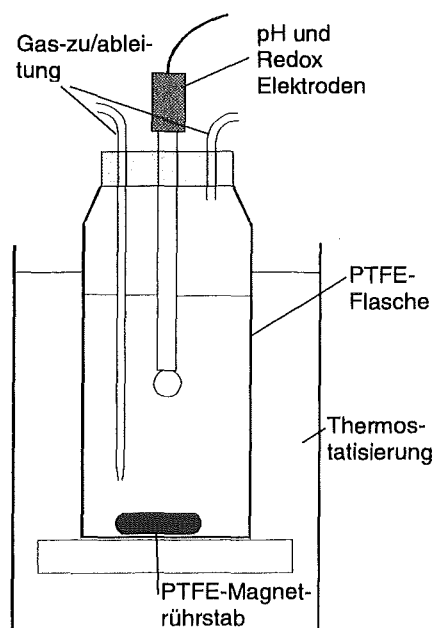


Abbildung 97: Aufbau zur Durchführung von Rührversuchen mit gemahlener Schlacke in Teflonflaschen.

Proben zur Analytik wurden mit Polyethylenspritzen entnommen und über einen 0.45 µm Spritzenvorsatzfilter filtriert. Die Proben zur Schwermetallbestimmung (ICP-AES) wurden in vorbereitete Polyethylenfläschchen (20 ml) gefüllt, in denen sich 1 ml konz. HNO<sub>3</sub> befand. Proben zur DOC-Bestimmung wurden in Probengläser abgefüllt und mit ½ konz. HCl bis pH 2 angesäuert.

## 3.2 Software

### 3.2.1 Das geochemische Softwarepaket EQ3NR

#### 3.2.1.1 Programmgeschichte und Überblick

Das Programm EQ3NR ist Teil des Programmpaketes EQ3/6<sup>214</sup>, das am LAWRENCE LIVERMORE NATIONAL LABORATORY, Californien, (TOM WOLERY) entwickelt wurde, um Löslichkeit und Transportverhalten von Mineralen und Salzen in Kontakt mit salinen Lösungen zu modellieren. EQ3/6 wurde in Fortran 77 für Unix-Plattformen entwickelt. Eine Version für sogenannte PC's (486 Prozessor oder höher) steht seit 1994 zur Verfügung.

EQ3NR ist der Speziations/Löslichkeits- Teil des Programmes. EQ6 ermöglicht die Modellierung irreversibler Reaktionen, Mischungsvorgänge und Mineralneubildungen. Für die Berechnungen in dieser Arbeit wurde nur der EQ3NR Teil des Paketes benutzt.

EQ3NR berechnet den thermodynamischen Gleichgewichtszustand von einer wässrigen Lösung durch die Bestimmung der chemischen Speziation der vorgegebenen Elemente unter Berücksichtigung von einfachen Ionen, Ionenpaaren und Komplexen. Es werden thermodynamische Standarddaten zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten der einzelnen Komponenten verwendet. Als Eingabe sind die analytischen Einzelkonzentrationen, Angaben zum pH und zum Redoxzustand ( $E_h$ ,  $p_e$ , Sauerstoff fugazität) nötig. Es können weitere Vorgaben zum Ladungsausgleich und zur Anwesenheit von Bodenkörpern und Gasen eingestellt werden.

Zusätzlich zu den genannten Größen dient als Input eine Datendatei, die die thermodynamischen Daten und Konstanten für einzelne Elemente oder Verbindungen enthält. Diese Datenbasis muß, je nach Problem, eventuell geändert oder erweitert werden.

Die Berechnung von Mineralfällungen und Auflösungen ist mit EQ3NR nicht möglich. Berechnet wird aber der Sättigungsindex (SI) der in Frage kommenden Minerale.

$$SI = \log \frac{Q}{K}$$

(Q = Aktivitätsprodukt; K = Gleichgewichtskonstante)

Diese Größe dient als Maß für den Grad der Über- oder Untersättigung eines Minerals. Generell sind Speziationsrechnungen nur sinnvoll, wenn kein Mineral wesentlich übersättigt ist. Für eventuell vorhandene Gase werden Gleichgewichtsfugazitäten berechnet.

Der Output des Programmes besteht aus zwei Dateien, dem eigentlichen Ergebnis-Teil (\*.out) und dem pickup file (ohne extension), das als Ausgangsdatei für eventuelle Berechnungen mit EQ6 dient. Die Ergebnisse der Berechnungen stehen als Konzentrationen (mol/l) der gefundenen Spezies in der \*.out-Datei zur Verfügung und wurden aus der sehr umfangreichen Datei (ca. 800 kbyte Text) mit einem selbstentwickelten Programm extrahiert und in übersichtlicher Form dargestellt.

#### 3.2.1.2 Anwendungsbereich und Beschränkungen

Für die in dieser Arbeit behandelten Modellrechnungen wurde die \*.com-Version der Datenbasis verwendet. Diese Datenbasis enthält bereits ca. 900 wässrige Spezies und Minerale und läßt Berechnungen mit beinahe allen Elementen und deren - in wässrigen Lösungen stabilen - Verbindungen zu. Die \*.com-Datensätze wurden um entsprechende Komplexbildungskonstanten für organische Komplexbildner<sup>215</sup> erweitert, die zum Teil noch nicht enthalten waren.

<sup>214</sup> T. Wolery, *The EQ3/6 Package (Version 7.0)* 1992, TTIP L-795, Lawrence Livermore National Laboratory, CA

<sup>215</sup> R. E. Smith, A. E. Martell *Critical Stability Constants* 1976, Vol. 4, Plenum Press New York

Die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten gelöster Spezies erfolgte in den durchgeführten Berechnungen nach einem „Extended-Debye-Hückel“-Modell (DAVIES Gleichung):<sup>216</sup>

$$\log \gamma_i = -A_{\gamma,10} z_i^2 \left( \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + 0.2I \right)$$

( $\gamma_i$  = molaler Aktivitätskoeffizient,  $A_{\gamma,10}$  = Debye-Hückel-Parameter,  $z$  = Ladung,  $I$  = Ionenstärke der Lösung)

Die Davies Gleichung eignet sich zur Berechnung von Aktivitätskoeffizienten einer Vielzahl von Spezies, da die Ladung der Spezies der einzige Parameter ist, der zur Berechnung notwendig ist. Ähnliche Ergebnisse liefert die ebenfalls in EQ3/6 implementierte und von HELGESON<sup>217</sup> entwickelte Gleichung („B-Dot“-Gleichung), für die aber die Kenntnis des Ionendurchmessers notwendig ist. Die „B-Dot“-Gleichung ist auf einen breiteren Temperaturbereich anwendbar, als die DAVIES Gleichung.

$$\log \gamma_i = - \frac{A_{\gamma,10} z_i^2 \sqrt{I}}{1 + a_i B_y \sqrt{I}} + B I$$

( $\gamma_i$  = molaler Aktivitätskoeffizient;  $A_{\gamma,10}$ ,  $B_y$  = Debye-Hückel-Parameter;  $a_i$  = Ionendurchmesser;  $z$  = Ladung,  $I$  = Ionenstärke in der Lösung;  $B$  = der von HELGESON eingeführte „B-Dot-Parameter“.)

In den Datensätzen \*.com stehen Ionendurchmesser für die meisten Standardspezies zur Verfügung. WOLERY<sup>214</sup> empfiehlt die Verwendung der „B-Dot“-Gleichung für Standardprobleme. Fehlt in den Datensätzen ein Wert für den Ionendurchmesser (wie im Falle des Citrats!), wird die Davies-Gleichung verwendet. Damit sind Berechnungen im Temperaturbereich von 25 - 300 °C und für bis zu maximal 1 molale (Ionenstärke) Lösungen sinnvoll. Für höhere Salinitäten stehen Datensätze (\*.pit) zur Berechnung von Aktivitätskoeffizienten nach dem PITZER-Formalismus<sup>218</sup> zur Verfügung. Die dafür vorhandenen Datensätze sind aber hinsichtlich der Zahl der verfügbaren Spezies sehr beschränkt. Eluate von Schlacken weisen typischerweise Ionenstärken von weit unter 1 mol/l auf. Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Berechnungen lagen nur in den Fällen mit einem Quasi-Komplexbildner Lösungen mit höheren Ionenstärken vor. Eine Abweichung der Aktivitätskoeffizienten von den tatsächlichen Werten ist daher zu erwarten. Da zur Modellierung der Kupfermobilisierung aber ohnehin Komplexbildungskonstanten angepaßt werden mußten, wurde auf eine entsprechend komplizierte Erweiterung der PITZER-Datensätze verzichtet.

