

Forschungszentrum Karlsruhe

in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6736

**Physikalisch-chemische Charakterisierung
von Kolloiden in Wasser/Reststoff-Systemen:
Kolloidgetragene Schwermetallmobilisierung
in Schlacken**

Wolfgang Ferstl

Institut für Technische Chemie

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

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

2002

Impressum der Print-Ausgabe:

**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

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde erstmals das geochemische Langzeitverhalten von Schlacken aus der Hausmüllverbrennung unter dem Aspekt der Mobilisierbarkeit von Kolloiden untersucht. Im Vordergrund stand die Bewertung einer kolloidalen Schadstoffmobilisierung sowie des Kolloidtransportes in aquatischen Systemen bei Kontakt mit der komplex aufgebauten Multikomponentenmatrix Schlacke.

Es wurden zwei unterschiedliche Ansätze zur Kolloidmobilisierung aus spezifikationsgemäß drei Monate abgelagerter Schlacke gewählt. Aus Batchversuchen wurde eine kritische Mobilisierungskonzentration an Calcium definiert, die bei etwa 0.55 mmol/l Calcium lag. Oberhalb dieser Werte fand keine Kolloidfreisetzung statt, unterhalb war eine drastische Zunahme an dispergierten Kolloiden in Abhängigkeit von der Elektrolytkonzentration zu erkennen. Bei Säulenversuchen konnten zwei Effekte für eine Kolloidmobilisierung verantwortlich gemacht werden: Zum einen wurde diese durch mäßig lösliche Calciumphasen in der Schlacke beeinflusst, die durch Erhöhung der Calciumkonzentration im Eluenten eine effektive Immobilisierung bewirken. Zum anderen konnten kolloidale Fragmente durch Auflösung von Siliziumphasen zusätzlich bei einer Elektrolyterniedrigung bereitgestellt werden. Für diesen Effekt wurden amorphe und pH-sensible Calciumsilikathydrate aus der Schlacke verantwortlich gemacht. Ergänzende Untersuchungen mit fünf Jahre alter Schlacke, die im Lysimeter gelagert wurde, lieferten erheblich geringere Mengen an mobilisierbaren Kolloiden.

Eine Charakterisierung der so erhaltenen Kolloide zeigte bei beiden Elutionsmethoden, daß die Kolloidmatrix im wesentlichen aus Phasen mit den kationischen Hauptbestandteilen Calcium, Silizium, Aluminium, Magnesium und Eisen aufgebaut ist. Es konnte gezeigt werden, daß nennenswerte Mengen an den für die umweltrelevanten Schwermetallen Kupfer, Blei, Zink und Chrom in der Kolloidmatrix eingebunden waren. Kristalline Phasen konnten den Kolloiden nicht eindeutig zugewiesen werden.

Weiterhin wurde dargestellt, daß es sich bei den Kolloiden um ein stark heterogenes Gemisch handelt. Vor allem im Säulenversuch besaßen sowohl zeit- als auch ortsaufgelöste Untersuchungen der Kolloide z.T. stark schwankende Elementzusammensetzungen bei ausgeprägt anisometrischen Partikelformen.

Es wurden mittels Sedimentations-Feld-Fluß-Fraktionierung und Ultrazentrifugation sphärische Äquivalentdurchmesser zwischen 3 und 1000 nm mit einem massengewichteten mittleren Durchmesser von etwa 200 nm festgestellt. Vor allem Kolloide mit sehr kleinen Durchmessern zwischen 3 und 30 nm stellten sich als instabil hinsichtlich ihrem Koagulationsverhalten heraus. Zeitlich aufgelöste Größenmessungen mittels Photonenkorrelationspektroskopie und Laserinduzierter Breakdown-Detektion lieferten einen Anstieg des mittleren Durchmessers während der Elution.

Abschließende Untersuchungen der Schlacke als Transportmedium für Modellkolloide in Form von Polymerstandards brachten Aufschluß über die Transportreichweite der Partikel in Abhängigkeit von Elektrolytkonzentration und -wertigkeit, sowie vom effektiven Korn Durchmesser der Schlacke. Die Ergebnisse wurden mit den Bedingungen verglichen, wie sie in aufbereiteter Schlacke zu finden sind. Demnach konnte unter gegebenen Versuchsbedingungen Transportreichweiten von nur wenigen Millimetern erreicht werden, bevor eine effektive Immobilisierung stattfindet.

Die erhaltenen Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß auch längerfristig nicht mit einem weitreichenden kolloidgetragenen Schwermetalltransport durch hydrophobe Kolloide zu rechnen ist.

Abstract

PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERIZATION OF COLLOIDS IN WATER/RESIDUE-SYSTEMS. COLLOID FACILITATED HEAVY METAL MOBILIZATION IN BOTTOM ASHES

Within the bounds of these investigations, the geochemical long-term behaviour of bottom ashes from a municipal solid waste incinerator were assessed with respect to the mobilization of colloids. Special emphasis was placed on considerations of colloidal contaminant release as well as the colloidal transport in slags.

Two different approaches for colloid mobilization from slags, stored for three month, were chosen. From batch experiments a critical mobilization concentration of about 0.55 mmol/l calcium was defined. Above this value, no colloid release occurred, but below, a strong increase appeared with a strong dependence on the calcium concentration in solution. In column experiments, two effects were responsible for the colloid mobilization: On the one hand, due to the moderate solubility of the calcium phases in slags, a decrease of the effectivity of the colloid release was obtained with an increase of the calcium concentration of the solution. On the other hand, a dissolution of silicon phases occurred, so additional colloidal fragments were provided. For this effect amorphous and pH-sensitive calciumsilicatehydrate phases were hold to be responsible. Further investigations with bottom ashes, that were aged for five years in a lysimeter, showed much lower colloid concentrations in the effluent.

In both elution methods, a characterization of the received colloids yielded a composition with calcium, silicon, aluminium, magnesium and iron as major elements. It turned out that significant amounts of the ecologically undesirable heavy metals copper, lead, zinc and chromium were bound to the colloidal matrix. Crystalline phases could not be assigned to the colloids.

Furthermore it was shown, that colloids are strongly heterogeneous in composition. Especially column experiments yielded in both time and space resolved measurements considerable changes in element composition with strongly varying anisometric particle shapes.

By means of sedimentation-field-flow-fractionation and ultracentrifugation spherical equivalent diameters between 3 and 1000 nm and a mass average diameter of about 200 nm were calculated. Colloids with diameters between 3 and 30 nm proved to be unstable with respect to their coagulation behaviour. Time resolved measurements by means of photon correlation spectroscopy and laser induced breakdown detection brought an increase of the mean diameter during colloid mobilization.

Final investigations of bottom ashes as transport media for model colloids (that is, polymer standards) were performed to provide information about the travel distance of the particles dependent on the electrolyte concentration and valency of the cations in solution, as well as the effective grain diameter of the bottom ashes. The results were compared with conditions found in typical recycled slags. Under given experimental conditions only travel distances of few millimeters could be achieved, before effective immobilization took place.

The obtained results allow the conclusion, that no long-range colloid facilitated heavy metal transport may affect the environment.

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG	1
1.1	Problemstellung und Zielsetzung	1
1.2	Siedlungsabfälle und thermische Abfallbehandlung	4
1.2.1	Zusammensetzung von Hausmüll	4
1.2.2	Feuerungstechniken	5
1.2.3	Aufbau einer Rostfeuerungsanlage	6
1.2.4	Stoffströme aus der Müllverbrennung	7
1.2.5	Rechtlicher Hintergrund der Hausmüllverbrennung	9
1.3	Mobilisierbarkeit von Schadstoffen – gelöste und kolloidale Systeme	11
1.4	Aquatische Kolloide	12
1.4.1	Definition	12
1.4.2	Eigenschaften	13
1.4.2.1	Vorkommen, Entstehung und Bedeutung von Kolloiden in der Natur	13
1.4.2.2	Stabilitätsverhalten und Immobilisierung von Kolloiden	15
1.4.2.3	Mobilisierbarkeit von Kolloiden in porösen Medien	17
2	CHARAKTERISIERUNG DER SCHLACKE	19
2.1	Probenahme, Lagerung und Aufbereitung	19
2.1.1	Ziel der Probenahme	20
2.1.2	Beschreibung der beprobten Anlage (Stand 1994/95)	20
2.1.3	Probenahme und -aufbereitung	21
2.2	Zusammensetzung der Schlacke	23
2.2.1	Allgemeine Zusammensetzung	23
2.2.2	Korngrößenverteilung	25
2.2.3	Phasen- und Elementzusammensetzung	26
2.3	Puffervermögen und pH-abhängiges Auslaugverhalten	29
2.3.1	Titration von Schlacken und ANC-Bestimmung	29
2.3.2	Puffervermögen der Schlacken	31
2.3.2.1	Prinzipieller Titrationsverlauf	31
2.3.2.2	Löslichkeitsverhalten der Elemente bei pH-Änderung	32
2.3.2.3	Vergleich untersuchter Siebfraktionen und Schlacketypen	34
2.4	Zusammenfassung und Diskussion	35
3	MOBILISIERUNG VON KOLLOIDEN AUS SCHLACKE	37
3.1	Elementanalyse von kolloidalen Suspensionen	39
3.1.1	Überlegungen zur Bestimmung von Elementkonzentrationen in Suspensionen	39
3.1.2	Ergebnisse und Diskussion	40
3.2	Elutionsmethoden	42
3.3	Batchexperimente	45
3.3.1	Kolloidmobilisierung in Schlacke S(ab)	46
3.3.2	Leitfähigkeit und Lösungszusammensetzung	48

3.3.3	Kritische Elektrolytkonzentration der Kolloidmobilisierung	50
3.3.4	Kolloidmobilisierung in Schlacke S(Lys).....	51
3.3.5	Änderungen des Phasenbestandes der Schlacke	52
3.4	Säulenexperimente	54
3.4.1	Allgemeiner Versuchsverlauf	55
3.4.2	Kolloidaler Anteil der Dispersion.....	60
3.4.3	Einfluß der Mobilisierung von der Elutionsdauer	65
3.4.4	Einfluß des Schlackealters auf die Kolloidmobilisierung.....	68
3.4.5	Einfluß der Elektrolytkonzentration auf die Kolloidmobilisierung	70
3.4.6	Änderungen des Phasenbestands der Schlacke.....	72
3.4.7	Bedeutung des pH-Wertes für die Kolloidmobilisierung	73
3.4.8	Modellvorstellung zum Mechanismus der Kolloidmobilisierung.....	76
3.5	Abschätzung der Kolloidkonzentration	77
3.6	Zusammenfassung und Diskussion.....	79
4	ZUSAMMENSETZUNG UND MORPHOLOGIE DER KOLLOIDE	81
4.1	Elementzusammensetzung der Kolloide	82
4.1.1	Allgemeines	82
4.1.2	Ergebnisse und Diskussion	83
4.2	Phasenbestand der Kolloide	87
4.3	Morphologie und orts aufgelöste Elementzusammensetzung	88
4.3.1	Methodik.....	88
4.3.2	Ergebnisse und Diskussion	88
4.4	Zusammenfassung und Diskussion.....	92
5	STABILITÄT UND GRÖßENCHARAKTERISIERUNG DER KOLLOIDE	93
5.1	Auswahl der Methoden.....	93
5.2	Stabilitätsbeurteilung durch das Zetapotential.....	94
5.2.1	Prinzip des Zetapotentials.....	94
5.2.2	Ergebnisse und Diskussion	95
5.3	Größenuntersuchungen	97
5.3.1	Methoden und Ergebnisinterpretation am Beispiel einfacher Systeme	97
5.3.1.1	Dynamische Lichtstreuung (PCS).....	97
5.3.1.2	Laserinduzierte Breakdown Detektion (LIBD).....	97
5.3.1.3	Sedimentations-Feld-Fluß-Fraktionierung (SdFFF)	98
5.3.1.4	Zusammenfassung und Vergleich der Methoden.....	104
5.3.2	Größencharakterisierung der Realproben	106
5.3.3	PCS- und LIBD-Untersuchungen von Realproben.....	106
5.3.4	SdFFF-Untersuchungen von Realproben.....	108
5.3.4.1	Größenverteilung und Beurteilung der Konzentrationssignale	110
5.3.4.2	Beurteilung des nicht retardierten Kolloidanteils	115
5.3.4.3	Zeitliches Verhalten der Größenverteilung.....	116
5.4	Zusammenfassung und Diskussion.....	118

6	TRANSPORT VON KOLLOIDEN IN DER SCHLACKEMATRIX	120
6.1	Allgemeines	120
6.1.1	Theorien und Grundlagen zur Transportbeschreibung	120
6.1.2	Experimentelle Vorgehensweise	122
6.2	Ergebnisse	123
6.2.1	Säulenparameter und Verlauf der Experimente	123
6.2.2	Einfluß der Elektrolytkonzentration	124
6.2.3	Einfluß des effektiven Korndurchmessers in der Matrix	126
6.2.4	Einfluß der Kolloidgröße	127
6.3	Zusammenfassung und Diskussion.....	128
7	EXPERIMENTELLER TEIL	130
7.1	Allgemeines	130
7.1.1	Reinstwasseranlage.....	130
7.1.2	Zentrifugation und cut-off	130
7.2	Analytische Verfahren für anorganische Kenngrößen.....	131
7.2.1	Elementanalytik mittels ICP-AES	131
7.2.2	Röntgenpulverdiffraktometrie	133
7.2.3	Untersuchungen mit dem Rasterelektronenmikroskop	134
7.2.4	Versuche zum Puffervermögen	135
7.2.4.1	Automatisierte Titration der Schlacke	135
7.2.4.2	Titration der Schlacke im Batchexperiment.....	135
7.2.5	Analyse zur Bestimmung des anorganischen Kohlenstoffs.....	136
7.3	Analytische Verfahren für kolloidchemische Kenngrößen	137
7.3.1	Methoden zur Bestimmung der Kolloidgröße	137
7.3.1.1	Statische Lichtstreuung.....	137
7.3.1.2	Dynamische Lichtstreuung	141
7.3.1.3	Laserinduzierte Breakdown Detektion.....	143
7.3.1.4	Sedimentations-Feld-Fluß-Fraktionierung SdFFF ¹	144
7.3.2	Elektrophoretische Mobilität und Zetapotential	148
7.4	Experimenteller Aufbau der Versuchsstände.....	151
7.4.1	Batchversuche zur Kolloidmobilisierung	151
7.4.2	Säulenversuche zur Kolloidmobilisierung	151
7.4.3	Säulenversuche zum Kolloidtransport	152
8	ANHANG	155
8.1	Alphabetisches Literaturverzeichnis	155
8.2	Abkürzungsverzeichnis.....	163

1 Einleitung

1.1 Problemstellung und Zielsetzung

In der Bundesrepublik Deutschland fielen im Jahr 1993 laut statistischen Erhebungen des Umweltbundesamtes etwa 43.5 Millionen Mg an Siedlungsabfall an. Davon waren etwa 32 Millionen Mg normaler Hausmüll und 10.5 Mio. Mg hausmüllähnlicher Gewerbeabfall. Etwa 13 Mio. Mg wurden entsprechend der Verpackungsverordnung sortiert und wiederverwertet¹. Weiterhin wurden geringe Mengen der sogenannten Reststoffe in Kompostierungsanlagen (3 Mio. Mg) behandelt. Der Großteil des Siedlungsabfalls wird derzeit noch unbehandelt deponiert.