Mit besonderer Vorsicht müssen Ergebnisse bei variierenden Redoxbedingungen betrachtet werden. Wie WOLERY<sup>214</sup> deutlich herausstellt, ist die Annahme eines „System- $E_h$ “ in realen Systemen fast immer falsch. Sehr viele Redoxreaktionen sind stark kinetisch gehemmt. Das bekannteste Beispiel hierfür ist wohl die Koexistenz von DOC (Dissolved Organic Carbon) und Sauerstoff in natürlichen Wässern. Es kann also generell nicht davon ausgegangen werden, daß in einem wässrigen System Redoxgleichgewicht herrscht. Beim Vergleich experimenteller und berechneter Daten ist dies zu berücksichtigen.

Weiterhin ist bei der Erstellung eines Input-Datensatzes darauf zu achten, daß wirklich alle relevanten Spezies erfaßt wurden. Mögliche Fehler durch nicht oder nur ungenügend definierte Eingaben sind aufgrund der unübersichtlichen Ausgabedatei sehr schwer nachzuvollziehen. Durch Bilanzierung der Hauptkomponenten kann zumindest eine gewisse Konsistenz der Ergebnisse gewährleistet werden. EQ3NR bilanziert die elektrischen Ladungen im System und vergleicht diese mit den eingegebenen Werten für Kationen und Anionen, wodurch ein weiterer Konsistenztest gegeben ist.

<sup>216</sup> C. W. Davies *Ion Association* 1962, Butterworths, London

<sup>217</sup> H. C. Helgeson *American J. Sci.* 1969, 267, 729 - 804

<sup>218</sup> K. S. Pitzer, J. I. Kim *JACS* 1974, 96, 5701 - 5707

### 3.2.1.3 Lösung linearer Gleichungssysteme

Im Folgenden soll nur der Weg der numerischen Lösung des Speziationsproblems in EQ3NR kurz skizziert werden. Genauere Erläuterungen finden sich in der Literatur.<sup>214</sup>

Die Berechnung der Speziation eines wässrigen Systems mit  $n$  Elementen basiert auf einem System aus  $n+k$  Massen- und Ladungsbilanzen mit  $n+k$  verschiedenen Spezies. Dabei wird ein Element durch eine Hauptspezies (z. B.  $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$  für Fe) repräsentiert. Die  $k$  anderen Spezies stehen über  $k$  Massenwirkungsbeziehungen mit der Hauptspezies des zugehörigen Elementes in Verbindung. In EQ3NR wird die Zahl der Gleichungen und die Zahl der Unbekannten zunächst dadurch reduziert, daß die  $k$  Massenwirkungsbeziehungen in die Massenbilanzgleichungen und die Ladungsbilanz eingesetzt werden. Man erhält so ein System aus  $n$  Gleichungen mit  $n$  Unbekannten, das gelöst werden kann. Dargestellt wird dieses sogenannte „basis set“ in einem Vektor  $\vec{z}$ , z. B.:

$$\vec{z} = \begin{bmatrix} \log x_w \\ \log m_{s1} \\ \vdots \\ \log m_{s(n-1)} \\ \log f_{O_2} \end{bmatrix}$$

( $x_w$  = Molfraktion von Wasser;  $m_{s1}$  = Molalität der Hauptspezies 1;  $f_{O_2}$  = Fugazität von Sauerstoff)

Wenn dieser Vektor bekannt ist, werden die Konzentrationen der einzelnen Spezies davon ausgehend berechnet. Dabei stellt sich das Problem, daß prinzipiell die Aktivitätskoeffizienten der Spezies von der Konzentration der Spezies abhängig sind. Zur Berechnung der Spezieskonzentrationen mittels eines Massenwirkungsansatzes nach z. B.:

$$K_{XY} = \frac{m_{XY} \gamma_{XY}}{m_X \gamma_X \cdot m_Y \gamma_Y} \quad (m_{XY} = \text{Molalität}; \gamma_{XY} = \text{Aktivitätskoeffizient entspr. für X und Y})$$

müssen die Aktivitätskoeffizienten bekannt sein.

In einem iterativen Ansatz wird deshalb zunächst davon ausgegangen, daß alle Aktivitätskoeffizienten 1 sind und alle Konzentrationen der Hauptkomponenten der analytischen Konzentration entsprechen. Damit wird eine Näherung der Lösung berechnet (Pre-Newton-Raphson Optimierung). Das Lösungsverfahren, das zur näherungsweise Lösung des linearen Gleichungssystems angewandt wird (Hybrid-Newton-Raphson Methode), konvergiert sehr schnell für große Abweichungen von der tatsächlichen Lösung und konvergiert langsam in der Nähe der Lösung. Mit diesem Schritt wird schnell eine Annäherung an die Lösung bis auf ca. eine Größenordnung erreicht. Die Lösungen der Hybrid-Newton-Raphson Optimierung werden dann in einem nächsten Schritt als Startwerte für den in der Nähe der Lösung schnell konvergierenden Newton-Raphson Algorithmus<sup>219</sup> verwendet. Mit diesem Verfahren wird dann für jedes Element im System die Speziation unter Berücksichtigung aller im Datensatz enthaltenen Spezies berechnet.

<sup>219</sup> Der Newton-Raphson Algorithmus ist eine weitverbreitete Methode zur Lösung linearer Gleichungssysteme und ist in Standardwerken Numerischer Methoden genauer beschrieben.

### 3.2.2 Datenerfassung und Datenverarbeitung

Die Software zur Datenerfassung an Meßgeräten wird bei der Beschreibung der Meßgeräte erwähnt.

MassTransit™	PALISADE SOFTWARE, Palisade, Ca: diene zur Konvertierung verschiedener GC/MS Datenformate.
PeakFit™	JANDEL SCIENTIFIC: Chromatogramme wurden, falls nötig, mit Peak Fit™ bearbeitet. PeakFit™ erlaubt, Peaks aus Coelutionen zu analysieren und in einzelne, gaussverteilte Peaks aufzusplitten und zu integrieren.
Microsoft Office™	MICROSOFT GMBH DEUTSCHLAND: Diagramme wurden mit Excel 97 erstellt. Diese Arbeit wurde mit Word 97 gesetzt.
CorelDraw 7™	COREL CORPORATION: Erstellung von Zeichnungen und Graphiken.
IsisDraw 2.1.1™	MDL INFORMATION SYSTEMS, INC: Formelzeichnungen und Graphiken

## 4 Anhang

### 4.1 Trivialnamen organischer Säuren

Für eine ganze Reihe organischer Säuren und Ketoverbindungen sind Trivialnamen sehr gebräuchlich und wurden auch in dieser Arbeit häufig verwendet. Es folgt daher eine Auflistung und Erläuterung der in dieser Arbeit verwendeten Trivialnamen.

#### Kurzkettige Carbonsäuren

Ameisensäure	$\text{HCOOH}$
Essigsäure	$\text{CH}_3\text{COOH}$
Propionsäure	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$
Buttersäure	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$
Valeriansäure	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$
Capronsäure	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$
Caprylsäure	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$

#### Längerkettige Fettsäuren

Caprinsäure	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$
Laurinsäure	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$
Myristinsäure	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$
Palmitinsäure	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$
Stearinsäure	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$
Ölsäure	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Arachinsäure	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$
Behensäure	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$

#### Dicarbonsäuren

Oxalsäure	$\text{HOOC-COOH}$
Malonsäure	$\text{HOOC-CH}_2\text{-COOH}$
Succinsäure (Bersteinsäure)	$\text{HOOC-(CH}_2)_2\text{-COOH}$
Glutarsäure	$\text{HOOC-(CH}_2)_3\text{-COOH}$
Adipinsäure	$\text{HOOC-(CH}_2)_4\text{-COOH}$
Pimelinsäure	$\text{HOOC-(CH}_2)_5\text{-COOH}$

#### Hydroxycarbonsäuren

Glykolsäure	$\text{HOCH}_2\text{-COOH}$
Milchsäure Salze: Lactate	$\text{CH}_3\text{-CH(OH)-COOH}$
Äpfelsäure Salze: Malate	$\text{HOOC-CH}_2\text{-CH(OH)-COOH}$
Weinsäure Salze: Tartrate	$\text{HOOC-CH(OH)-CH(OH)-COOH}$
Citronensäure Salze: Citrate	$\text{HOOCCH}_2\text{C(OH)(COOH)CH}_2\text{COOH}$