1995 wurden in Deutschland in 52 Müllverbrennungsanlagen etwa 11 Mio. Mg an Siedlungsabfall thermisch behandelt. Durch die Verbrennung wird eine Gewichtsreduktion auf etwa 30 % der eingegangenen Masse erreicht. Die Volumenreduktion beträgt bis zu 90 %². Der mit Abstand größte Anteil am Reststoffstrom ist mit knapp 90 % die Rostasche, auch Müllverbrennungsschlacke genannt³. Moderne Anlagen, die nach dem Stand der Technik arbeiten, erlauben eine weitgehende Inertisierung und Hygienisierung des Abfalls, wie sie vom Gesetzgeber in Verwaltungsvorschriften vorgeschrieben sind⁴. Als maßgebliche Qualitätskriterien gelten ein möglichst niedriger Kohlenstoffgehalt sowie beim Kontakt mit Wasser ein möglichst niedriger Schwermetallgehalt im Eluat⁵. Nach der Technischen Anleitung Siedlungsabfall (TASi, Ziffer 12) wird diese Vorschrift ab 2005 verpflichtend sein. Da die strengen Anforderungen an die Deponierung der Reststoffe insbesondere hinsichtlich der Inertisierung und Hygienisierung bisher ausschließlich durch thermische Behandlung zu erfüllen sind, wird die Bedeutung der Müllverbrennungsanlagen in den nächsten Jahren weiter zunehmen. Die bisher häufig praktizierte Deponierung unbehalteter Abfälle verursacht, bedingt durch die Verschiedenartigkeit der Stoffe im Deponiekörper, kaum beeinflussbare chemische, physikalische und mikrobiologische Prozesse⁶.

Die bei der Verbrennung als Reststoff anfallende komplexe Multikomponentenmatrix Schlacke wird neben der Deponierung vorzugsweise als Sekundärrohstoffe im Straßen- und Wegebau sowie in Lärmschutzwällen und Dämmen eingesetzt. Die stoffliche Verwertung ist weniger wichtig, um Ressourcen zu schonen; vielmehr läßt sich dadurch an kostbarem Deponieraum sparen. Von knapp 3 Millionen Mg anfallender Schlacke wurden 1993 etwa 1.8 Millionen Mg verwertet⁷.

¹ UMWELTBUNDESAMT (HRSG): *Daten zur Umwelt - Der Zustand der Umwelt in Deutschland* 7. Aufl. Berlin: Erich Schmidt Verlag & Co., 2001, S. 59-82

² REIMANN, D.O.: Menge, Beschaffenheit und Verwertungsmöglichkeiten von MV-Schlacke-Gesamtübersicht. In: *Müll Abfall* Beiheft 31 (1994), S. 30-37

³ VEHLOW, J.: Bewertung des Umweltverhaltens von Reststoffen der Müllverbrennung. In: *KfK-Nachr.* 25 (1993), Nr. 4, S. 173-181

⁴ Technische Anleitung (TA) Siedlungsabfall vom 14.05.1993

⁵ VOGG, H.: Stellung der Abfallverbrennung in der Abfallwirtschaft - Stand und Tendenzen. In: THOMÉ-KOZMIENSKY, K.J.: Müllverbrennung und Umwelt. Bd. 4. 1. Aufl. Berlin: Ef-Verlag für Energie- und Umwelttechnik GmbH, 1990, S. 1-14

⁶ BARNISKE, L.; JOHNKE, B.: *Die Abfallverbrennung im Spannungsfeld einer modernen Abfallentsorgung* In: THOMÉ-KOZMIENSKY, K.J.: Müllverbrennung und Umwelt Bd. 4. 1. Aufl. Berlin: Ef-Verlag für Energie- und Umwelttechnik GmbH, 1990, S. 15-35

⁷ JOHNKE B.: Schlackeverwertung und -entsorgung unter Beachtung der Vorgaben gesetzlicher und technischer Regelungen. In: *Müll Abfall* Beiheft 31 (1994), S. 200-206

Für eine vorschriftsmäßige Einteilung zur Wiederverwertung bzw. Deponierung wird die Eluierbarkeit der Schwermetalle als weiteres Kriterium vor allem an frischer Schlacke nach DIN in einem Elutionstest untersucht⁸. Zeitliche Veränderungen innerhalb der Schlacke durch längere Kontaktzeiten mit Wasser, die das Elutionsverhalten der Schwermetalle beeinflussen können, werden nicht berücksichtigt. Das Ergebnis dieser Tests ist deshalb wenig aussagekräftig.

Bei Verwendung von Schlacke als Sekundärrohstoff muß das geochemische Langzeitverhalten quantifiziert werden, um ein Gefahrenpotential abzuschätzen. Die Langzeitstabilität ist Kriterium für eine ökologisch sinnvolle Nutzung der Rostasche. Bei einer Verbringung der Schlacke im Erdreich für bauliche Maßnahmen muß von einer langen Kontaktzeit mit Wasser ausgegangen werden. Besonders eine Mobilisierung stark angereicherter und bedenklicher Schwermetalle wie Kupfer, Zink, Blei und Chrom sollte auf lange Sicht unterbunden werden.

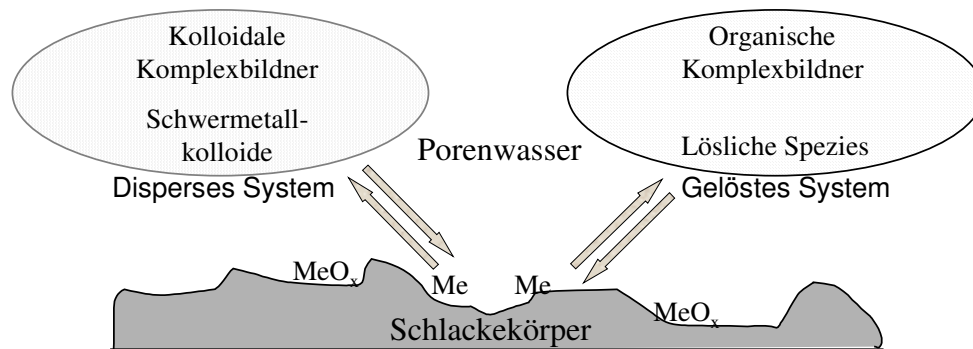


Abbildung 1-1: Potentielle Möglichkeiten der Mobilisierung von Schwermetallen beim Langzeitkontakt zwischen Schlacke und Wasser. Kolloide können Oberflächenkomplexe bilden sowie auch in ihrer Zusammensetzung Schwermetalle beinhalten. Im gelösten System sind die vorliegenden Bindungsformen der Schwermetalle und mögliche organische Komplexbildner zu berücksichtigen.

Die Löslichkeit der Schwermetalle hängt im wesentlichen von den vorliegenden Bindungsformen sowie dem pH-Wert des Porenwassers im Schlackekörper ab. Durch Umwandlung der vorliegenden Spezies kann es zu einer Beeinflussung der Schwermetalllöslichkeit kommen. Reaktionen wie Carbonatisierung und Hydrolyse können von entscheidender Bedeutung sein. Generell gilt, daß die Schwermetalle vor allem durch ein starkes Absenken des pH-Wertes zunehmend in Lösung gehen⁹.

Neben Veränderungen dieser anorganischen Parameter kann es auch zu einer erhöhten Mobilisierung durch im System vorhandene Komplexbildner kommen. Es wurden bereits Untersuchungen bei organischen Komplexbildnern durchgeführt. Unterschiedliche Autoren liefern hier zum Teil gegensätzliche Ergebnisse^{10,11}.

⁸ 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

⁹ MEIMA, J. A.; COMANS, R. N. J.: Geochemical Modeling of Weathering Reactions in Municipal Solid Waste Incinerator Bottom Ash. In: *Environ. Sci. Technol.* 31 (1997), S. 1269-1276

¹⁰ MEIMA, J.A.; ZOMEREN, A. van; COMANS, R.N.J.: Complexation of Cu with Dissolved Organic Carbon in Municipal Solid Waste Incinerator Bottom Ash Leachates. In: *Environ. Sci. Technol.* 33 (1999), S. 1424-1429

¹¹ HIRSCHLAG, H.: Zum Geochemischen Langzeitverhalten von Müllverbrennungsschlacken; Analytik organischer Restkomponenten und deren Einfluß auf die Schwermetallmobilisierung. In: FORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE: Wissenschaftliche Berichte. FZKA 6221. Karlsruhe, 1999

Eine weitere Möglichkeit, mit der Schwermetalle eine bestimmte Mobilisierung erfahren können ist ein kolloidgetragener Transport^{12,13}. Es wurde festgestellt, daß es durch extern zugeführte Kolloide zu einer nennenswerten Schwermetallerhöhung in Schlackeeluaten kommen kann¹⁴. In Deponien wurden bereits Sickerwasserproben auf ihren Schwermetallgehalt untersucht. Dabei wurde festgestellt, daß ein Großteil der Schwermetalle kolloidgebunden vorlag¹⁵. Durch Sorption am Kolloid (auch Nanopartikel genannt) entstehen Oberflächenkomplexe, die sehr stabil sein können. Handelt es sich um eine Dispersion, bei der die Kolloide elektrostatisch stabilisiert sind, kann ein erhöhter Schwermetalltransport stattfinden. Ebenso sind theoretisch unlösliche Schwermetallverbindungen denkbar, die auf Grund ihrer kolloidalen Größe selbst als Feststoff mobil sein können.

Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung eines potentiellen kolloidgetragenen Schadstofftransports. Die Vorgehensweise in der Arbeit ist in Abbildung 1-2 zusammengefaßt. Der Schwerpunkt lag hier auf der Untersuchung der aus der Schlackematrix mobilisierbaren Kolloide. Neben der Beschreibung des Mobilisierungsmechanismus sollten die so erhaltenen Nanopartikel eingehend charakterisiert werden. Im Vordergrund stand die allgemeine Element- und Phasenzusammensetzung sowie der Anteil an den ökologisch bedenklichen Schwermetallen Kupfer, Blei, Zink und Chrom. Besonders die Schwermetallanalytik wurde im Spurenkonzentrationsbereich durchgeführt. Als weitere Charakterisierung wurden die Kolloide mit Hilfe unterschiedlicher Methoden auf ihre Größe untersucht. Zusätzlich zum Stabilitätsindikator Zetapotential wurden Versuche zur Ermittlung der Transportreichweite durchgeführt, die eine Abschätzung des kolloidal verursachten Gefahrenpotential in einem Wasserleiter zulassen.

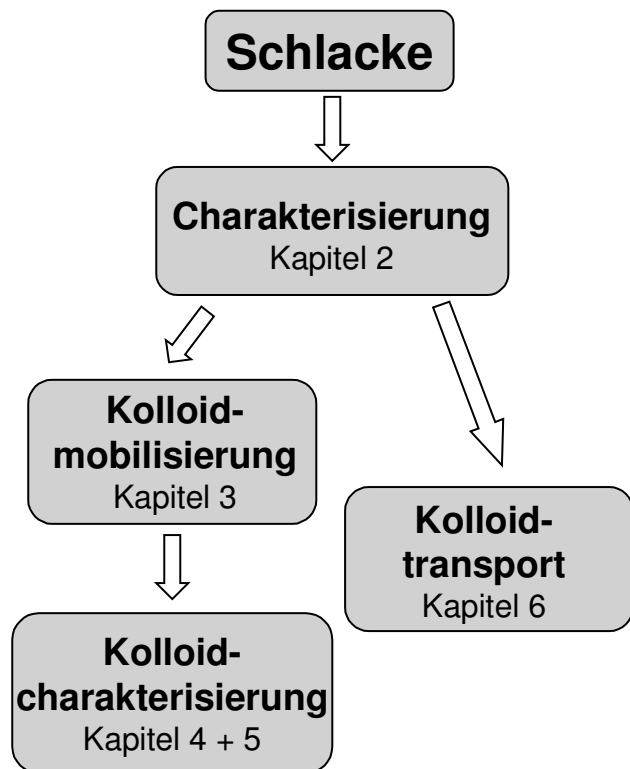


Abbildung 1-2: Prinzipieller Vorgehensweise in der Arbeit

¹² MCCARTHY, J.F.; DEGUELDRE, C.: Sampling and Characterization of Colloids and Particles in Groundwater for Studying their Role in Contaminant Transport. In: BUFFLE, J. und VAN LEEUWEN, H.P.: Environmental Particles. Bd. 1. Michigan: Lewis Publishers, 1992, S. 247

¹³ PULS, R.W.: Colloidal Considerations in Groundwater Sampling and Contaminant Transport Predictions. In: Nuclear Safety 31 (1990), S. 58-65

¹⁴ ARZT, N.S.; FRANKLIN, P.; FRANKLIN, M.A.: Effects of Changing Waste Characteristics on Combustion Fuel Quality in Municipal Solid Waste Combustion. Conference Papers and Abstracts April 15th- 19th., 1991

¹⁵ JENSEN, D.L.; CHRISTENSEN, T.H.: Colloidal and Dissolved Metals in Leachates from four Danish Landfills. In: Wat. Res. 33 (1999), S. 2139-2147

1.2 Siedlungsabfälle und thermische Abfallbehandlung

1.2.1 Zusammensetzung von Hausmüll

Die Zusammensetzung von Siedlungsabfällen (d.h. Hausmüll und hausmüllähnlichem Gewerbeabfall) ist naturgemäß extrem inhomogen. Entsprechend schwierig ist deshalb eine statistische Erhebung. Die letzten deutschlandweit flächendeckenden Untersuchungen hinsichtlich der Hausmüllzusammensetzung wurden in den Jahren 1983/84 vom Umweltbundesamt durchgeführt. Die Daten sind in Abbildung 1-3 dargestellt. Die heutige Hausmüllzusammensetzung dürfte sich von dieser mittleren Zusammensetzung zum Teil stark unterscheiden, da die Abtrennung von Wertstoffen seit dieser Zeit erheblich vorangeschritten ist. Mittlerweile stehen in ganz Deutschland verteilt Container für Gläser, um diese einer Wiederverwertung zuzuführen. Zu einem gewissen Anteil werden zusätzlich Metalle, Kunststoffe und Papier wiederverwertet. Das Ausmaß dieser Maßnahmen ist nur schwer nachzuvollziehen und kann von der lokalen Abfallwirtschaftsstrategie abhängen¹⁶.