#### Ketocarbonsäuren

Glyoxylsäure	$\text{OHC-COOH}$
Brenztraubensäure Salze: Pyruvate	$\text{CH}_3\text{-CO-COOH}$

#### Aromatische Carbonsäuren

Benzoessäure	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$
Salicylsäure	(ortho)- $\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})\text{COOH}$
Phthalsäure	(ortho)- $\text{HOOC-C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$
Terephthalsäure	(para)- $\text{HOOC-C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$

#### Aldehyde und Ketone

Formaldehyd	$\text{HCHO}$
Acetaldehyd	$\text{CH}_3\text{CHO}$
Glyoxal	$\text{OHC-CHO}$

## 4.2 Zusätzliche Tabellen

### 4.2.1 Tabellen zu Diagrammen in Kapitel 2.3.4

Tabelle 55: Derivatisierungsversuche; Wiederfindung in Abhängigkeit von der zugesetzten Menge an ca. 0.2 M etherischer Diazomethanlösung und in Abhängigkeit von Wasserspuren als Verunreinigung in der Analytlösung.

Derivatisierungsversuche (WDF in %) mit Diazomethan (DAM)									
	Menge an Diazomethan					Zusatz von Wasser			
	100 µl DAM	200 µl DAM	250µl DAM	400µl DAM	800µl DAM	0 µl H <sub>2</sub> O	2000 µl H <sub>2</sub> O	3000 µl H <sub>2</sub> O	5000 µ H <sub>2</sub> O
Buttersäure	57	67	68	78	105	68	83	75	102
Milchsäure	101	100	105	105	108	105	104	112	119
Oxalsäure	88	93	103	89	92	103	100	95	94
Bernsteinsäure	92	95	93	89	96	93	95	99	105
Benzoessäure	109	110	106	104	114	106	109	111	110
Äpfelsäure	63	67	67	67	73	67	68	69	78
Octansäure	68	81	79	92	109	79	97	93	113
Salicylsäure	114	112	111	108	114	111	112	113	111
Adipinsäure	72	88	88	94	103	88	96	97	110
Octandisäure	66	86	88	102	115	105	124	116	120

Tabelle 56: Wiederfindung bei Derivatisierung mit TMSH und unterschiedlichen Mengen an Wasser als Verunreinigung der Analytlösung.

Derivatisierungsversuche mit TMSH				
	Zusatz von Wasser			
	0 µl H <sub>2</sub> O	2000 µl H <sub>2</sub> O	5000 µl H <sub>2</sub> O	10000 µl H <sub>2</sub> O
Buttersäure	93	69	67	63
Milchsäure	42	26	25	33
Oxalsäure	37	25	28	17
Maleinsäure	85	59	61	57
Bernsteinsäure	keine Quantifizierung möglich			
Benzoessäure	87	62	63	60
Äpfelsäure	11	5	5	
Octansäure	91	64	65	63
Salicylsäure	41	28	29	24
Adipinsäure	82	58	60	57
Octandisäure	87	57	62	59



## 4.2.2 Tabellen zu Kapitel 2.4.3

Tabelle 57: pH-Werte der automatischen Titration der Schlacken. Einstellzeit zwischen zwei Volumeninkrementen 60 min.

V in ml		pH-Werte in Schlacke A (Lagerdauer in Monaten)										V in ml		pH-Werte in Schlacke B (Lagerdauer in Monaten)							
1 M HCl	0	4	6	8	11	14	17	20	23	25	1 M HCl	0	3	7	10	13	16	18			
0	11.032	11.053	9.575	10.81	10.73	10.957	11.048	10.66	11.477	11.432	0	11.392	11.11	11.289	10.893	11.172	11.166	11.092			
0.2	10.104	9.421	8.844	9.637	9.757	9.512	9.44	8.951	10.542	10.384	0.2	10.005	10.302	9.86	9.666	9.657	9.949	9.569			
0.4	9.625	8.762	8.102	9.172	9.509	8.882	8.88	8.262	9.951	9.851	0.4	9.883	9.509	9.478	8.829	8.959	9.068	8.466			
0.6	9.475	8.053	7.682	8.466	8.84	8.205	8.156	7.895	9.397	9.133	0.6	8.749	8.769	8.948	8.135	8.807	8.309	7.928			
0.8	9.144	7.452	7.449	7.904	8.311	7.789	7.626	7.67	8.604	8.387	0.8	7.505	8.169	8.415	7.586	8.358	8.012	7.536			
1	8.431	7.193	7.141	7.608	7.856	7.51	7.18	7.476	7.991	7.815	1	6.761	7.693	7.786	7.294	7.858	7.727	7.277			
1.2	7.975	7.03	7.07	7.317	7.515	7.3	6.979	7.309	7.576	7.463	1.2	6.296	7.332	7.38	7.16	7.529	7.512	7.093			
1.4	7.417	6.856	6.868	7.079	7.249	7.115	6.876	7.137	7.273	7.232	1.4	5.629	7.097	7.063	7.011	7.224	7.304	6.939			
1.6	7.025	6.704	6.865	6.986	7.065	6.988	6.758	6.979	7.018	7.058	1.6	4.725	7.021	6.926	6.849	6.876	7.112	6.799			
1.8	6.775	6.508	6.63	6.751	6.954	6.871	6.694	6.808	6.783	6.885	1.8	4.195	6.845	6.83	6.725	6.457	6.879	6.615			
2	6.62	6.198	6.488	6.49	6.812	6.724	6.612	6.584	6.553	6.686	2	3.969	6.69	6.65	6.559	5.86	6.579	6.459			
2.2	6.461	5.896	6.319	6.111	6.702	6.545	6.49	6.324	6.281	6.467	2.2	3.69	6.396	6.445	6.283	4.767	6.182	6.184			
2.4	6.282	5.366	6.049	5.317	6.476	6.226	6.299	6.011	5.919	6.244	2.4	3.594	5.879	6.283	5.882	4.225	5.685	5.822			
2.6	5.962	4.702	5.673	4.655	6.253	5.865	6.076	5.437	5.286	5.906	2.6	3.494	5.193	5.871	5.35	3.989	4.695	5.193			
2.8	5.507	4.367	5.169	4.369	5.813	5.293	5.685	4.838	4.557	5.426	2.8	3.368	4.866	5.086	4.55	3.837	4.206	4.449			
3	4.764	4.159	4.73	4.169	5.333	4.71	5.199	4.391	4.241	4.766	3	3.261	4.568	4.507	4.307	3.706	3.998	4.165			
3.2	4.431	3.997	4.414	3.995	4.757	4.41	4.649	4.117	4.071	4.339	3.2	3.181	4.354	4.273	4.15	3.575	3.86	3.98			
3.4	4.257	3.878	4.2	3.84	4.444	4.242	4.356	3.95	3.942	4.11	3.4	3.068	4.154	4.132	4.036	3.463	3.748	3.834			
3.6	4.116	3.75	4.055	3.719	4.258	4.116	4.189	3.81	3.837	3.96	3.6	2.965	4.013	3.991	3.946	3.356	3.644	3.726			
3.8	3.993	3.633	3.936	3.66	4.133	4.002	4.048	3.691	3.738	3.84	3.8	2.895	3.887	3.924	3.841	3.255	3.545	3.616			
4	3.878	3.537	3.822	3.594	4.019	3.902	3.944	3.577	3.633	3.739	4	2.765	3.733	3.833	3.736	3.139	3.458	3.518			
4.2	3.767	3.44	3.722	3.5	3.92	3.791	3.854	3.479	3.536	3.638	4.2	2.633	3.63	3.753	3.635	3.016	3.359	3.423			
4.4	3.668	3.344	3.625	3.35	3.827	3.678	3.757	3.393	3.448	3.542	4.4	2.58	3.491	3.655	3.54	2.917	3.287	3.338			
4.6	3.583	3.239	3.535	3.246	3.748	3.582	3.669	3.304	3.55	3.454	4.6	2.439	3.378	3.541	3.447	2.782	3.224	3.237			
4.8	3.496	3.13	3.451	3.209	3.632	3.478	3.581	3.212	3.261	3.375	4.8	2.34	3.295	3.431	3.355	2.647	3.145	3.141			
5	3.409	3.018	3.358	3.151	3.531	3.387	3.501	3.115	3.162	3.295	5	2.249	3.21	3.37	3.246	2.512	3.06	3.047			
5.2	3.312	2.905	3.264	3.081	3.415	3.283	3.399	3.017	3.053	3.208	5.2	2.159	3.089	3.262	3.133	2.383	2.974	2.957			
5.4	3.204	2.79	3.159	3.012	3.285	3.176	3.33	2.909	2.939	3.113	5.4	2.073	2.976	3.128	3.01	2.279	2.865	2.864			
5.6	3.097	2.685	3.054	2.885	3.163	3.065	3.227	2.805	2.81	3.015	5.6	2.002	2.869	3.017	2.91	2.164	2.748	2.755			
5.8	2.985	2.573	2.966	2.765	3.053	2.953	3.126	2.695	2.681	2.912	5.8	1.935	2.744	2.893	2.806	2.06	2.637	2.631			
6	2.867	2.475	2.868	2.699	2.933	2.851	3.024	2.572	2.562	2.796	6	1.873	2.66	2.759	2.694	1.961	2.525	2.52			
6.2	2.757	2.387	2.743	2.609	2.835	2.766	2.918	2.43	2.438	2.693	6.2	1.817	2.549	2.645	2.584	1.865	2.467	2.421			
6.4	2.64	2.314	2.62	2.497	2.757	2.754	2.819	2.33	2.322	2.588	6.4	1.781	2.444	2.539	2.487	1.775	2.369	2.318			
6.6	2.529	2.254	2.511	2.379	2.654	2.651	2.733	2.253	2.21	2.477	6.6	1.737	2.348	2.435	2.394	1.685	2.277	2.222			
6.8	2.434	2.201	2.402	2.275	2.572	2.556	2.62	2.164	2.096	2.357	6.8	1.692	2.253	2.334	2.298	1.605	2.164	2.128			
7	2.338	2.145	2.295	2.18	2.487	2.471	2.528	2.058	1.991	2.224	7	1.654	2.167	2.24	2.206	1.526	2.051	2.027			
7.2	2.243	2.089	2.196	2.086	2.41	2.392	2.435	1.954	1.9	2.106	7.2	1.614	2.088	2.151	2.121	1.455	1.941	1.916			
7.4	2.161	2.031	2.11	2.012	2.35	2.33	2.352	1.862	1.817	2.003	7.4	1.576	2.031	2.074	2.043	1.39	1.841	1.815			
7.6	2.095	1.974	2.056	1.941	2.293	2.265	2.266	1.777	1.731	1.917	7.6	1.54	1.969	2	1.97	1.332	1.747	1.72			
7.8	2.054	1.922	2.015	1.883	2.234	2.201	2.183	1.697	1.649	1.819	7.8	1.505	1.904	1.935	1.905	1.279	1.659	1.631			

## 4.2.3 Tabellen zu Kapitel 2.5.3

Tabelle 58: Analysenergebnisse der ICP-AES-Messungen der Schlackeeluate unter Stickstoffatmosphäre.

pH	0 mg/l Citratzusatz				pH	5 mg/l Citratzusatz			
	10.42	9.88	9.39	4.98		10.51	10.06	8.61	5
µg/l Fe	8.2	12.8	54	602200	µg/l Fe	1	1	< NG	529
µg/l Zn	< NG	8.5	1.6	94350	µg/l Zn	< NG	2	< NG	96060
µg/l Mn	< NG	< NG	34.7	10440	µg/l Mn	< NG	< NG	3	
µg/l Ni	< NG	< NG	< NG	988.8	µg/l Ni	< NG	< NG	2	946
µg/l Co	2	< NG	0.3	457.1	µg/l Co	< NG	1	< NG	
µg/l Cu	12.5	3.9	5.8	91.9	µg/l Cu	9	4	3	54
µg/l Pb	30.1	17	9.4	36.2	µg/l Pb	4	12	15.2	88.4
µg/l Cr	< NG	2.1	1.4	18.9	µg/l Cr	< NG	< NG	< NG	38
µg/l Cd	< NG	< NG	< NG	7.1	µg/l Cd	< NG	< NG	< NG	

pH	50 mg/l Citratzusatz				pH	500 mg/l Citratzusatz			
	10.36	10.04	8.76	4.75		10.18	9.82	8.54	4.9
µg/l Fe	< NG	10.5	429.2	593800	µg/l Fe	6	15	8752	492100
µg/l Zn	8	14	34	95750	µg/l Zn	6	12	197.4	93250
µg/l Mn	< NG	< NG	302.4	11030	µg/l Mn	< NG	< NG	1183	10290
µg/l Ni	< NG	< NG	4.5	908.5	µg/l Ni	< NG	< NG	12	802.8
µg/l Co	2	< NG	13.1	194.6	µg/l Co	< NG	< NG	8	189.2
µg/l Cr	2	< NG	2	83.9	µg/l Cr	2	22	73	293.8
µg/l Pb	8.2	5	12.6	42.8	µg/l Pb	12	17	< NG	113
µg/l Cu	10	9	8	29	µg/l Cu	10	6	9	199.5
µg/l Cd	< NG	< NG	< NG	6.2	µg/l Cd	< NG	< NG	< NG	39

Tabelle 59: Citratwiederfindung, berechnet aus DOC-Messungen an Schlackeeluaten mit 500 mg/l Citratzusatz.

pH	mg/l Cit.	% WDF
10.18	43	9
9.82	90	18
8.54	321	64
4.9	277	55

Tabelle 60: Analysenwerte (ICP-AES) der Schlackeeluate unter Luftatmosphäre. Es wurden nicht in allen Elutionsversuchen die selben Elemente bestimmt. Die DOC-Messung wurde separat für 500 mg/l Citratzusatz durchgeführt. Citratwerte wurden aus DOC-Werten berechnet.

	0 mg/l Citratzusatz						5 mg/l Citratzusatz				50 mg/l Citratzusatz							
	pH	10.78	10.25	10.17	8.75	7.32	4.45	pH	10.85	10.33	8.52	4.73	pH	11.12	10.82	9.85	8.71	7.77
µg/l Al	185400	67150	< NG	3834	< NG	43040	µg/l Al	200000	77370	2267	26000	µg/l Ca	n.n.	n.n.	1890900	n.n.	4668000	n.n.
µg/l Na	75840	64180	116800	126200	165700	306200	µg/l Na	76560	80390	132600	291800	µg/l Na	76220	73980	90000	146100	164000	281000
µg/l K	20890	17390	33200	31190	45000	96540	µg/l K	20860	22860	33400	93940	µg/l K	21650	21980	26000	40290	46000	91480
µg/l Fe	14	24	13	77	34	631600	µg/l Pb	24	2	13	330	µg/l Mn	< NG	< NG	< NG	439	3872	21820
µg/l Cu	11	9	28	23	94	1106	µg/l Cu	11	13	35	698	µg/l Al	226200	18300	50000	2709	<500	14260
µg/l Zn	8	13	9	49	2246	268200	µg/l Zn	9	12	7.6	231200	µg/l Zn	8	18	16	70	440	24200
µg/l Cr	8	7	1	< NG	< NG	< NG	µg/l Fe	9	35	84	805400	µg/l Ni	< NG	< NG	< NG	8	152	8526
µg/l As	< NG	< NG	< NG	< NG	< NG	< NG	µg/l Cr	7	5	< NG	< NG	µg/l Cu	11	33	20	29	52	946
µg/l Pb	< NG	7.5	17	1	12	394	µg/l As	< NG	< NG	< NG	< NG	µg/l Co	< NG	< NG	5	5	38	11454
µg/l Co	< NG	< NG	< NG	< NG	242	410	µg/l Co	< NG	< NG	23	2576	µg/l Pb	13	11	32	11	24	582
µg/l Cd	< NG	< NG	< NG	2	54	56	µg/l Cd	< NG	< NG	6	50	µg/l Cd	< NG	< NG	< NG	4	20	90
µg/l Ni	< NG	< NG	< NG	< NG	440	2506	µg/l Ni	< NG	< NG	17.8	3576	µg/l Fe	14	15	10	43	10	749800
µg/l Mn	< NG	< NG	< NG	162	8054	22000	µg/l Mn	< NG	< NG	631	21480	µg/l Cr	5	18	6	1	1	< NG