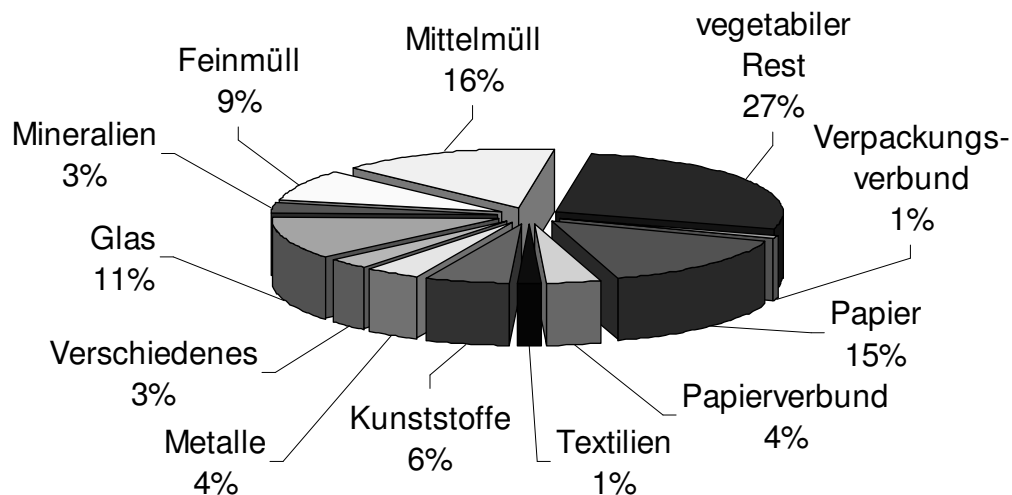


Abbildung 1-3: Zusammensetzung von Hausmüll. Basis sind die Daten aus der statistischen Erhebung des Umweltbundesamtes aus dem Jahre 1984.

Die Höhe des Heizwertes, der stark von der Zusammensetzung des Mülls abhängt, ist wichtig für den Betrieb der Verbrennungsanlage und beeinflusst die aus der Abwärme verwertbare Energie. Er schwankt etwa zwischen 8000 und 13000 kJ/kg und besitzt damit einen höheren Brennanteil als z.B. der natürliche Brennstoff Torf¹⁷. Vor allem der vegetabile Rest beeinträchtigt mit seinem hohen Wasseranteil die Güte des Brennstoffs sehr stark. Eine Abtrennung des kompostierbaren Anteils erhöht damit den Brennwert. Demgegenüber wirkt sich die Abnahme von Papier und Pappe negativ auf die Verbrennung aus¹⁴.

¹⁶ VEHLow, J.: Municipal Solid Waste Management in Germany. In: *Waste Manag.* 16 (1996), S. 367-374

¹⁷ JOSCHEK, H.-I.; MROB, W.D.; FLUCK, J.; KORN, K.; FOUQUET, G.; JANISCH, G.: Verbrennung von Abfällen. In: *Abfallwirtschafts-Journal* 7 (1995), S. 668-670

1.2.2 Feuerungstechniken

Prinzipiell kann bei den Feuerungstechniken je nach Temperatur zwischen konventionellen Niedertemperatur- (>850°C Feuerraumtemperatur) und Hochtemperaturverfahren (>1200°C) unterschieden werden. Hochtemperaturverfahren wie Thermoselect¹⁸ oder das Siemens Schwel-Brennverfahren¹⁹ zielen hierbei in erster Linie auf eine Wiederverwertung der sehr hochwertigen festen Stoffströme ab. Die erhaltenen Schlacken weisen durch die bei hohen Temperaturen entstehende Verglasung eine extrem hohe Homogenisierung und Inertisierung auf²⁰. Das Schwel-Brennverfahren ermöglicht zusätzlich eine Abtrennung von Wertstoffen vor der eigentlichen Verbrennung mit hoher Sortenreinheit. Derzeit gibt es noch wenig Erfahrung mit diesen Behandlungsmethoden. Vor allem das technische Upscaling von Versuchsanlagen- auf Großanlagenmaßstab (etwa 20 Mg/h) ist noch nicht vollständig abgeschlossen.

Herkömmliche Niedertemperaturverfahren sind bereits erprobt und deshalb weit verbreitet. Die Art des Feuerraums hängt in der Regel vom Einsatzgebiet der Anlage ab^{21,22}. Drehrohröfen sind universell einsetzbar. Es können feste, pastöse und flüssige Abfälle verbrannt werden. Sie sind vor allem bekannt durch ihre Unempfindlichkeit gegenüber aggressiven Abfallgemischen. Durch Temperaturen von üblicherweise bis zu 1400°C wird der Drehrohröfen wegen der vollständigen Verbrennung bevorzugt bei der Entsorgung von Sonderabfall eingesetzt. Bei homogenen und sehr feuchten Abfällen kommen vor allem Wirbelschichtöfen zum Einsatz, hauptsächlich für die Verbrennung von Klärschlämmen.

Die klassische Methode zur Verbrennung von Hausmüll sowie hausmüllähnlichem Abfall ist die Rostfeuerung mit seinen unterschiedlichen Varianten. Sie erlaubt einen hohen Durchsatz bei guter Nutzung der Wärme. Etwa 90 % der Hausmüllverbrennungsanlagen sind Rostfeuerungsanlagen. Dafür sind vor allem folgende Gründe relevant¹¹:

1. Die Rostfeuerung ist für die Verfeuerung von stark inhomogenem Abfall gut geeignet. Durch eine passende Regelung kann sowohl Müll mit niedrigem als auch mit hohem Heizwert ausreichend verbrannt werden.
2. Langjährige Erfahrungen ermöglichen eine realistische Abschätzung von Investitions- und Betriebskosten.
3. Die gesetzlichen Anforderung nach der 17. BimSchV³¹ an die Verbrennung können durch entsprechende bauliche Maßnahmen (Rauchgasreinigung) leicht eingehalten werden.

¹⁸ STAHLBERG, R.: Thermoselect: Abfallvergasung und -einschmelzung unter Einsatz von Sauerstoff im geschlossenen System. In: *Müll Abfall* Beiheft 31 (1994), S. 77-81

¹⁹ MAY, K.W.; REDMANN, E.: Verwertbare Stoffe aus Restmüll durch das Schwel-Brenn-Verfahren. In: *Müll Abfall* Beiheft 31 (1994), S. 73-76

²⁰ JOVANOVIĆ, I.: Langzeitverhalten von Schmelzgranulat aus dem Siemens Schwel-Brenn-Verfahren in aquatischen Systemen. In: FORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE: Wissenschaftliche Berichte. FZKA 6007. Karlsruhe, 1997, S. 1-4

²¹ JOSCHEK, H.-I.; DORN, I.-H.; KOLB, T.: Der Drehrohröfen. In: *VGB Kraftwerkstechnik* 75 (1995), S. 370-379

²² THOMÉ-KOZMIENSKY, K.J.: *Thermische Abfallbehandlung*, K.J. Berlin: EF-Verl. für Energie- und Umwelttechnik, 1994, S. 125-281

1.2.3 Aufbau einer Rostfeuerungsanlage²²

Der angelieferte Hausmüll wird mit Hilfe eines Krans über einen Einfülltrichter mit einem Beschickstößel auf den Rost aufgegeben. Dort angekommen wird der Müll in drei Verfahrensschritten thermisch behandelt. Zunächst wird dem Abfall das Wasser entzogen (A). Gleichzeitig beginnen leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe langsam auszugasen. Nach ausreichender Trocknung wird das Rostgut gezündet (B) und verbrannt. In der Nachbrennzone werden schließlich letzte Reste verbrannt und gesintert (C). Teilweise erfolgt je nach lokal vorliegender Temperatur auch ein Aufschmelzen der Schlacke.

Die Verbrennung wird über die Primärluft gestartet, die von unten durch den Rost anströmt. Die Zufuhr erfolgt in der Regel unterstöchiometrisch, um zu hohe Temperaturen und damit ein Versintern und Anbacken von fast bzw. vollständig geschmolzener Schlacke an den Rost zu verhindern. Nicht vollständig verbrannte Gase (z.B. CO, H₂) werden erst mit Hilfe eines sekundären Luftkreislaufes in der Brennkammer nachverbrannt. Die Abgase werden zur Energiegewinnung über Kessel mit Wärmetauschern geleitet und nach Filtern zur Partikelentfernung in der Rauchgasreinigung aufwendig gesäubert und gewaschen.

- 1 Abfallaufgabe
- 2 Beschickstößel
- 3 Feuerraum
- 4 Feuerrost
- 5 Unterwindzone
- 6 Primärluftsystem
- 7 Schlackeaustrag
- 8 Sekundärluft
- A Müllbett
- B Trocknungs-/Zündzone
- C Hauptverbrennungszone
- D Nachbrennzone

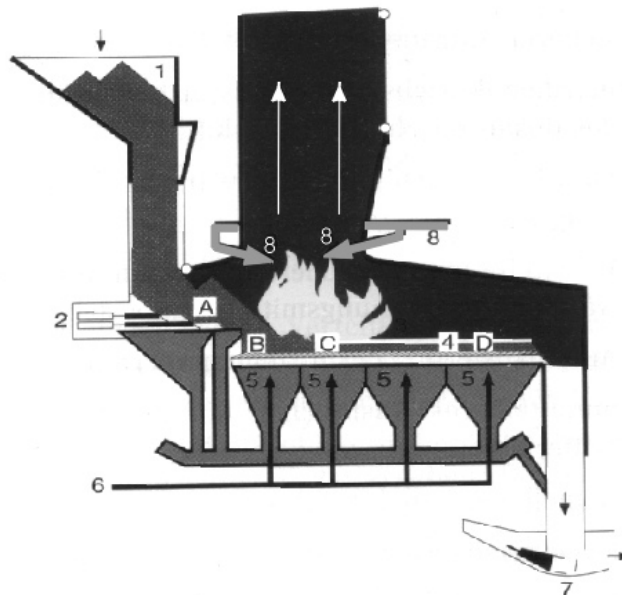


Abbildung 1-4: Typischer Aufbau eines modernen Rostofens²². Die Primärluft wird im Unterschub eingeleitet. Eine vollständige Verbrennung unverbrannter Gase erfolgt erst mit der Sekundärluft

Nach der Verbrennung fällt die heiße Rostasche in den sogenannten Naßentschlacker, soweit vorhanden. Hier finden die ersten Alterierungsprozesse statt. Die Oxide von Alkali und Erdalkali werden in Hydroxide umgewandelt. Ein Großteil der löslichen Chloride und Sulfate wird hier bereits ausgewaschen. Nach Abzug aus dem Naßentschlacker enthält die Schlacke dann etwa 20-30 % physikalisch und chemisch gebundenes Wasser²³.

Die Geometrie des Feuerraums und die Konzeption des Rostes sind abhängig von der Beschaffenheit des aufgegebenen Mülls. Mit Hilfe der Abgasführung kann die Trocknungsge-

²³ REIMANN, D.O.: Zeitgemäße Restabfallverbrennung. In: *Schriftenreihe Umweltschutz, Bamberg* (1993)

schwindigkeit beeinflusst werden. Sind sehr feuchte Abfälle zu erwarten, so ist die Gegenstromtechnik (d.h. die heißen Abgase verlaufen entgegengesetzt zur Transportrichtung des Abfalls) am besten geeignet.

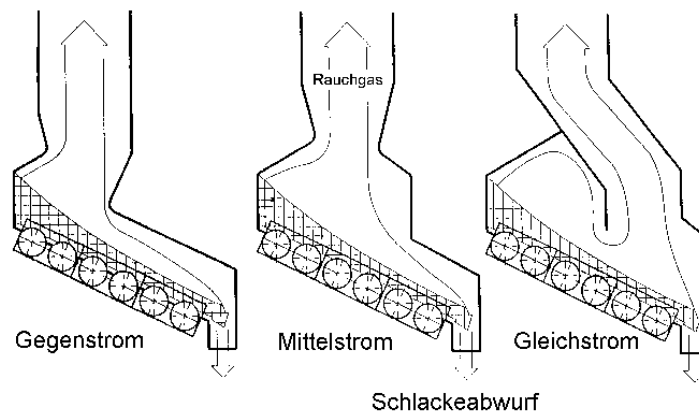


Abbildung 1-5: Prinzipielle Geometrien des Feuerraums. Sie haben erheblichen Einfluß auf den Ausbrand des Abfalls.

Wird im Abfall ein hoher Heizwert erwartet, wird die Gleichstromverbrennung bevorzugt. In diesem Fall verlaufen Brennstoff und Abgase in gleicher Richtung. Durch diese Maßnahme wird die Trocknungszeit verlängert und die eigentliche Verbrennung verkürzt. Die Mittelstromverbrennung stellt einen Kompromiß der beiden Methoden dar.

Bezüglich der Beschreibung des Rostaufbaus (Walzenrost, Rückschubrost bzw. Vorschubrost) sei auf die bereits erwähnte Literatur verwiesen²².

1.2.4 Stoffströme aus der Müllverbrennung

Der größte Anteil hinsichtlich der festen Reststoffströme ist die Rostasche. Mit fast 90 % Beitrag steht dessen Inertisierung im Vordergrund der abfallwirtschaftlichen Betrachtung. Sie sollte möglichst getrennt von den anderen Stoffströmen behandelt werden. Eine strikte Trennung auch vom Rostdurchfall, der zum Teil hohe Mengen an unverbrannter Organik aufweist, sollte auf jeden Fall angestrebt werden²⁴, wird aber in der Realität nur selten praktiziert. Diese beiden Feststoffströme werden typischerweise als Schlacke bezeichnet (vgl. Kapitel 2).