	500 mg/l Citratzusatz														
	pH	10.71	10.32	10.04	9.36	9.07	8.98	8.72	8.67	8.6	7.81	7.58	6.95	6.63	6.41
µg/l Ca	n.n.	n.n.	1018000	2184000	n.n.	2668000	n.n.	3108000	3676000	3886000	4026000	n.n.	4612000	4442000	n.n.
µg/l Mg	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	255800	262400	n.n.	303000	298800	n.n.
µg/l Na	72790	84220	82000	97680	111400	105620	142100	118000	121080	161000	158440	179380	189860	180220	310800
µg/l K	20280	22620	23000	25820	29000	27100	35660	30000	30420	39480	40440	47400	47560	46560	101980
µg/l Mn	< NG	2	< NG	12	106	60	625	264	354	3176	4810	10404	10686	10586	23140
µg/l Al	188800	74810	80000	17162	10550	11040	4995	8628	5454	590	136	< NG	< NG	< NG	416400
µg/l Cu	32	80	92	440	2201	1654	1142	3536	1264	564	204	304	538	358	816
µg/l Zn	12	23	24	28	81	66	97	140	94	446	798	10722	10634	23300	231600
µg/l Fe	20	91	118	113	89	128	105	112	94	62	44	120	106	86	850000
µg/l Cr	4	41	40	113	122	201	44		140	32	10	< NG	4	4	42
µg/l Pb	11	9	44	8	15	26	32	26	28	20	26	< NG	40	36	404
µg/l Co	< NG	< NG	1	1	< NG	1	1	2	4	20	34	464	572	172	396
µg/l Cd	< NG	< NG	1	< NG	< NG	1	6	2	4	16	230	54	64	46	76
µg/l Ni	< NG	< NG	< NG	< NG	< NG	< NG	< NG	< NG	1	4	70	886	944	916	2094

Citrat in Eluatflösungen (separate Messung) aus DOC (1 mg DOC = 2.67 mg Citrat)

pH	Cit mg/l	% WDF
10.57	214	43
10.14	301	60
9.6	307	61
9.32	346	69
8.28	370	74
7.83	360	72
7.34	307	61
6.83	175	35
6.59	191	38
6.55	212	42
6.54	125	25
6.2	235	47
6.14	229	46
5.52	194	39
5.46	149	30
5.16	428	86
4.5	295	59

#### 4.2.4 Tabellen zu Kapitel 2.5.4

Tabelle 61: Berechnete Kupferkonzentration mit Tenorit als Bodenkörper und 500 mg/l Citrat

pH	Kupferkonzentrationen in mol/l										Summe
	Cu <sup>++</sup>	Cu(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Cu(OH) <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CuOH <sup>+</sup>	Cu(OH) <sub>2</sub>	Cu(2)-citrat(1)	Cu-citrate-2H	Cu(2)-citrat(2)	Cu-citrate(1)-H	Cu-citrate(1)	
11.5	7.77E-16	1.09E-09	2.78E-08	8.56E-12	2.27E-07	2.27E-25	3.02E-28	1.42E-21	2.20E-20	6.28E-13	2.56E-07
11	7.79E-15	1.09E-10	8.79E-09	2.71E-11	2.27E-07	2.26E-23	3.01E-26	1.41E-19	6.91E-19	6.26E-12	2.36E-07
10.5	7.79E-14	1.09E-11	2.78E-09	8.57E-11	2.27E-07	2.26E-21	3.00E-24	1.40E-17	2.18E-17	6.25E-11	2.30E-07
10	7.79E-13	1.09E-12	8.79E-10	2.71E-10	2.27E-07	2.26E-19	3.00E-22	1.40E-15	6.90E-16	6.24E-10	2.29E-07
9.5	7.79E-12	1.09E-13	2.78E-10	8.57E-10	2.27E-07	2.25E-17	3.00E-20	1.40E-13	2.18E-14	6.24E-09	2.34E-07
9	7.79E-11	1.09E-14	8.79E-11	2.71E-09	2.27E-07	2.25E-15	3.00E-18	1.40E-11	6.89E-13	6.23E-08	2.92E-07
8.5	7.79E-10	1.09E-15	2.78E-11	8.57E-09	2.27E-07	2.24E-13	2.98E-16	1.38E-09	2.17E-11	6.20E-07	8.58E-07
8	8.63E-09	1.21E-16	9.01E-12	2.79E-08	2.27E-07	1.76E-11	2.35E-14	8.96E-08	5.23E-10	4.85E-06	5.20E-06
7.5	8.85E-08	1.25E-17	2.87E-12	8.90E-08	2.27E-07	1.39E-09	1.85E-12	5.63E-06	1.29E-08	3.82E-05	4.42E-05
7	8.86E-07	1.25E-18	9.06E-13	2.82E-07	2.27E-07	4.57E-08	6.08E-11	6.10E-05	1.34E-07	1.26E-04	1.88E-04
6.5	8.86E-06	1.25E-19	2.87E-13	8.91E-07	2.27E-07	5.71E-07	7.60E-10	9.52E-05	5.31E-07	1.57E-04	2.63E-04
6	8.88E-05	1.25E-20	9.07E-14	2.82E-06	2.27E-07	5.80E-06	7.73E-09	9.85E-05	1.71E-06	1.59E-04	3.57E-04
5.5	9.03E-04	1.27E-21	2.88E-14	8.96E-06	2.27E-07	5.37E-05	7.15E-08	8.49E-05	4.97E-06	1.47E-04	1.20E-03
5	1.05E-02	1.50E-22	9.43E-15	2.97E-05	2.27E-07	2.96E-04	3.94E-07	2.76E-05	8.25E-06	8.02E-05	1.10E-02
4.5	2.05E-01	3.46E-23	3.43E-15	1.15E-04	2.24E-07	4.93E-04	6.48E-07	1.20E-06	3.52E-06	1.27E-05	2.06E-01

Tabelle 62: Berechnete Kupferkonzentrationen mit Pseudo-Komplexbildner und verschiedenen Komplexbildnerkonstanten. Citratkonzentration 500 mg/l. Angegeben sind die Werte für Summenkurven löslicher Cu-Spezies.

pH	Kupferkonzentrationen in mol/l			
	log K =3.5	log K =3	log K =4	log K =5
4	2.55E-06	7.60E-06	8.23E-07	8.29E-08
4.5	7.54E-06	2.12E-05	2.47E-06	2.51E-07
5	1.81E-05	4.35E-05	6.17E-06	6.33E-07
5.5	3.03E-05	6.04E-05	1.11E-05	1.16E-06
6	3.77E-05	6.79E-05	1.47E-05	1.56E-06
6.5	4.08E-05	7.06E-05	1.63E-05	1.75E-06
7	4.19E-05	7.14E-05	1.69E-05	1.82E-06
7.5	4.22E-05	7.15E-05	1.71E-05	1.85E-06
8	4.15E-05	6.95E-05	1.71E-05	1.87E-06
8.5	3.46E-05	5.29E-05	1.59E-05	1.89E-06
9	1.28E-05	1.48E-05	9.03E-06	1.83E-06
9.5	2.02E-06	2.05E-06	1.91E-06	1.13E-06
10	3.20E-07	3.21E-07	3.18E-07	2.96E-07
10.5	6.70E-08	6.70E-08	6.69E-08	6.65E-08
11	1.72E-08	1.72E-08	1.72E-08	1.72E-08

Tabelle 63: Berechnete Kupferkonzentrationen mit Pseudo-Komplexbildner, Protonierungsgleichgewicht und Citratsorption. Kupferkonzentrationen der wichtigsten Spezies und Summe löslicher Verbindungen.