Neben den Schlacken am Rostabwurf und dem Rostdurchfall erhält man einen flüchtigeren Feststoffanteil, der mit dem Rohgas ausgetragen wird. Diese sogenannte Flugasche setzt sich in den nachgeschalteten Abhitzeesseln und in den Filtern ab. Weitere Schadstoffe werden in der anschließenden Rauchgasreinigung ausgewaschen. Nur ein sehr geringer Anteil (0.05 kg/Mg) wird über den Schornstein ausgetragen.

Die Zusammensetzung hinsichtlich ökologisch bedenklicher Schwermetalle unterscheidet sich sehr stark zwischen der Schlacke aus der Rostasche und den Flugaschen. Die Schwermetalle Blei, Zink, Kupfer, Nickel und Chrom verbleiben überwiegend in der Rostasche. Hingegen werden über 90 % der schwer toxischen Elemente Cadmium und Quecksilber, 85 % an

²⁴ VEHLow, J.: Reststoffe der Müllverbrennung: Sonderabfall oder Wertstoffe?. In: FAULSTICH, M.: Rückstände aus der Müllverbrennung. Bd. 1 Berlin: Ef-Verlag für Energie- und Umwelttechnik GmbH, 1992, S. 161-192

Chlorid und 75 % an Arsen über das Rohgas aus dem Feuerraum ausgetragen²⁵. Flugaschen beinhalten einen hohen Anteil an toxischen Dioxinen und Furanen (polychlorierte Dibenzol-1,4-Dioxine und -Furane), der durch geeignete Prozeßführung aber stark eingedämmt werden kann. Neben bereits im Müll vorhandenen Bestandteilen, die nahezu vollständig verbrannt werden, entstehen sie vorzugsweise über die De-novo-Synthese beim Abkühlen der Rauchgase im Temperaturbereich von 250-450°C in Gegenwart von organischem Kohlenstoff sowie Alkali- und Erdalkalichloriden und Schwermetallen als Katalysatoren²⁶. Bei einer Bilanzierung der Stoffströme ist aber mit einer Abnahme von Dioxinen und Furanen zu rechnen, d.h. der Input aus dem Müll ist höher als der Austrag durch das Rauchgas. Die Müllverbrennung ist folglich eine Senke für diese toxischen organischen Verbindungen.

In der Rauchgasreinigung werden in unterschiedlichen Abscheidungsverfahren vor allem Salze, darunter neben Gips aus der SO₂-Abscheidung auch Schwermetallsalze sowie Salzsäure gewonnen.

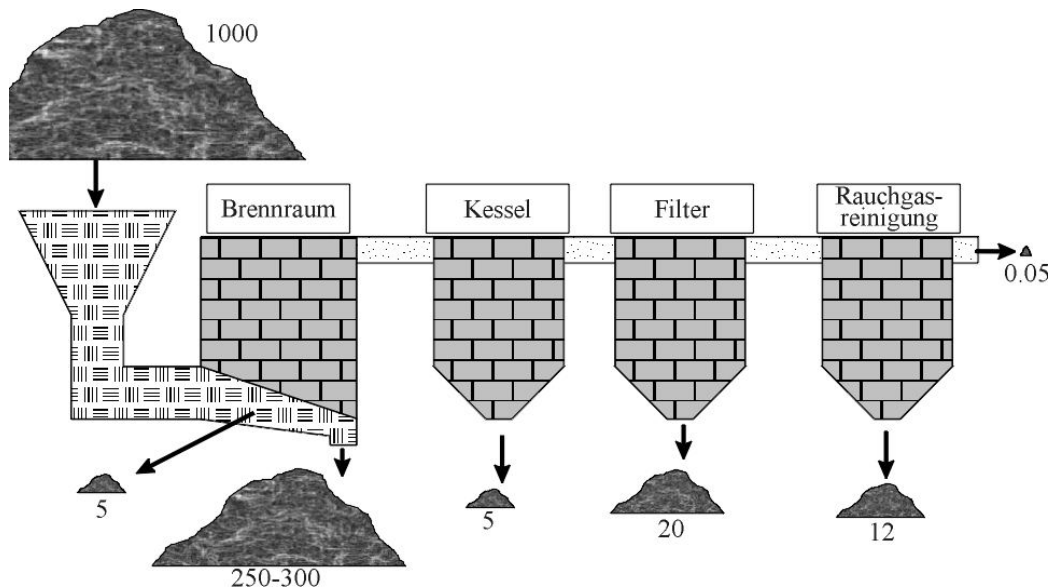


Abbildung 1-6: Schematische Darstellung der festen Reststoffe aus der Hausmüllverbrennung. Der mit Abstand größte Anteil ist die sogenannte Rostasche. Die Zahlenangaben verstehen sich in kg pro Mg aufgegebenen Abfall²⁷.

Eine Betrachtung der Kohlenstoffbilanz liefert eine fast vollständige Oxidation der organischen Verbindungen. Über 99 % des aufgegebenen Kohlenstoffs wird als Kohlendioxid an die Umwelt emittiert. Der Rest verteilt sich auf die einzelnen festen Rückstände^{24,28}.

²⁵ REIMANN, D.O.: Menge, Beschaffenheit und Verwertungsmöglichkeiten von MV-Schlacke-Gesamtübersicht. In: *Müll Abfall Beiheft* 31 (1994), S. 30-37

²⁶ VOGG, H.: Schadstoffarme Entfernung – ein wichtiger Beitrag zum Umweltschutz. In: *Umweltschonende Hochtechnologien, Forschung und Anwendung*, Karlsruhe: FORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE 1995, S. 70-84

²⁷ VEHLow, J.: Bewertung des Umweltehaltens von Reststoffen der Müllverbrennung. In: *KfK-Nachr.* 25 (1993), S. 173-181

²⁸ HERB, H.: Untersuchungen zur Charakterisierung der kohlenstoffhaltigen Bestandteile im Filterstaub einer Hausmüllverbrennungsanlage unter besonderer Berücksichtigung von elementarem und organisch gebundenem Kohlenstoff. Diplomarbeit. *Universität Karlsruhe*, 1996

1.2.5 Rechtlicher Hintergrund der Hausmüllverbrennung

Basis für die Regelung der Abfallwirtschaft in Deutschland ist das im September 1994 verabschiedete *Gesetz zur Vermeidung, Verwertung und Beseitigung von Abfällen*²⁹, auch Kreislaufwirtschaftsgesetz genannt. Ziel dieses Gesetzes ist es nach § 4 Abs.1 in erster Linie Abfall zu vermeiden. Ist dies nicht möglich, soll dieser möglichst wiederverwertet werden. Die Wiederverwertung kann in stofflicher oder energetischer Hinsicht durchgeführt werden. Beide Verwertungsarten sind gleichrangig zu behandeln.

Im Einzelfall entscheidet die umweltverträglichere Variante. Nach § 6 Abs. 2, KrW-/AbfG ist eine energetische Verwertung aber nur dann möglich, „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 die im Rahmen der Verwertung anfallenden weiteren Abfälle möglichst ohne weitere Behandlung abgelagert werden können.“*

Abhängig von der Müllzusammensetzung bzw. der Verbrennungsanlage erreichen nur wenige Betreiber von Müllverbrennungsanlagen den Heizwert²². Je nach Zusammensetzung des Mülls läßt sich diese Vorgabe oft auch nur zeitlich begrenzt einhalten.

Das eigentliche Ziel einer thermischen Abfallbehandlung wird in der technischen Anleitung Siedlungsabfall (TASi) Ziffer 9.1 konkretisiert:

- *„schädliche oder gefährliche Inhaltsstoffe in den Abfällen zu zerstören, umzuwandeln, abzutrennen, zu konzentrieren oder zu immobilisieren,*
- *Volumen und Menge der Abfälle weitestgehend zu reduzieren,*
- *verbleibende Rückstände in verwertbare Stoffe zu überführen oder sie in eine ablagerungsfähige Form zu bringen.*

Dabei ist die entstehende Wärmeenergie soweit wie möglich zu nutzen.“

Die thermisch nutzbare Energie wird damit nicht als energetische Wiederverwertung angesehen, sondern nur im Sinne eines Nebenzwecks weiter verwertet⁶. Die erhaltenen Rückstände sollen nach TASi, Ziffer 9.1.2.2. im Sinne des Kreislaufwirtschaftsgesetzes nach Möglichkeit verwertet werden. Nähere Angaben über die Vorgaben für die Verwertung liefert die Länderarbeitsgemeinschaft LAGA³⁰.

Bei nicht verwertbaren Aschen und Schlacken sind die Zuordnungswerte für die Deponieklasse I oder II anzustreben. Die dazu nötigen Grenzwerte sind in Tabelle 1-1 dargestellt. Neben diesen Vorgaben gelten für die Verbrennung sowie für die Abgasaufreinigung zusätzlich die

²⁹ Gesetz zur Vermeidung, Verwertung und Beseitigung von Abfällen vom 27. September 1994, BGBl. I, 2705, (1994)

³⁰ Länderarbeitsgemeinschaft Abfall, LAGA-Merkblatt „Entsorgung von Rückständen aus Verbrennungsanlagen für Siedlungsabfälle“ (1994), Erich Schmidt Verlag Berlin Bielefeld München

Richtlinien der 17. BImSchV³¹. Zur Einhaltung dieser Werte wird die Rostasche in der Praxis wenigstens 3 Monate zwischengelagert. In dieser Zeit kommt es vor allem durch Oxidations- und Hydratationsprozesse zu einer Stabilisierung der teilweise thermodynamisch instabilen Matrix. Dabei wird ein Großteil des zugänglichen Calciums durch CO₂ in der Luft carbonatisiert, lösliche Salze werden überwiegend ausgewaschen.

Die übrigen festen Reststoffströme, die aus dem Rohgas sukzessive abgeschieden werden, zählen in der Regel auf Grund ihrer hohen Belastung an Schadstoffen zu den besonders überwachtungsbedürftigen Abfällen. Sie unterliegen der Technischen Anleitung Abfall³² und dürfen nicht als Sekundärrohstoff verwertet werden³³.

Tabelle 1-1: Zuordnungswerte der LAGA und der TASI zur Verwertung bzw. Deponierung der Reststoffe aus der Haumüllverbrennung. (TOC: *Total Organic Carbon*).³⁴

	Verwertung nach LAGA ³⁰	Deponierung (nach TASI) ³⁴	
		Deponieklasse I	Deponieklasse II
TOC im Feststoff Masse-%	< 1	≤ 3	≤ 5
Eluatkriterien nach DEV S4			
pH-Wert	7 - 13	5.5 - 13	5.5 - 13
Leitfähigkeit in µS/cm	≤ 6000	≤ 10000	≤ 50000
DOC in mg/l	-	≤ 20	≤ 100
Arsen in mg/l	-	≤ 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	≤ 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	-	-

Es sei erwähnt daß die Zuordnungswerte für die Deponierung unabhängig von der vorherigen Abfallbehandlung bestehen. Damit stellt vor allem der maximale TOC-Gehalt ein großes Problem für alternative Behandlungsmethoden dar. Eine direkte Deponierung des Hausmülls auch nach vorheriger Kompostierung ist deshalb ab Juli 2005 laut TASI Ziffer 12.1 nicht mehr zulässig. Nach momentanem Stand der Technik gibt es keine Alternative zur thermischen Abfallbehandlung, die als einzige die strengen Richtlinien für Verwertung und Entsorgung von Reststoffen einhält.

³¹ Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit. 17. Verordnung zur Durchführung des Bundesimmissionschutzgesetzes (Verordnung über Verbrennungsanlagen für Abfälle und ähnliche brennbare Stoffe – 17. BImSchV), BGBl. I, 2545, korr. 2832 (1990)

³² Technische Anleitung (TA) Abfall vom 12.03.1991

³³ JOHNSON B.: Schlackeverwertung und -entsorgung unter Beachtung der Vorgaben gesetzlicher und technischer Regelungen. In: *Müll Abfall* Beiheft 31 (1994), S. 200-206

³⁴ Technische Anleitung (TA) Siedlungsabfall vom 14.05.1993, Anhang B

1.3 Mobilisierbarkeit von Schadstoffen – gelöste und kolloidale Systeme

Für die geochemische Bewertung der Umweltrelevanz ist es entscheidend, die vereinzelt stark angereicherten Schwermetalle hinsichtlich ihrer Mobilisierbarkeit zu untersuchen. Deshalb wird das Gefährdungspotential von Schlacken nicht anhand der Menge der vorliegenden Schadstoffe ermittelt, sondern von ihrer Auslaugbarkeit abhängig gemacht. Diese theoretisch sinnvolle Überlegung ist problematisch, da ein Auslaugungsverhalten unter Realbedingungen im Erdreich schwer nachvollziehbar noch praktikabel wäre. Verschiedene Länder zeigen hier unterschiedliche Methoden. Vom Gesetzgeber werden meist einfache und reproduzierbare Elutionsversuche gefordert. In Deutschland wird z.B. ausschließlich mit entionisiertem Wasser eluiert. Bereits eine Mehrfachelution zeigt, daß durch einen Elutionsschritt nicht alle eluierbaren Schwermetalle vollständig ausgewaschen werden³⁵. Hinzu kommt, daß bei entstehenden pH-Werten von etwa 10-11 die meisten Schwermetalle ein Löslichkeitsminimum besitzen. Mögliche pH-Änderungen, die zur Beurteilung einer längerfristigen Mobilisierung beitragen können, werden in Tests in der Regel nicht nachvollzogen. In Ländern wie der Schweiz und den Niederlande werden zusätzlich Elutionsversuche mit pH-Absenkung durchgeführt (Tabelle 1-2).

Tabelle 1-2: Standardisierte Auslaugtests aus Deutschland, Schweiz und den Niederlanden zur Bewertung der Eluierbarkeit von Schwermetallen. Die Versuche sind als Batchexperimente angelegt. Trennung vom Feststoff erfolgt über Membranfiltration^{36,37}.