pH	Kupferkonzentrationen in mol/l								Summe
	Cu <sup>++</sup>	Cu <sub>2</sub> (OH) <sup>2+</sup>	CuOH <sup>+</sup>	Cu(OH) <sub>2</sub>	Cu(2)-citrat	Cu-citrate(1)	Cu(2)-citrat(2)	Cu-citrate(1)-H	
4	1.44E-06	6.81E-15	2.39E-10	1.44E-13	1.06E-09	4.15E-06	1.40E-07	3.56E-06	9.29E-06
4.5	5.09E-07	8.47E-15	2.68E-10	5.11E-13	4.92E-10	5.42E-06	2.38E-07	1.47E-06	7.64E-06
5	2.02E-07	1.33E-14	3.39E-10	2.05E-12	1.61E-10	4.40E-06	1.52E-07	3.80E-07	5.13E-06
5.5	1.02E-07	3.35E-14	5.51E-10	1.05E-11	6.99E-11	3.68E-06	1.02E-07	1.02E-07	3.99E-06
6	6.96E-08	1.58E-13	1.23E-09	7.46E-11	5.54E-11	4.10E-06	1.20E-07	3.62E-08	4.33E-06
6.5	6.10E-08	1.21E-12	3.45E-09	6.65E-10	6.10E-11	5.05E-06	1.78E-07	1.42E-08	5.31E-06
7	6.32E-08	1.30E-11	1.12E-08	6.84E-09	7.48E-11	6.03E-06	2.56E-07	5.33E-09	6.36E-06
7.5	7.98E-08	2.07E-10	4.38E-08	8.37E-08	1.21E-10	7.96E-06	4.67E-07	2.21E-09	8.56E-06
8	1.28E-07	5.32E-09	2.16E-07	1.30E-06	3.31E-10	1.42E-05	1.56E-06	1.23E-09	1.61E-05
8.5	1.88E-07	1.15E-07	9.89E-07	1.89E-05	8.10E-10	2.41E-05	4.68E-06	6.57E-10	3.01E-05
9	7.83E-08	2.01E-07	1.30E-06	7.83E-05	1.56E-10	1.12E-05	1.03E-06	9.64E-11	1.38E-05
9.5	9.76E-09	3.13E-08	5.10E-07	9.75E-05	2.53E-12	1.47E-06	1.76E-08	3.98E-12	2.03E-06
10	9.93E-10	3.24E-09	1.64E-07	9.92E-05	2.66E-14	1.52E-07	1.89E-10	1.30E-13	3.20E-07
10.5	9.86E-11	3.19E-10	5.15E-08	9.84E-05	2.63E-16	1.51E-08	1.88E-12	4.10E-15	6.70E-08
11	9.50E-12	2.96E-11	1.57E-08	9.48E-05	2.45E-18	1.46E-09	1.75E-14	1.25E-16	1.72E-08

### 4.3 Alphabetisches Verzeichnis der verwendeten Literatur

#### A

- M. A. Ali, D. A. Dzombak *Geochim. Cosmochim. Acta* 1996, 60, 291 - 304
- H. Alden, G.-G. Espenäs, E. Rensfelt *Proceedings on Research in Thermochemical Biomass Conversion 1988*, Phoenix, AZ
- D. L. Allara, T. Mill, D. G. Hendry, F. R. Mayo *Advan. Chem. Ser.* 1968, 76, 1 - 12
- M. Amijee, J. Cheung, R. J. Wells *J. Chromatogr.* 1996, 738, 43 - 45
- M. Amme, Diplomarbeit an der Fakultät für Chemie der Universität Karlsruhe 1997
- Anonymus, „Analysis, Distribution and Interactions of Chromium in the Aquatic Environment“ 1981, US Department of Commerce, NTIS
- Anonymus, Bundesimmissionsschutzgesetz (BImSchG) §5 Abs. 1 Nr. 3
- Anonymus „Determination of Carbonyl Compounds by Reversed-Phase High-Performance Liquid Chromatography, Dionex Application Note 97 1997, DIONEX Sunnyvale, CA
- Anonymus, DIN 38 414 Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser- Abwasser- und Schlammuntersuchung: Schlamm und Sedimente (Gruppe S), Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser (S4) 1984, Beuth-Verlag Berlin
- Anonymus, Gesetz zur Förderung der Kreislaufwirtschaft und Sicherung der umweltverträglichen Beseitigung von Abfällen (Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz KrW-/AbfG) vom 27. September 1994
- Anonymus, Mitteilungen der Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA) Nr. 19 und 20/1, 1994, Erich Schmidt Verlag Berlin
- Anonymus, NVN 2580 „Determination of Leaching Characteristics of Inorganic Components from Granular (Waste) Materials.“ 1990, Neth. Standardization Institute
- Anonymus, TA Siedlungsabfall vom 14.05.1993 (Bundesanzeiger Nr. 99a), Ziffer 12
- N. S. Arzt, P. Franklin, M. A. Franklin „Effects of Changing Waste Characteristics on Combustion Fuel Quality in Municipal Waste Combustion“ in: *Conference Papers and Abstracts April 15th - 19th 1991*, Tampa, FA, Air and Waste Management Association, Pittsburgh, PA, 313 - 325
- A. Augsburg Diplomarbeit an der Fakultät für Chemie der Universität Karlsruhe 1996
- A. Augsburg, R. Köster, M. Amme, S. H. Eberle *Müll Abfall* 1997, 3, 144 - 154
- M. J. Antal, G. Varhegyi *J. Energy Fuels*, 1988, 2, 273 - 277

#### B

- H. Belevi, N. Agustoni-Phan, P. Baccini „Influence of Organic Carbon on the Long-Term Behavior of Bottom Ash Monofills“, Sardinia 1993 IV. International Landfill Symposium in S. Margherita di Pula, Italien
- K. Blau, G. S. King (Hrsg.) *Handbook of Derivatives for Chromatography* 1978, 16th ed., Heyden London
- P. P. Bosshard, R. Bachofen, H. Brandl *Environ. Sci. Technol.* 1996, 30, 3066 - 3070
- J. H. Brill, B. A. Narayanan, J. P. McCormick *Appl. Spectrosc.* 1991, 45, 1617 - 1624
- A. G. Buekens, A. V. Bridgwater, G.-L. Ferrero, K. Maniatis, *Commercial and Marketing Aspects of Gasifiers*, EUR 12736 EN 1990, Commission of the European Communities
- H. H. Büker, H. F. Grützmaker, *Intern. J. of Mass Spectr. and Ion Proc.* 1991, 109, 95 - 105

#### C

- G. G. Cameron NBS Special Publication 357: *Proceedings of the 4th Materials Research Symposium*, Oct. 1970, Gaithersburg, MD, 61 - 70
- G. G. Cameron, G. P. Kerr *European Polymer J.* 1970, 6, 423 - 433

- A. J. Chandler, T. T. Eighmy, J. Hartlén, O. Hjelm, D. S. Kosson, S. E. Sawell, H. A. van der Sloot, J. Vehlow (Hrsg.) *Municipal Solid Waste Incinerator Residues 1997*, Elsevier Science B. V., 167 - 202
- W. W. Christie *Lipid Analysis 1982*, Pergamon Press Oxford
- A. A. Clifford in: S. A. Westwood (Hrsg.): *Supercritical Fluid Extraction and its use in Chromatographic Sample Preparation 1993*, Blackie Academic and Professional London
- P. J. Colberg in: A. J. B. Zehnder (Hrsg.) *Biology of Anaerobic Microorganisms 1988*, Wiley Interscience, 333 - 372
- E. Conte, R. Milani, G. Morali, F. Abballe *J. Chromatography A 1997*, 765, 121 - 125
- *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 1985-1986, 66th Ed.*, CRC Press Boca Raton, FL, B-68

## D

- R. Dörr *Landwirt. Forsch. 1965*, 18, 238 - 246

## E

- T. T. Eighmy, D. Gress, X. Zhang, S. Tarr, I. Whitehead *Bottom Ash Utilization Evaluation for the Concord, New Hampshire Waste-to-Energy Facility. Environmental Research Group Interim Report 1992*, UNH Durham, NH
- A. Esser, H.-J. Schwefer *Müll Abfall 1994, Beiheft 31*, 215 - 219

## F

- I. Fernández, J. Dachs, J. M. Bayona *J. Chromatogr. A 1996*, 719, 77 - 85
- S. Ferrari, *Dissertation an der ETH Zürich 1997*
- W. Ferstl *Diplomarbeit an der Universität Regensburg 1997*
- W. Ferstl, *Dissertation an der Universität Regensburg, in Vorbereitung*
- K. Fichtel, W. Beck, J. Giglberger „*Auslaugverhalten von Rückständen aus Abfallverbrennungsanlagen*“ *Schriftenreihe Bayerisches Landesamt für Umweltschutz 1982*, 55, R. Oldenburg Verlag München
- U. Förstner, G. Hirschmann „*Langfristiges Deponieverhalten von Müllverbrennungsschlacken*“ 1997, Technische Universität Hamburg-Harburg, Projektbericht zu UBA-Projekt 1460799A
- C. Franke, L. Weil, R. Niessner *Fresenius J. Anal. Chem. 1995*, 353, 203 - 205