Bezeichnung, Land	Probenmenge/-art	Lösungsmittel	flüssig/fest-Verhältnis	Dauer
DEV-S4 Test, Deutschland	100 g, gemahlen < 4 mm	Entionisiertes Wasser	10:1	24 h
TVA-Test, Schweiz	100-200 g, Körper	H ₂ O, CO ₂ -gesättigt	10:1	2×24 h
NVN 7341, Niederlande	8 g, gemahlen < 300 µm	Entionisiertes Wasser, dann pH 4 mit Salpetersäure	100:1	4 h

Um das Gefährdungspotential langfristig bestimmen zu können, ist es nicht ausreichend, ausschließlich vorliegende Bindungsformen der Schwermetalle zu bestimmen³⁸. Viele der bei den hohen Temperaturen entstandenen Phasen sind bei Raumtemperatur bzw. bei Kontakt mit Wasser thermodynamisch instabil³⁹. Verwitterungsreaktionen wie Carbonatisierung und Hydrolyse können Sekundärphasen erzeugen, die ein völlig anderes Bild über die Mobilisierbarkeit liefern. Derartige Untersuchungen, die anhand von unterschiedlich lang gelagerter

³⁵ SPUZIAK-SALZENBERGER, D.; FERBER, J.: Untersuchung zur Auslaugbarkeit von MVA Asche - Teil 1. In: *AbfallwirtschaftsJournal* 5 (1993), Nr. 11, S. 848-854

³⁶ CHANDLER, A.J.; EIGHMY, T.T.; HARTLÉN, J.; HJELMAR, O. Kosson, D.S.; SAWELL, S.E.; SLOOT, H.A. van der; VEHLow, J.: Municipal Solid Waste Incinerator Residues. Studies in Environmental Science. Bd. 67. Amsterdam, the Netherlands: Elsevier Science B.V., 1997, S. 579-606

³⁷ ANONYMUS: Compendium of Waste Leaching Tests. In: MINISTRY OF THE ENVIRONMENT: Environmental Protection Series. Ontario: Environment Canada, 1990

³⁸ KOSSON, D.S.; SLOOT, H.A. van der; EIGHMY, T.T.: An Approach for Estimation of Contaminant Release during Utilization and Disposal of Municipal Solid Waste. In: *J. Hazard. Mat.* 47 (1996), S. 43-75

³⁹ ZEVENBERGEN, C.; COMANS, R.N.J.: Geochemical Factors Controlling the Mobilization of major Elements during Weathering. In: GOUMANS, J.J.J.M.; VAN DER SLOOT, H.A. und AALBERS, Th.G.: Environmental Aspects of Construction with Waste Materials., 1994, S. 179-194

Schlacke durchgeführt wurden, sind bereits in der Literatur beschrieben worden^{40,41}.

Auch ein kolloidaler Transport kann nicht mit diesen Methoden ermittelt werden. Nach Theorien der Kolloidchemie muß vor allem eine sehr niedrige Salzkonzentration im Eluenten vorliegen, um eine Kolloidmobilisierung überhaupt zu ermöglichen⁴². Da Schlacken einen extrem hohen Anteil an löslichen Bestandteilen (u.a. Chlorid, Sulfat, Natrium, Calcium) besitzen, ist eine Kolloidmobilisierung erst nach Auswaschung dieser Elektrolytanteile möglich. Für ein besseres Verständnis hinsichtlich Mobilisierung und kolloidalem Schadstofftransport werden im Folgenden die grundlegenden Eigenschaften von Kolloiden erklärt.

1.4 Aquatische Kolloide

1.4.1 Definition

In der Literatur finden sich unterschiedliche Definitionen für Kolloide in aquatischen Systemen. Die häufigste ist die Abgrenzung über ihre Größe von gelösten Stoffen einerseits und von großpartikulären Suspensionen andererseits. Als untere Grenze zu den gelösten Stoffen wird in der Regel ein Durchmesser von einem nm (entspricht etwa 1000 g/mol) festgelegt. Dies ergibt sich aus der Überlegung, daß unter einem nm die Größe zwischen dispergierter Substanz und Dispersionsmittel in etwa vergleichbar ist⁴³. Ausgeschlossen werden damit alle kleinen Moleküle und hydratisierten Ionen, die in klassische chemischen Reaktionen einbezogen sind. Die Obergrenze wird in der Literatur unterschiedlich definiert. Gewöhnlich wird eine willkürliche obere Grenze von einem µm angegeben⁴⁴. Operationelle Unterscheidungen wie Filtrations- und Sedimentationsverhalten⁴⁵ sind für entsprechende Untersuchungen sinnvoll, aber für eine allgemeine Definition zu spezifisch auf ein konkretes Problem bezogen^{46,47}.

Die Art der in der Natur vorkommenden Kolloide ist vielseitig. Neben anorganischen Kolloiden sind vor allem organische Makromoleküle wie z.B. Huminstoffe, Proteine und Micellen aber auch Mikroorganismen wie Bakterien und Viren zu finden. Die in Abbildung 1-7 gezeigten Beispiele lassen sich in sogenannte hydrophile und hydrophobe Kolloide unterteilen. Hierbei zeigen hydrophile Nanopartikel neben Ladungen an funktionellen Gruppen eine sehr starke Neigung zur Hydratation. Zu dieser Gruppe gehören u.a. die oben genannten organischen Verbindungen. Durch diesen Effekt werden die Teilchen in der Lösung stabilisiert und koagulieren nicht.

⁴⁰ HIRSCHLAG, H.: Zum Geochemischen Langzeitverhalten von Müllverbrennungsschlacken; Analytik organischer Restkomponenten und deren Einfluß auf die Schwermetallmobilisierung. In: FORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE: Wissenschaftliche Berichte. Bd. FZKA 6221. Karlsruhe, 1999

⁴¹ MEIMA, J.A.; COMANS, R.N.J.: The Leaching of Trace Elements from Municipal Solid Waste Incinerator Bottom Ash at different Stages of Weathering. In: *Appl. Geochem.* 14 (1999), S. 159-171

⁴² OUYANG, Y.; SHINDE, D.; MANSELL, R.S.; HARRIS, W.: Colloid-Enhanced Transport of Chemicals in Subsurface Environments. In: *Critical Rev. Env. Sci. Technol.* 26 (1996), Nr. 2, S. 189-204

⁴³ BREZESINSKY, G.; MÖGEL, H.-J.: *Grenzflächen und Kolloide* Heidelberg: Spektrum, akademischer Verlag, 1993, S. 105-121

⁴⁴ BUFFLE, J.: *Foreword* In: BUFFLE, J. und VAN LEEUWEN, H.P.: *Environmental Particles*. Bd. 2. Boca Raton: Lewis Publishers, 1992, S. 1-3

⁴⁵ PULS, R.W.: Colloidal Considerations in Groundwater Sampling and Contaminant Transport Predictions. In: *Nuclear Safety* 31 (1990), S. 58-65

⁴⁶ MCCARTHY, J. F.; ZACHARA J.M.: Subsurface Transport of Contaminants. *Environ. Sci. Technol.* 23 (1989), S. 496-502

⁴⁷ STUMM, W.; MORGAN, J.J.: *Aquatic Chemistry; Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*. A Wiley -Interscience Series of Texts and Monographs. 3. Aufl. New York: John Wiley and Sons, Inc., 1995, S. 818-871

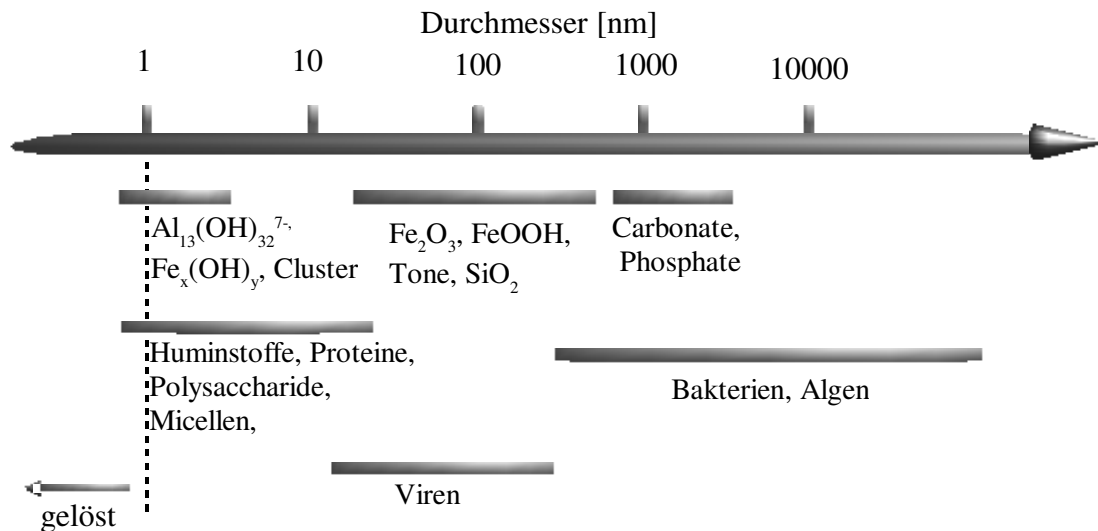


Abbildung 1-7: Einige Beispiele für aquatische Kolloide und ihre ungefähre Größenverteilung. Sowohl die oberen als auch die unteren Abgrenzungen sind fließend.

Hydrophobe Kolloide (z.B. Eisenoxide oder Tone) weisen eine vergleichsweise geringe Hydratation an der Oberfläche auf und sind daher thermodynamisch instabil und neigen zur Koagulation. Dennoch können sie durch vorhandenen Oberflächenladungen untereinander abgestoßen und die Koagulation dadurch kinetisch gehemmt werden (siehe Kapitel 1.4.2.2). Im weiteren Verlauf wird auf Grund der später erhaltenen Ergebnisse ausschließlich auf die Eigenschaften von hydrophoben Kolloiden eingegangen.

1.4.2 Eigenschaften

1.4.2.1 Vorkommen, Entstehung und Bedeutung von Kolloiden in der Natur

Kolloide sind in natürlichen Gewässern ubiquitär. Sie werden in relativ großen Konzentrationen ($> 10^6$ Teilchen pro ml) in Oberflächenwässern, Ozeanen, Grundwässern und Sickerwässern vorgefunden⁴⁷. Grobkörnige Böden können bis zu 5 % an Partikeln kleiner $2 \mu\text{m}$ aufweisen, die potentiell mobilisierbar sind⁴⁶. Das Verhalten von Kolloiden wird im wesentlichen durch ihre Grenzfläche zum Dispersionsmittel bestimmt. Mit abnehmender Größe nimmt das Verhältnis Oberfläche zu Volumen bei Kolloiden enorm zu⁴³, vergleichbar mit einem Würfel, den man (in einem Gedankenexperiment) in mehrere kleine Würfel zerschneidet; dabei nimmt dessen Oberfläche zu, während das Gesamtvolumen konstant bleibt. Damit steigt wiederum der prozentuale Anteil an Ionen an der Oberfläche der Kolloide. Sie sind bestimmend für Eigenschaften wie Sorptionsvermögen oder Stabilitätsverhalten und damit verbunden für die Mobilisierung und den Transport von Kolloiden. WELLS und GOLDBERG haben

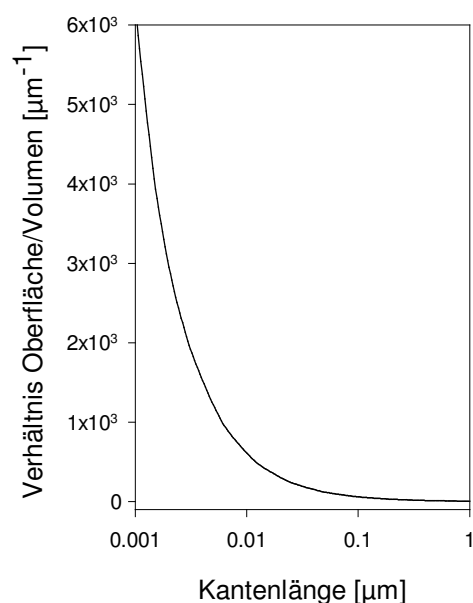


Abbildung 1-8: Verhältnis von Oberfläche zu Volumen beim Zerkleinern eines Würfels.

abgeschätzt, daß der kolloidale Anteil von 5-200 nm im Meerwasser eine Oberfläche von $> 18 \text{ m}^2$ pro m^3 Meerwasser aufweist⁴⁸.

Für einen kolloidbeschleunigten Transport von Schadstoffen in Böden müssen folgende Bedingungen erfüllt sein⁴⁹:

1. Es müssen Kolloide vorhanden sein. D.h. sie müssen entweder bereits an der Oberfläche vorliegen, oder durch Änderung von geochemischen Verhältnissen gebildet werden⁵⁰.
2. Schadstoffe müssen an der Kolloidoberfläche sorbieren können. Nur diese Schadstoffe können in signifikanten Mengen kolloidal transportiert werden. Eine erhöhte Eluierbarkeit tritt auch bei Schadstoffen wie z.B. Schwermetallen auf, die durch Fällung aus übersättigter Lösung eigenständige mobile Kolloide bilden.
3. Die Kolloide müssen zusammen mit dem Schadstoff durch den Wasserleiter transportiert werden können. Nur wenn der Schadstoff eine höhere Affinität zum Kolloid aufweist als zum Eluent, wird ein Transport tatsächlich beschleunigt.

Kolloide können durch Fällung in übersättigten Phasen, durch Änderung der Redoxverhältnisse, Erosion von sekundären Mineralien oder durch Auflösung von einzementierenden Mineralien entstehen und mobilisiert werden^{51,52}. Die häufigste Ursache, die bei Grundwasseruntersuchungen festgestellt wurde, ist aber die Freisetzung von bereits vorhandenen, immobilisierten Kolloiden durch Änderung der geochemischen Verhältnisse, z.B. durch Absenken der Ionenstärke oder durch Veränderung der pH-Werte⁵⁰.