## G

- Y. Goos, B. Geypens, M. Hiele, P. Rutgeerts, G. Vantrappen *Anal. Chim. Acta 1991*, 247, 223 - 227
- I. Grenthe, W. Stumm, M. Laaksoharju, A. C. Nilsson, P. Wikberg *Chem. Geol. 1992*, 98, 130 - 148
- T. W. Greene *Protective Groups in Organic Synthesis 1981*, 3rd ed., Wiley New York
- G. Grob Jr., G. Grob, K. Grob *J. Chromatogr. 1978*, 156, 1 - 20

## H

- D. L. Hachey, B. W. Patterson, P. J. Reeds *Anal. Chem. 1991*, 63, 919 - 923
- R. Härtel, J. Vehlow, J. Schneider, *Spectrochimica Acta B 1996*, 51, 1647 - 1653
- L. I. Hardy, R. W. Gillham *Environ. Sci. Technol. 1996*, 30, 57 - 65
- J. Hartlén, T. Lundgren in: J. J. R. Goumans, H. A. van der Sloot, T. G. Aalbers (Hrsg.): *Waste Materials in Construction 1991*, Elsevier Science Publishers B. V., 263 - 338
- L. F. Hawley in: L. E. Wise (Hrsg.) *Wood Chemistry, ACS Monograph Series 1946*, 97, 789 - 795
- H. C. Helgeson *American J. Sci. 1969*, 267, 729 - 804
- H. Herb, *Diplomarbeit an der Universität Karlsruhe, 1996*

- M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie* 1991, 4. Auflage, Thieme Stuttgart New York, 222
- H. Hirschlag, R. Köster *Fresenius J. Anal. Chem.* 1998, 362, 274 - 280
- N. Hoogen, R. Köster, H. Hirschlag *Tagungsband: Jahrestagung des GdCh Fachverbandes Wasserchemie* 1998, „Zur Mobilität von Schadstoffen aus komplexer anorganischer Matrix in wässrigen Systemen.“, V 20, 105 - 108
- N. Hoogen, *Diplomarbeit an der Universität Regensburg* 1997
- A. Hollerbach *Grundlagen der organischen Geochemie* 1985 Berlin
- K. Horch *VDI-Ber.* 1987, 13, 143 - 148

**I**

- ISA (Hrsg.) „*Restmüllverbrennung und Kreislaufwirtschaft*“, 1996, 2. Auflage, ISA Frankfurt

**J**

- B. Jäger „*Bestimmung der Zusammensetzung fester Abfälle*“ *Müllhandbuch März* 1988, Kennzahl 1720, Erich Schmidt Verlag Berlin
- K. Jay, L. Stieglitz *Chemosphere* 1995, 30, 1249 - 1260
- B. Johnke, G. Hoffmann *VGB Kraftwerkstechnik* 1993, 73, 903 - 910
- B. Johnke *Müll Abfall* 1994, Beiheft 31, 200 - 206
- B. Johnke „*Dioxinmissionen und Minderungsmaßnahmen aus Abfallverbrennungsanlagen*“, Vortrag UTECH Berlin, 1994
- C. A. Johnson, *Müll Abfall* 1994, 31, 92 - 95
- C. A. Johnson, S. Brandenberger, P. Baccini, *Environ. Sci. Technol.* 1995, 29, 142 - 147
- H.-J. Joschek, W. D. Mroß, *AbfallwirtschaftsJournal* 1993, 5, 133 - 138
- H.-I. Joschek, W. D. Mroß, J. Fluck, K. Korn, G. Fouquet, G. Janisch *AbfallwirtschaftsJournal* 1995, 7, 668 - 669
- H.-I. Joschek, I.-H. Dorn, T. Kolb *VGB Kraftwerkstechnik* 1995, 75, 370 - 379

**K**

- C. Kautt, *Dissertation an der Universität Karlsruhe* 1996
- M. Kersten, C. Moor, C. A. Johnson *Müll Abfall* 1995, 11, 748 - 758
- A. Kicherer, M. Christell, H. Seifert „*Ökobilanzielle Betrachtungen verschiedener Verfahren zur thermischen Hausmüllbehandlung, Feuerungstechnik*, in: B. Lenze (Hrsg.) *Festschrift W. Leuckel*, 1997, 385 - 408
- A. Kida, Y. Noma, T. Imada *Waste Managem.* 1997, 16, 527 - 536
- K. Kimura, M. Sawada, T. Shono *J. Chromatogr.* 1982, 240, 361 - 368
- C. S. Kirby, J. D. Rimstidt *Environ. Sci. Technol.* 1993, 27, 652 - 660
- G. Kluge, H. Saalfeld, W. Dannecker *Forschungsbericht Nr. 103 03 006* 1981, Umweltforschungsplan des Bundesministers des Inneren, Berlin
- D. R. Knapp, *Handbook of Analytical Derivatization Reactions* 1979, Wiley New York
- K. Knöthig *Dissertation an der Universität Regensburg*, in Vorbereitung
- D. S. Kosson, T. T. Kosson, H. A. van der Sloot *Evaluation of Solidification/Stabilization Treatment Processes for Municipal Waste Combustion Residues* 1993, NTIS PB93-229 870/AS
- U. Kowalczyk, U. Schirmer, R. Truppat *VGB Kraftwerkstechnik* 1995, 75, 961 - 967
- G. Kraschon, C. U. Schmidt, M. Bahadir *Müll Abfall* 1993, 25, 163 - 168
- T. A. J. Kuhlbusch *Environ. Sci. Technol.* 1995, 29, 2695 - 2702

**L**

- Länderarbeitsgemeinschaft Abfall, LAGA-Merkblatt „Verwertung von festen Verbrennungsrückständen aus Hausmüllverbrennungsanlagen“ 1983, 1/84, Erich Schmidt Verlag Berlin Bielefeld München
- Länderarbeitsgemeinschaft Abfall, LAGA-Merkblatt „Entsorgung von Rückständen aus Verbrennungsanlagen für Siedlungsabfälle“ 1994, Erich Schmidt Verlag Berlin Bielefeld München
- L. L. Lamparski, T. J. Nestruck *Chemosphere* 1989, 19, 27 - 31
- P. H. Laxen *Water Res.* 1985, 19, 1229 - 1236
- P. Lepom, P. Henschel *Müll Abfall* 1993, 7, 530 - 537
- S. B. Leschine *Annu. Rev. Microbiol.* 1995, 49, 399 - 426
- H. M. Liebich, C. Först *J. Chromatogr.* 1984, 309, 225 - 242
- W. L. Lindsay *Chemical Equilibria in Soils* 1979, J. Wiley & Sons New York
- V. Lopez-Avila, N. S. Dodhiwala, W. F. Beckert *J. Chromatogr. Sci.* 1990, 28, 468 - 476

**M**

- F. R. Mayo NBS Special Publication 357: Proceedings of the 4th Materials Research Symposium, Oct. 1970, Gaithersburg, MD, 95 - 99
- C. O. Meese *Liebigs Ann. Chem.* 1985, 67, 1711 - 1718
- J. A. Meima, R. N. J. Comans *Environ. Sci. Technol.* 1997, 31, 1269 - 1276
- H. Merten, H. Richter, A. Landrock, *GIT Labor-Fachzeitschrift* 1996, 10, 1008 - 1017
- A. Merz, J. Vehlow *Nachrichten Forschungszentrum Karlsruhe* 1995, 4, 235 - 245
- L. Morselli, S. Zappoli *Sci. Tot. Environ.* 1988, 73, 257 - 266
- J. C. Morris, W. Stumm „Redox equilibria and measurements of potentials in the aquatic environment“ in: R. F. Gould (Hrsg.) *Equilibrium Concepts in Natural Water Systems, Advances in Chemistry Series* 1967, 67, ACS Washington, D. C., 270 - 285
- MVV (Mannheimer Versorgungs- und Verkehrsgesellschaft mbH) „Abfall ist kein Zufall“ 1992, beziehbar über MVV Mannheim

**N**

- H. Nawrath, Diplomarbeit an der Universität-Gesamthochschule Paderborn 1997
- J. Nawrocki, I. Kalkowska, A. Dabrowska *J. Chromatogr. A* 1996, 749, 157 - 163
- K. Nick, H. F. Schöller, *GIT Fachz. Lab.* 1993, 5, 393 - 397
- N. Nimura, T. Kinoshita, T. Yoshida, A. Uetake, C. Nakai *Anal. Chem.* 1988, 60, 2067 - 2075