⁴⁸ WELLS, M.L.; GOLDBERG, E.D.: The Distribution of Colloids in the North Atlantic and Southern Oceans In: *Limnol. Oceanogr.* 39 (1994), S. 286-302

⁴⁹ RYAN, J.N.; ELIMELECH, M.: Colloid Mobilization and Transport in Groundwater. In: *Colloids and Surfaces* 107 (1996), S. 1-56

⁵⁰ BUFFLE, J.; LEPPARD, G.G.: Characterization of Aquatic Colloids and Macromolecules. 1. Structure and Behavior of Colloidal Material. In: *Environ. Sci. Technol.* 29 (1995), Nr. 9, S. 2169-2175

⁵¹ SEAMAN, J.C.; BERTSCH, P.M.; STROM, R.N.: Characterization of Colloids mobilized from Southeastern Coastal Plain Sediments. In: *Environ. Sci. Technol.* 31 (1997), S. 2782-2790

⁵² SWARTZ, C.H.; GSCHWEND, P.M.: Mechanisms Controlling Release of Colloids to Groundwater in a Southeastern Coastal Plain Aquifer Sand. In: *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998), Nr. 12, S. 1779-1785

1.4.2.2 Stabilitätsverhalten und Immobilisierung von Kolloiden

Hydrophobe Kolloide sind im thermodynamischen Sinne auf Grund ihrer großen Oberfläche prinzipiell instabil^{53,54}. Durch die große Grenzfläche zwischen Kolloid und Dispersionsmedium herrscht eine hohe Gibbs'sche Energie, die durch Koagulation abnimmt. Dennoch können kolloiddisperse Systeme durch eine kinetische Hemmung stabilisiert werden. Nach der Theorie von Derjaguin, Landau, Verwey und Overbeek (DLVO-Theorie) gibt es dabei zwei Wechselwirkungsenergien, die das Stabilitätsverhalten entscheidend beeinflussen:

Der stets anziehende Anteil, das van-der-Waals-Potential $V(\text{vdW})$, das verantwortlich ist für die Destabilisierung von kolloidalen Systemen, da dieses Potential bei geringen Abständen zwischen den Kolloiden überwiegt. Neben der Abhängigkeit vom Abstand der Partikel mit Durchmesser a ist $V(\text{vdW})$ auch abhängig von der Materialkonstante A (Hamakerkonstante).

Zum anderen gibt es die Coulomb'sche Wechselwirkungsenergie $V(C)$, die je nachdem, ob die Oberflächenladung der Kolloide makroskopisch das gleiche Vorzeichen (homogenes System bzgl. der Oberflächenladung) oder ein unterschiedliches Vorzeichen besitzt abstoßend bzw. anziehend sein kann. Die Fähigkeit zur effektiven Abstoßung resultiert aus der diffusen Schicht der Teilchen. Eine Annäherung ist möglich, bis die Coulomb'sche Energie die kinetische Energie der Teilchen überwiegt. Dabei ist die Ausdehnung der diffusen Schicht und damit die Stabilität der Dispersion neben den Oberflächenladungen ψ stark abhängig von der Ionenstärke I sowie der Wertigkeit v der Ionen in der Lösung (Abbildung 1-9)^{55,56}.

Da sich die Gesamtwechselwirkung $V(t)$ additiv aus $V(C)$ und $V(\text{vdW})$ zusammensetzt und $V(\text{vdW})$ bei geringen Abständen dominant ist, kann es durch eine Kompression der diffusen Schicht zu einer Destabilisierung des Systems und damit zur Koagulation kommen. Abbildung 1-10 zeigt einen typischen Potentialverlauf hinsichtlich $V(\text{vdW})$, $V(C)$ und $V(t)$, sowie den Einfluß der Ionenstärke auf $V(t)$.

Der Begriff der Stabilität besitzt hier eine andere Bedeutung als in der Thermodynamik. Eine Dispersion wird als stabil bezeichnet, wenn sie ihren Zustand während des Beobachtungszeitraums nicht oder nur sehr wenig ändert⁵⁴.

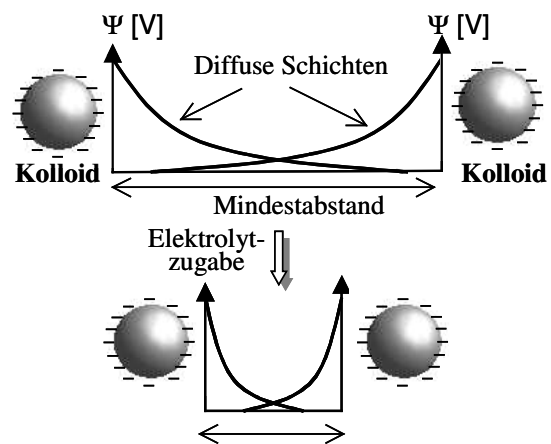


Abbildung 1-9: Kompression der diffusen Schicht. Bei Erhöhung der Elektrolytkonzentration bzw. der Wertigkeit der Ionen in der Lösung wird der Mindestabstand zwischen den Teilchen geringer.

⁵³ VERWEY, E.J.W.; OBERBEEK, J.Th.: *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids* New York: American Elsevier Publishing Company, 1948

⁵⁴ STUMM, W.: *Chemistry of the Solid-Water Interface*. USA: Wiley & Sons 1992, S. 243-250

⁵⁵ GOUY, G.: Sur la Constitution de la Charge électrique la Surface d'une Électrolyte. In: *J. Phys.* 4 (1910), S. 457-467

⁵⁶ CHAPMAN, D.L.: A Contribution to the Theory of Electrocapillarity. In: *The London, Edinburgh and Dublin Phil Mag* 25 (1913), S. 475-481

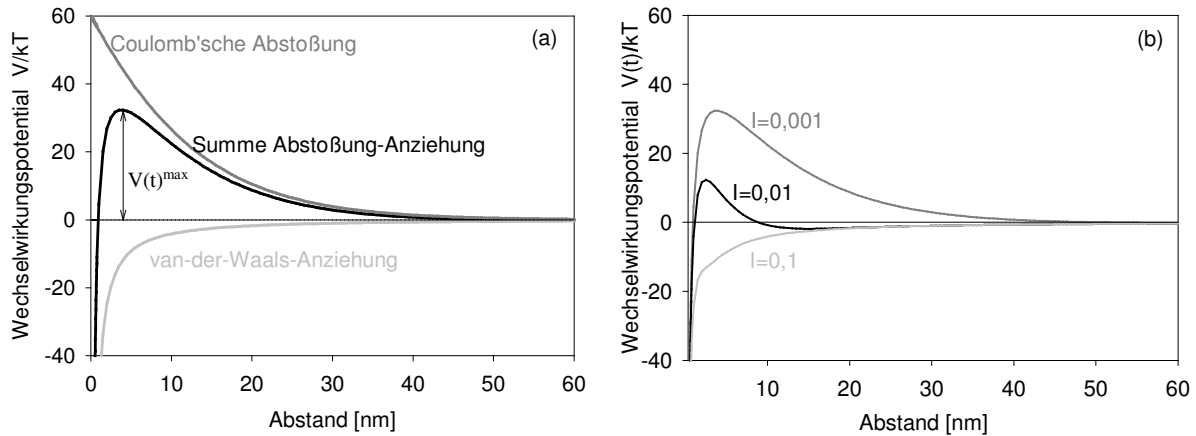


Abbildung 1-10: Potentialverläufe zwischen 2 Kolloiden in Abhängigkeit von ihrem Abstand zueinander nach der DLVO-Theorie. Die Oberflächenladungen besitzen das gleiche Vorzeichen. (a) Das gesamte Wechselwirkungspotential setzt sich aus Coulomb'scher Abstoßung und aus van-der-Waals-Anziehung zusammen ($I=0,001M$). (b) zeigt die Abhängigkeit der Gesamtwechselwirkung von der Ionenstärke der Lösung. Parameter zur Berechnung: $\psi=60\text{ mV}$, $\nu=1$, $a=250\text{ nm}$, $H=2 \times 10^{-20}$, $T=283\text{ K}$.

Da die Stabilität bei konstantem T ausschließlich von der Höhe der Potentialbarriere $V(t)^{\max}$ abhängt, gilt für ein stabiles System ein Richtwert $V(t)^{\max} > 15\text{ kT}$ ⁵⁷. Die Existenz des Potentialberges bestimmt auch die Limitierung der Reaktionsgeschwindigkeit der Abscheidung bzw. Koagulation. Man spricht auch von diffusions- und transportlimitierendem Schritt (Siehe weiter unten). Zu beachten ist auch die Abhängigkeit von $V(C)$ durch die Oberflächenladung. Bei anorganischen oxidischen Kolloiden entsteht die Ladung durch Säure-Base-Reaktion der funktionellen Gruppen an der Kolloidoberfläche. Damit ist die Ladung stark pH abhängig.

Der Zusammenhang ist schematisch in Abbildung 1-11 dargestellt. Die DLVO-Theorie kann sowohl auf eine Partikel-Partikel-Wechselwirkung als auch auf eine Partikel-Kollektor-Wechselwirkung angewandt werden⁵⁸. Bei Abwesenheit einer Redispersierungsreaktion wird für die Koagulations- bzw. Anlagerungsgeschwindigkeit hier eine Kinetik zweiter bzw. Pseudo-erster Ordnung angenommen.⁵⁹

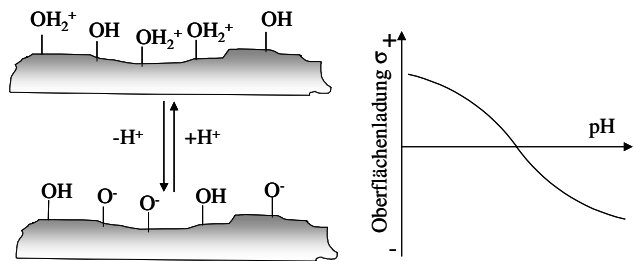


Abbildung 1-11: Schematische Darstellung der pH-Abhängigkeit der Oberflächenladung bei Oxiden.

Partikel-Partikel: $\frac{dc}{dt} = -k_d c^2$ Gleichung 1-1

Partikel-Kollektor: $\frac{dc}{dt} = -k_d c$ Gleichung 1-2

⁵⁷ LAGALY, G.: Colloids. Ullmann Lexikon. Band A7 7., S. 341-367

⁵⁸ Eine von Kolloiden durchströmte Matrix besteht aus sogenannten Kollektoren, an denen sich die Kolloide unter geeigneten Bedingungen abscheiden können.

⁵⁹ O'MELIA, C.R.; TILLER, C.L.: Physicochemical Aggregation and Deposition in Aquatic Environments. In: BUFFLE, J. und LEEUWEN, H.P. van: Environmental Particles. Bd. 2. Boca Raton, Florida: CRC Press, 1993, S. 353-381

Bei der Immobilisierung von Kolloiden an eine Matrix kann analog zu einer Kolloidkoagulation der Transportmechanismus in zwei unterschiedliche Schritte aufgeteilt werden^{59,60}. Das Prinzip ist in Abbildung 1-12 gezeigt.

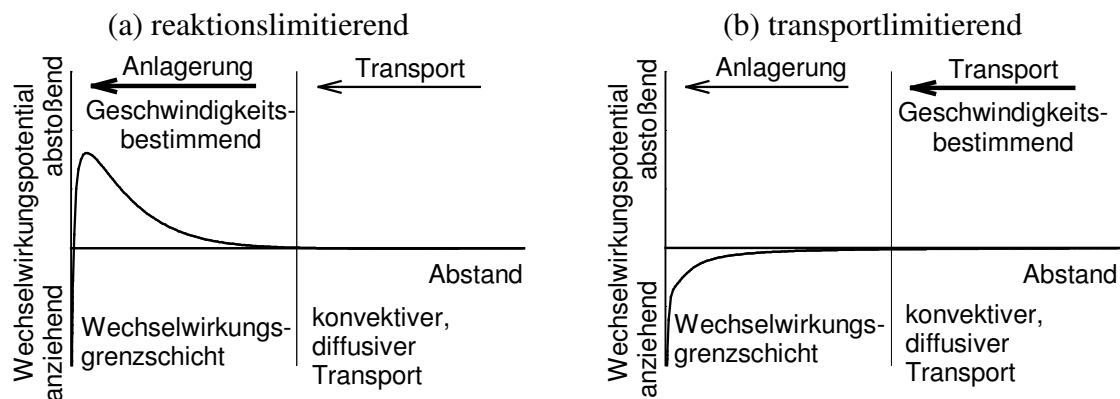


Abbildung 1-12: Schematische Darstellung der Schritte zur Immobilisierung von Kolloiden an einer Matrix in Anlehnung an Kretzschmar et al.⁶¹. Existiert eine Energiebarriere, so ist die Anlagerung reaktionslimitiert ($\alpha < 1$, Abb.(a)). Verschwindet der Potentialberg (z.B. bei genügend hoher Salzkonzentration) ist die Reaktion transportlimitiert ($\alpha = 1$, Abb.(b)).

In Schritt eins findet ein konvektiver und diffusiver Transport zur Grenzfläche der Matrix statt. Im zweiten Schritt kommt es dann zur eigentlichen Immobilisierung. Das Verhältnis von tatsächlich immobilisierten Teilchen zur gesamten Anzahl an kollidierten Partikeln mit der Matrix wird Kollisionseffizienz α genannt und ist stark von der vorhandenen Potentialbarriere abhängig. Ist α kleiner eins, so ist die Immobilisierung reaktionslimitierend, die Anlagerung ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Weiterhin ist $\alpha=1$, wenn keine Potentialbarriere mehr vorhanden ist. Die eigentliche Anlagerung geht nun schnell vonstatten. Die Geschwindigkeit wird nun vom konvektiv-diffusiven Transport bestimmt⁶¹(transportlimitierend).

1.4.2.3 Mobilisierbarkeit von Kolloiden in porösen Medien

Als Nachteil der ursprünglichen DLVO-Theorie ist zu nennen, daß nach ihr keine Redispergierung möglich ist, da $V(t)$ zu kleinen Abständen hin stets gegen minus unendlich geht⁶². Dies widerspricht den realen Beobachtungen. In Grundwasseruntersuchungen konnte die Mobilisierung von Kolloiden nachgewiesen werden^{63,64}. Es wurde erkannt, daß es zur Mobilisierung ein primäres Minimum $V(t)^{\min}$ von endlicher Tiefe geben muß⁶⁵. Um eine Redispergierung zu ermöglichen muß deshalb ein bestimmter Abstand erhalten bleiben. Dafür werden 2 unterschiedliche Ansätze gewählt, um die DLVO-Theorie zu erweitern^{66,67,68}:

⁶⁰ McDOWELL-BOYER, L.M.; HUNT, J.R.; SITAR, N.: Particle Transport through Porous Media. In: *Water Resour. Res.* 22 (1986), S. 1901-1921

⁶¹ KRETZSCHMAR R.; BORKOVEC, M.; GROLIMUND, D.; ELIMELECH, M.: Mobile Subsurface Colloids and their Role in Contaminant Transport. In: *Adv. Agron.* 66 (1999), S. 121-193

⁶² ISRAELACHVILI, J.: *Intermolecular & Surface Forces* 2. Aufl. London: Academic Press, 1991. - 0-12-375181-0

⁶³ McDOWELL-BOYER, L.M.; HUNT, J.R.; SITAR, N.: Particle Transport through Porous Media. In: *Water Resour. Res.* 22 (1986), S. 1901-1921!

⁶⁴ RYAN, J.N.; ELIMELECH, M.: Colloid Mobilization and Transport in Groundwater. In: *Colloids and Surfaces* 107 (1996), S. 1-56

⁶⁵ RUCKENSTEIN, E.; PRIEVE, D.C.: Adsorption an Desorption of Particles and their Chromatographic Separation. In: *AIChE Journal* 22 (1976), S. 276-283

⁶⁶ ROY, S.B.; DZOMBAK, D.A.: Colloid Release and Transport Processes in Natural and Model Porous Media. In: *Colloids Surfaces A* 107 (1996), S. 245-262

⁶⁷ RYAN, J.N.; GSCHWEND, P.M.: Effects of Ionic Strength and Flow Rate on Colloid Release: Relating Kinetics to Intersurface

1. Durch die Born'sche Abstoßung auf Grund der Überlagerung der Elektronenwolken kann es zu einer Abstoßung bei kurzen Abständen kommen, die ein endliches primäres Minimum bewirkt⁶⁵.
2. Bei Annahme daß die Oberflächen der Kolloide stets durch ein hydratisiertes Gegenion voneinander getrennt (einige Angström) werden erhält man ebenfalls ein primäres Minimum.

Da dieses primäre Minimum sowie die Energiebarriere $V(t)^{\max}$ die Mobilisierung maßgeblich beeinflussen, kann die ursprüngliche DLVO-Theorie nicht zur Beschreibung der Kolloidfreesetzung herangezogen werden. In beiden Fällen ist der minimal mögliche Abstand nicht geklärt. Sowohl Coulomb'sche Abstoßung als auch van-der-Waals Kräfte sind bis hin zu Abständen von etwa 4 nm validiert⁶⁹. Dieser Abstand entspricht etwa der Dicke von 10 Wassermolekülen. Ab hier kann Wasser nicht mehr als Kontinuum angesehen werden. Dadurch sind quantitative Aussagen bisher nicht möglich gewesen. Für eine qualitative Beschreibung sind beide Annahmen geeignet.

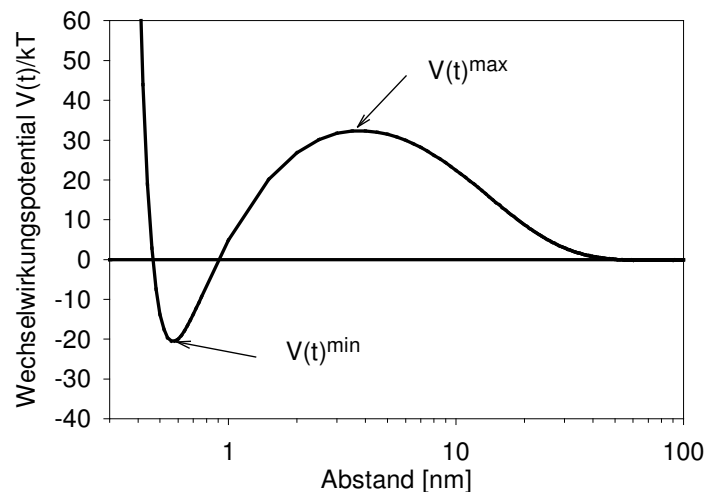


Abbildung 1-13: Potentialverlauf der Gesamtwechselwirkung in Abhängigkeit vom Abstand. Es wurde die Born'sche Abstoßung mit eingerechnet (erweiterte DLVO-Theorie).

Potential Energy. In: *J. Coll. Interf. Sci.* 164 (1994), S. 21-34

⁶⁸ RYAN, J.N.; GSCHWEND, P.M.: Effect of Solution Chemistry on Clay Colloid Release from an Iron Oxide coated Aquifer Sand. In: *Environ. Sci. Technol.* 28 (1994), S. 1717-1726

⁶⁹ ISRAELACHVILI, J.N.; MCGUIGGAN, P.M.; HOMOLA, A.M.: Dynamic Properties of Molecularly Thin Liquid Films. In: *Science* 241 (1988), S. 189-201

2 Charakterisierung der Schlacke

Zum besseren Verständnis der ablaufenden Prozesse bei einer Mobilisierung von Kolloiden wurde zunächst eine Charakterisierung der Schlacke durchgeführt. Die Vorgehensweise ist in Abbildung 2-1 dargestellt.

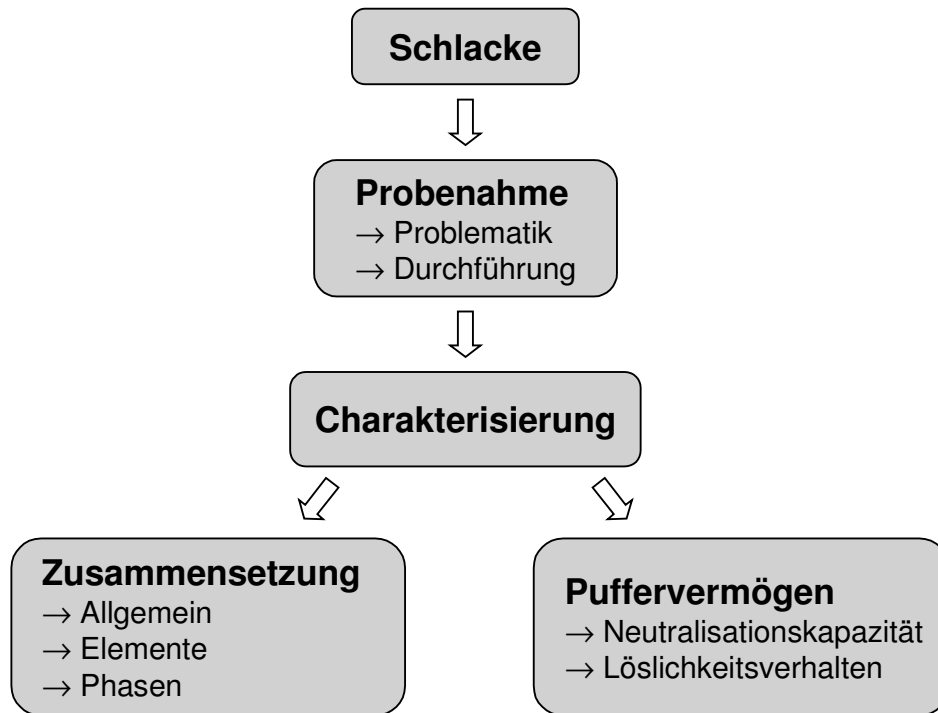


Abbildung 2-1: Vorgehensweise bei der Schlackecharakterisierung.

Sehr wesentlich vor einer Charakterisierung sind die prinzipielle Überlegungen zur Probenahme, um für die Aufgabenstellung geeignete aber auch möglichst repräsentative Proben zu erhalten. Anschließend wurden allgemeine Beschaffenheit, Element- und Phasenzusammensetzung sowie das Löslichkeitsverhalten und die Neutralisationskapazität im Rahmen des Puffervermögens beschrieben.

2.1 Probenahme, Lagerung und Aufbereitung

Bei Schlacke aus der Rostfeuerung handelt es sich, in höherem Maße als bei Schlacken aus Hochtemperaturverfahren, um eine heterogene Matrix, deren Zusammensetzung von unterschiedlichsten Faktoren abhängt. Selbst bei Betrachtung von nur einer Müllverbrennungsanlage werden enorme Inhomogenitäten der Schlacke beobachtet. So unterliegt bereits die Art des aufgegebenen Hausmülls starken zeitlichen Schwankungen. Weitere Unterschiede in Phasenbestand und Gefüge bringen Verweilzeit und lokale Unterschiede der Temperatur im Gutbett mit sich. Diese unkontrollierbare Erzeugung von Reaktionsprodukten muß bei der Rostfeuerung als Niedertemperaturverfahren in Kauf genommen werden.

Abgesehen von Ausgangsmüll und Temperatur erschwert die Grobstückigkeit der Schlacke eine repräsentative Probenahme. Das Spektrum der Korngröße reicht hier von monolithischen Betonquadern oder Automotoren bis hin zu Kleinstpartikeln und Stäuben. Um trotz dieser Heterogenität eine belastbare Aussage treffen zu können, wird vorgeschlagen, große Proben-

mengen (wenigstens 10 kg, besser 50 kg) zu untersuchen. Überkorn, das größer 50 mm ist, sollte beschrieben, aber nicht in die Probenahme mit einbezogen werden. Aus dem Kies/Sand-Gemisch der Hauptfraktion können anschließend äquivalente Teilproben gewonnen werden, die einem Anteil am Stoffstrom von 85-90 % entsprechen⁷⁰.

2.1.1 Ziel der Probenahme

Das Ziel der Untersuchungen muß vorab eindeutig geklärt sein. Will man einen repräsentativen Querschnitt der anfallenden Schlacke, kann eine Probekampagne mit zahlreichen Einzelprobenahmen mehrere Wochen und Monate dauern. Veränderungen in der Schlacke während des Probenahmezeitraums durch beispielsweise Carbonatisierungsreaktionen und pH-Wertänderungen erschweren eine realistische Charakterisierung. Ebenfalls vom Ziel der Untersuchung hängt ab, an welchem Ort die Probenahme durchgeführt wird. Denkbar sind hier – je nach Zugangsmöglichkeit – direkt am Rostabwurf, nach dem Naßentschlacker oder im Rohschlackebunker.

Ziel war hier, die Schlacke hinsichtlich einer Mobilisierung von Kolloiden zu untersuchen und die Beschaffenheit eventuell mobilisierter Kolloide zu charakterisieren. Weiterhin sollte der Transport, vor allem die Transportreichweite von Kolloiden in einer Schlackematrix beurteilt werden. Hintergrund dafür war eine Abschätzung des Gefahrenpotentials von Schlacke zur Verwendung als Bau- und Füllstoff.

Morphologie und Gefüge einer Matrix sind wichtig für eine Kolloidmobilisierung und den Kolloidtransport. Für eine Charakterisierung muß deshalb eine Zerkleinerung des Kornes vermieden werden. Durch das Mahlen der Matrix können zusätzlich unerwünschte kolloidale Korngrößen entstehen. Um eine repräsentative Probe zu erhalten, müßten ohne diese Methode der Homogenisierung etwa 5-6 kg für jede Untersuchung herangezogen werden. Das führt zu technischen Schwierigkeiten hinsichtlich der Versuchsdurchführung. Neben dem enormen Materialverbrauch an Schlacke ist eine homogene Verteilung des Kornes innerhalb einer Säule kaum realisierbar und eine Entmischung des Kornes bei einer breiten Größenverteilung schwer zu vermeiden. Außerdem ist durch die erforderliche größere Dimensionierung der Säule mit längeren Versuchszeiten zu rechnen. Für eine reproduzierbare Durchführung der Untersuchungen müssen hier Kompromisse gefunden werden.

2.1.2 Beschreibung der beprobten Anlage (Stand 1994/95)^{71,72}

Der Abfall der beprobten Anlage besteht zu 60 Gew.-% aus Hausmüll und zu 40 Gew.-% aus hausmüllähnlichem Gewerbeabfall. Der Abfall beinhaltet etwa 30-40 % brennbare, organische Bestandteile, 30-40 % sind anorganisches Material. Der restliche Anteil entspricht dem Wassergehalt des Mülls. Aus der Zusammensetzung ergibt sich ein mittlerer Heizwert von

⁷⁰ CHANDLER, A.J.; EIGHMY, T.T.; HARTLÉN, J.; HJELMAR, O. Kosson, D.S.; SAWELL, S.E.; SLOOT, H.A. van der; VEHLow, J.: Municipal Solid Waste Incinerator Residues. Studies in Environmental Science. Bd. 67. Amsterdam, the Netherlands: Elsevier Science B.V., 1997, S. 167-202

⁷¹ HIRSCHLAG, H.: Zum Geochemischen Langzeitverhalten von Müllverbrennungsschlacken; Analytik organischer Restkomponenten und deren Einfluß auf die Schwermetallmobilisierung. In: FORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE: Wissenschaftliche Berichte. Bd. FZKA 6221. Karlsruhe : Forschungszentrum Karlsruhe, 1999

⁷² THOMÉ-KOZMIENSKY, K.J.: *Thermische Abfallbehandlung* In: THOMÉ-KOZMIENSKY, K.J. Berlin: EF-Verl. für Energie- und Umwelttechnik, 1994, S. 861

durchschnittlich 9700 kJ/kg Müll. Insgesamt werden jährlich etwa 230.000 Mg Abfall verbrannt.

Für die Verbrennung stehen 3 Linien zur Verfügung. Bei einer der Linien arbeitet der Müllkessel mit Gleichstromfeuerung (12 Mg/h), bei den zwei anderen mit Mittelstromfeuerung (je 20 und 12 Mg/h). 70 % der Luft werden über den Primär-, 30 % über den Sekundärkreislauf zur vollständigen Verbrennung zugeführt. Die Feuerraumtemperatur erreicht wenigstens 850°C bei einer Verweilzeit des Abgasstroms von mehr als zwei Sekunden innerhalb dieser Temperaturzone. Die mittlere Verweilzeit des Mülls auf dem Vorschubrost beträgt etwa 40 Minuten bei einem durchschnittlichen Gesamtdurchsatz von 35 Mg/h. Daraus werden etwa 110 Mg/h Heißdampf bei 500°C und 120 bar erzeugt.

Man erhält eine Gewichtsreduktion der festen Rückstände durch die Verbrennung von durchschnittlich 25-30 %. Bei 1 Mg Abfall fallen etwa 250 kg Rohschlacke an, die nach Ablagerung überwiegend zum Straßen- und Wegebau verwendet wird. Reststoffe aus der Rauchgasreinigung werden Untertage deponiert (ca. 30 kg/Mg).

2.1.3 Probenahme und -aufbereitung

Der Großteil der Untersuchungen wurde an bereits aufbereiteter Schlacke durchgeführt, die in der Form auch als Bau- und Füllstoff verwendet wird. Dabei handelt es sich um Rohschlacke, die bereits wenigstens 3 Monate auf einer Deponie zwischengelagert war. Durch diese Ablagerung kommt es zu einer ersten Stabilisierung des Materials. Nach Entfernung des Eisenschrotts zur Wertstoffrückgewinnung mit Hilfe von Überbandmagnetabscheidern wird das Überkorn größer 32 mm mit Hilfe eines Rüttelsiebes abgetrennt. Dieses grobstückige Inertgut weist eine zu große Inhomogenität auf, um als Sekundärrohstoff verwendet zu werden und wird deshalb deponiert. Ein Brechen des Kornes wird aus Kostengründen nicht durchgeführt. Die Kornfraktion 0-32 mm –und damit auch der Feinkornanteil unter 0.063 mm - wird direkt als Unterbaumaterial für den Straßen- und Wegebau verwendet, ohne weitere Auftrennung in unterschiedliche Kornklassen.