**P**

- L. Pan, M. Adams, J. Pawliszyn *Anal. Chem.* 1995, 67, 4396 - 4403
- L. Pan, J. Pawliszyn *Anal. Chem.* 1997, 69, 196 - 205
- D. D. Perrin „Organic Ligands“ 1979, IUPAC Chemical Data Series, 22, Pergamon Press Oxford New York
- G. Pfrang-Stotz, J. Schneider *Waste Manag. Res.* 1995, 13, 273 - 292
- V. Pichon, C. C. D. Coumes, L. Chen, S. Guenu, M. C. Hennion *J. Chromatogr.* 1996, 737, 25 - 33
- K. S. Pitzer, J. I. Kim *JACS* 1974, 96, 5701 - 5707
- T. Priester, R. Köster, S. H. Eberle *Müll Abfall* 1996, 6, 387 - 398

**R**

- K.-H. Radeke, M. Hellebrand, H. Schröder, H. Eichler, K. Heinrich, A. Roethe *Chemische Technik* 1997, 49, 132- 135



- J. Reichelt Dissertation am Institut für Straßen- und Eisenbahnwesen der Universität Karlsruhe 1996
- D. O. Reimann, Müll Abfall 1994, Beiheft 31, 30 - 37
- D. O. Reimann Müll Abfall 1994, Beiheft 31, 96 - 101
- D. O. Reimann, H. Hämmerli „Verbrennungstechnik für Abfälle in Theorie und Praxis“ 1995, Schriftenreihe Umweltschutz Bamberg, 53 - 74
- B. E. Richter, B. A. Jones, J. L. Ezzell, N. L. Porter Anal. Chem. 1996, 68, 1033 - 1039
- C. Roy, E. Chornet J. Anal. Appl. Pyrol. 1983, 5, 261 - 332
- J. Rubio, E. Matijevic J. Colloid Interface Sci. 1979, 68, 408 - 421
- L. Rupp, Mechanismen des thermischen Abbaus von Fetten und Fettsäuren 1986, Dissertation Universität Tübingen

## S

- W. Schäfer, P. Lux Umwelt 1995, 25, R4 - R25
- B. Schatowitz, G. Gercken J. Chromatogr. 1987, 409, 43 - 54
- F. Schinner, R. Öhlinger, E. Kandeler, R. Margesin in: Bodenbiologische Arbeitsmethoden, 2. Auflage 1993, Springer-Verlag Berlin, 100 - 103
- D. Schneider, K. Horch in: K. J. Thomé-Kozmiensky (Hrsg.) Müllverbrennung und Umwelt 1991, 5, EF-Verlag Berlin, 341 - 356
- F. Shafizadeh in: R. P. Overend, T. A. Milne, L. K. Mudge (Hrsg.) Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion 1985, Elsevier, 183 - 218
- N. C. Shantha, G. E. Napolitano J. Chromatogr. A 1992, 624, 37 - 51
- H. A. van der Sloot, R. N. J. Comans, T. T. Eighmy, D. S. Kosson in: M. Faulstich (Hrsg.) Rückstände aus der Müllverbrennung 1992, EF-Verlag Berlin, 331 - 346
- H. A. van der Sloot, R. N. J. Comans, T.T. Eighmy, D. S. Kosson in: M. Faulstich (Hrsg.) Interpretation of Municipal Solid Waste Incinerator Residue Leaching Data in Relation to Utilization and Disposal 1992, EF-Verlag Berlin
- H. A. van der Sloot, D. Hoede, P. Bonouvie Comparison of Different Regulatory Leaching Test Procedures for Waste Materials and Construction Materials, Netherlands Energy Research Foundation ECN 1993
- R. E. Smith, A. E. Martell Critical Stability Constants 1976, Vol. 4, Plenum Press New York
- D. Spuziak-Salzenberg, J. Ferber Abfallwirtschaftsjournal 1994, 6, 46 - 48
- D. H. Stämpfli, H. Belevi, R. Fontanive, P. Baccini „Reactions of Bottom Ash from Municipal Solid Waste Incinerators and Construction Waste Samples with Water“ 1990, EAWAG/AWS Projekt 3335, Dubendorf Schweiz
- J. J. Steketee, J. C. M. de Wit, G. J. van Rossum, L. G. C. M. Urlings in: J.J.J.M. Goumans, H. A. van der Sloot, Th. G. Aalbers (Hrsg.) Environmental Aspects of Construction with Waste Materials 1994, 507 - 517
- S. S. Stivala, L. Reich Polym. Eng. Sci. 1965, 5, 1 - 21
- W. Stumm, J. J. Morgan Aquatic Chemistry 1996, 3rd. Edition, Environmental Science and Technology, Wiley-Interscience Publication, 491 - 495

## T

- A. Taggart Handbook of Mineral Dressing, Ores and Industrial Materials 1948, Wiley New York
- H. F. N. Taylor „Hydration of the calcium silicate phases“ in: Cement Chemistry 1990, Academic Press London, 123 - 166
- E. J. M. Temminghoff, F. E. A. T. M. van der Zee, F. A. M. de Haan Environ. Sci. Technol. 1997, 31, 1109 - 1115
- H. P. Tobler Müll Abfall 1994, Beiheft 31, 207 - 214

**U**

- Umweltbundesamt (Hrsg.): Daten zur Umwelt - Der Zustand der Umwelt in Deutschland 1997, Erich Schmidt Verlag Berlin, 425 ff

**V**

- J. Vehlow, G. Pfrang-Stotz, J. Schneider „Reststoffe-Charakterisierung, Behandlung, Verwertung“ in: Symposium 25 Jahre LIT 5 Jahre TAMARA 1992, Kfk-Bericht Karlsruhe, 124 - 128
- J. Vehlow, KFK-Nachr. 1993, 4, 173 - 181
- J. Vehlow, C. Rittmeyer, H. Vogg, F. Mark, H. Kayen „Einfluß von Kunststoffen auf die Qualität der Restmüllverbrennung, GVC-Symposium Abfallwirtschaft, Würzburg, 17. - 19.10.1994, Preprints 203
- H. Vogg Chem. Ing. Technik 1984, 60, 740 - 744
- H. Vogg, L. Stieglitz Waste Mangagement Res. 1987, 5, 285 - 294
- H. H. Vogg „Ausgewählte stoffliche Gesichtspunkte der thermischen Abfallbehandlung“, FDBR-Symposium am 28.09.1995, Düsseldorf

**W**

- L. A. Wall NBS Special Publication 357: Proceedings of the 4th Materials Research Symposium, Oct. 1970, Gaithersburg, MD, 47 - 52
- U. Wahle, W. Kördel, W. Klein Intern. J. Environ. Anal. Chem. 1990, 39, 121 - 128
- M. Wahlström, H. Thomassen, J. Flybjerg, A. C. Veltkamp, C. Oscarsson, J. - L. Lundquist in: Environmental Aspects of Construction with Waste Materials 1994, Elsevier Science B. V., 257 - 270
- J. Weiß Ionenchromatographie, zweite Auflage, VCH Verlag Weinheim 1991, 219 - 230
- G. Wesselink, P. M. Dekker, T. G. Aalbers, Environmental Aspects of Construction with Waste Materials 1994, Elsevier Science B. V., 31 - 39
- T. J. Wolery, „EQ3/6, „A Software Package for Geochemical Modelling of Aqueous Systems: Package Overview and Installation Guide (Version 7.0)“ 1992, UCRL-MA-110662-PT-I, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, CA
- T. J. Wolery, „EQ3NR, A Computer Program for Geochemical Aqueous Speciation-Solubility Calculations: Theoretical Manual, User's Guide, and Related Documentation (Version 7.0)“ 1992, UCRL-MA-110662-PT-III, Lawrence Livermore National Laboratories, Livermore, CA
- P. Wunsch Dissertation an der Fakultät für Landwirtschaft und Gartenbau der Technischen Universität München 1995
- P. Wunsch, H.-P. Bipp „Verfahren zur Reduzierung der Schwermetallgehalte von schwermetallhaltigen Verbrennungs- und Pyrrolyserückständen“, Patentanmeldung 195 07 803.9

**Y**

- J. Yu, H. E. Jeffries, R. M. le Lacheur Environ. Sci. Technol. 1995, 29, 1923 - 1932