Um eine repräsentative Probe zu erhalten, wurden an unterschiedlichen Stellen der Halde Einzelproben von etwa 5-6 kg gezogen und zu einer Gesamtprobe von ca. 50 kg vereinigt. Dazu wurde die oberste Schicht etwa 20 cm abgetragen und eine entsprechende Probe entnommen.

Weitere naßchemische Veränderungen in der Schlacke wurden durch Trocknung der feuchten Gesamtprobe bei 105°C verhindert. Eine Homogenisierung der Schlacke durch Aufmahlen der Probe konnte bei Untersuchungen der Kolloidmobilisierung und des Kolloidtransports nicht durchgeführt werden, da dies die Morphologie und das Gefüge als entscheidende Parameter der Probe vollständig verändert. Deshalb wurde je nach Anwendung die Schlacke nochmals in einzelne Fraktionen gesiebt, um eine bessere Homogenität im Schüttgut zu erzeugen. Es wurden hauptsächlich die Kornfraktionen 0-4 mm sowie 1.4-2.0 mm, 0.71-1.4 mm und 0.355-0.71 mm untersucht. Für von der Morphologie unabhängige Untersuchungen, wie z.B. die Elementanalyse oder die Bestimmung der Pufferkapazität wurde die Schlacke zur Homogenisierung aufgemahlen.

Zur Beurteilung des Einflusses eventueller grundsätzlicher Veränderungen durch Verwitterungserscheinungen auf das charakteristische Schlackeverhalten wurden auch einige Versuche mit fünf Jahre alter Schlacke durchgeführt. Diese Schlacke wurde im Rahmen einer Doktorarbeit in Lysimetern im Freien aufbewahrt und war damit einer natürlichen Verwitterung ausgesetzt⁷¹. So sollte eine Abschätzung getroffen werden, ob sich das Verhalten der Schlacke hinsichtlich einer Kolloidmobilisierung verändert. Die Probe wurde direkt nach dem Naßentschlacker entnommen und in Lysimetern gelagert. Für genauere Informationen zur Probenahme und Lagerung der Schlacke aus den Lysimetern sei auf die Arbeit von H. HIRSCHLAG verwiesen⁷¹. Von dieser Schlacke wurden 5-6 kg entnommen, und die weitere Aufbereitung wurde analog zur abgelagerten Schlacke durchgeführt.

Zur besseren Unterscheidung dieser unterschiedlichen Proben wurde die abgelagerte Schlacke als „S(ab)“, die Lysimeterschlacke als „S(Lys)“ bezeichnet.

2.2 Zusammensetzung der Schlacke

2.2.1 Allgemeine Zusammensetzung

Die Schlacke stellt naturgemäß ein stark heterogenes Gemisch unterschiedlichster Abfallstoffe dar; ein Nachteil, der bei der Rostmüllverbrennung aus der unkontrollierbaren Erzeugung von Reaktionsprodukten resultiert und durch das Niedertemperaturverfahren in Kauf genommen werden muß. Die Beschaffenheit der anfallenden Schlacke hängt neben dem Aufbau der Verbrennungsanlage von der Art des aufgegebenen Mülls ab, der häufig starken zeitlichen Schwankungen unterliegt. Hinzu kommen lokale Temperaturschwankungen im Gutbett, durch die unterschiedliche Schlacketypen entstehen können. Der Gesetzgeber schreibt in der 17. BImSchV⁷³ eine Feuerraumtemperatur von 850°C vor, die nicht unterschritten werden darf. Die tatsächlichen Temperaturen im Gutbett liegen etwa zwischen 800 und 1100°C. Diese Temperaturen bewirken neben der eigentlichen Verbrennung auch Neubildungen von Phasen durch Schmelzen sowie ein Sintern vorhandener Phasen. Eine ungefähre Zusammensetzung einer typischen Schlacke ist in Abbildung 2-2 dargestellt⁷⁴.

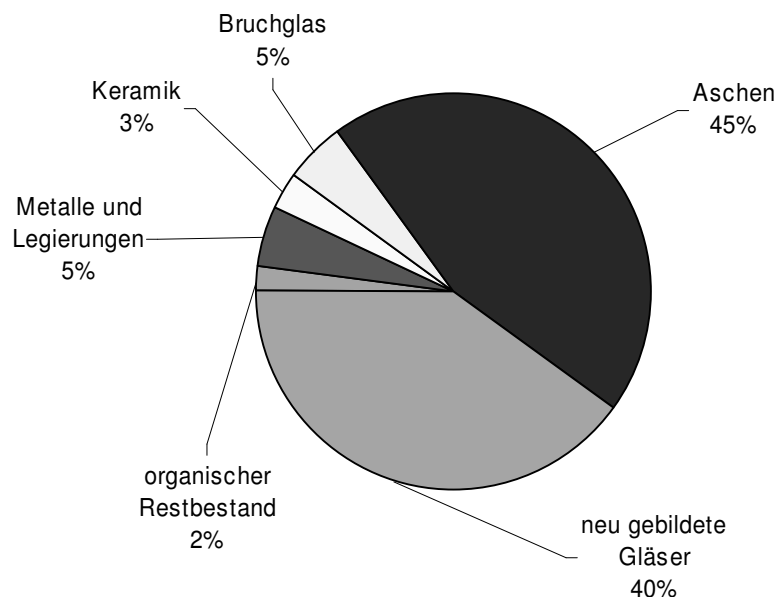


Abbildung 2-2: Beispiel für die Zusammensetzung von Schlacken aus der Hausmüllverbrennung nach makroskopisch differenzierbaren Bestandteilen nach Eighmy⁷⁴. Der anfängliche Wassergehalt nach dem Naßentschlacker von etwa 25 % wurde nicht berücksichtigt.

Bei den Bestandteilen Bruchglas, Keramik und Legierungen handelt es sich um sogenannte Durchläufer, die während des Verbrennungsvorganges keine nennenswerten Veränderungen erfahren. Den größten Teil der Schlacke stellt die Asche dar. Die vorhandene Menge an Glas hängt stark von der Prozeßführung ab, da die Gläser erst bei Temperaturen von wenigstens

⁷³ Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit. 17. Verordnung zur Durchführung des Bundesimmissionschutzgesetzes (Verordnung über Verbrennungsanlagen für Abfälle und ähnliche brennbare Stoffe – 17. BImSchV), BGBl. I, 2545, korr. 2832 (1990)

⁷⁴ EIGHMY, T.T.; GRESS, D.; ZHANG, X.; TARR, S.: Whitehead Bottom Ash Utilization Evaluation for the Concord, New Hampshire Waste-to-Energy Facility. Environmental Research Group Interim Report. UNH Durham, 1992

1000°C entstehen⁷⁵. In diese Gläser sind häufig einsprenglingsartig kristallisierte Minerale oder amorphe Bestandteile eingebettet⁷⁶.

Die Gläser aus Schlacken wurden von Zevenbergen et al. eingehender untersucht⁷⁷. Die Daten in Abbildung 2-3 geben eine große Bandbreite in der Zusammensetzung der Partikel wieder. Viele der Gläser sind bei Raumtemperatur instabil und bilden unter anderem die Grundlage für zukünftige Verwitterungsprodukte.

Dem verhältnismäßig geringen Anteil an organischen Rückständen wurde in der Vergangenheit große Aufmerksamkeit gewidmet. Die Schlacke wurde vor allem auf vorhandene toxische Verbindungen wie Dioxine, Furane und PAK's untersucht⁷⁸. Bei der hier beprobten Anlage liegt die Menge an Dioxinen und Furanen zwischen null und fünf ng/kg⁷². PAK's besitzen Konzentrationen bis 100 µg/kg Schlacke⁷⁹.

Die organischen Verbindungen werden teilweise biologisch abgebaut. Es kann durch die CO₂-Bildung dabei zu einem Absinken des pH-Wertes und damit zu einer erhöhten Verfügbarkeit einzelner Schwermetalle bei Kontakt mit Wasser kommen. Ebenfalls denkbar ist die Bildung von kurzkettigen polaren Verbindungen, die eine Komplexbildung und damit auch eine Mobilisierung von Schwermetallen ermöglichen. Eingehende Untersuchungen zeigten, daß die vorhandene Menge an potentiell komplexbildenden polaren Verbindungen zu niedrig ist, um eine signifikante Erhöhung der Schwermetallkonzentration in der Lösung zu ermöglichen⁷¹.

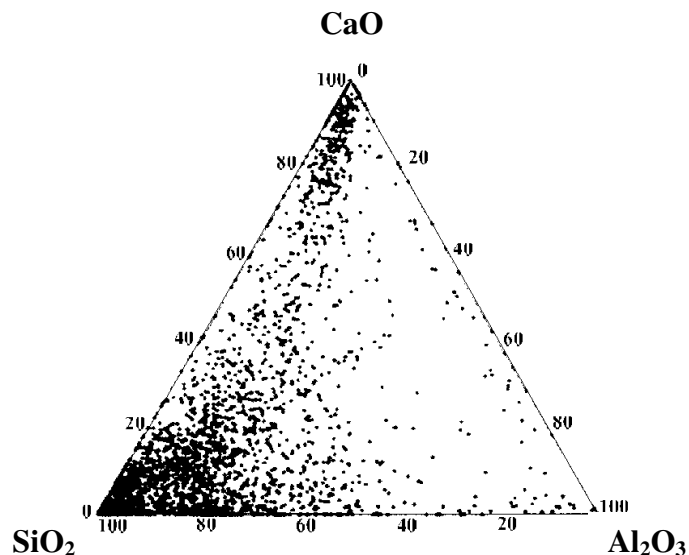


Abbildung 2-3: Dreiphasendiagramm der Zusammensetzung von Schlackekörnern nach Zevenbergen et al.⁷⁷. Zur Auswertung wurden über 3000 Partikel mittels EDX analysiert.

⁷⁵ VEHLW, J.: Reststoffe der Müllverbrennung: Sonderabfall oder Wertstoffe?. In: FAULSTICH, M.: Rückstände aus der Müllverbrennung. Bd. 1. Berlin: Ef-Verlag für Energie- und Umwelttechnik GmbH, 1992, S. 161-192

⁷⁶ SCHNEIDER, J., Pfrang-Stotz, G.; KÖSSL, M.: Charakterisierung von MV-Schlacken. In: *Müll Abfall* Beiheft 31 (1994), S. 38-43

⁷⁷ ZEVENBERGEN, C.; REEUWIJK, L.P. van; BRADLEY, J.P.; COMANS, R.N.J.; SCHUILING, R.D.: Weathering of MSWI Bottom Ash with Emphasis on the Glassy Constituents. In: *J. Geochem. Explor.* 62 (1998), S. 293-298

⁷⁸ MORSELLI, I.; ZAPPOLI, S.: PAH Determination in Samples of Environmental Interest. In: *Sci. Tot. Environ.* 73 (1988), S. 257-266

⁷⁹ CHANDLER, A.J.; EIGHMY, T.T.; HARTLÉN, J.; HJELMAR, O. Kosson, D.S.; SAWELL, S.E.; SLOOT, H.A. van der; VEHLW, J.: Municipal Solid Waste Incinerator Residues. Studies in Environmental Science. Bd. 67. Amsterdam, the Netherlands: Elsevier Science B.V., 1997, S. 406-409

2.2.2 Korngrößenverteilung

Die Korngrößenverteilung ist für das Transportverhalten von Analyten und mobilen Partikeln in der porösen Matrix eine Wasserleiters von Bedeutung. Sowohl Dispersionskoeffizient wie auch Fließgeschwindigkeit sind dadurch unter anderem auch wegen der Porosität entscheidend beeinflusst⁸⁰. Auch die hydraulische Leitfähigkeit des Schüttgutes ist abhängig von der Körnung.

Die Korngrößenverteilung der untersuchten Schlacke wurde mittels Siebung der Probe ermittelt. Es wurde dabei eine geringe Veränderung der Kornzusammensetzung durch ein Aufbrechen von Agglomeraten während der Siebung in Kauf genommen. Folgende Abbildung zeigt einen Vergleich der Korngrößenverteilung zwischen S(ab) und S(Lys).

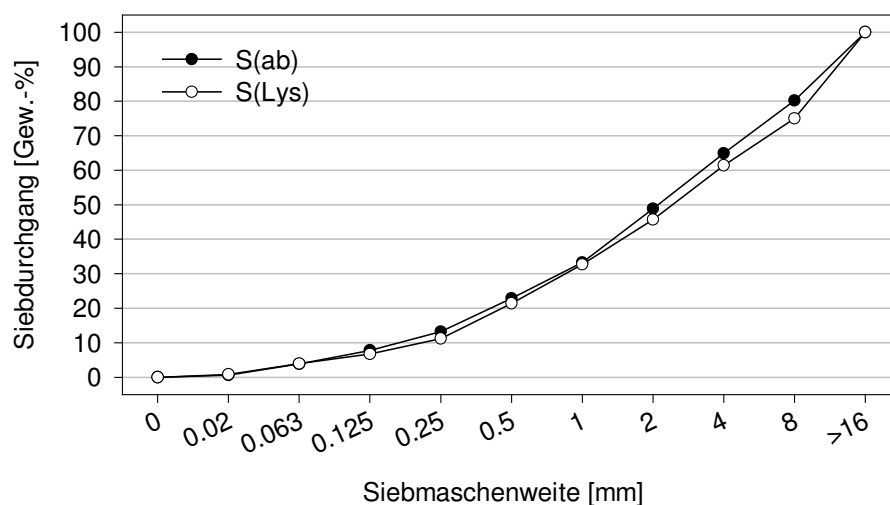


Abbildung 2-4: Vergleich des Siebdurchgangs von abgelagerter Schlacke S(ab) und Lysimeter-Schlacke S(Lys).

Die beiden Schlacken sind sich vor allem im feinkörnigen Bereich sehr ähnlich, obwohl bei S(ab) bereits nach der Ablagerung mit einem Sieb der Maschenweite 32 mm der grobstückigere Anteil abgetrennt wurde. Lediglich bei groben Maschenweiten konnte ein Unterschied von bis zu 5 Gew.-% im Siebdurchgang ermittelt werden.

Als effektiver Korndurchmesser, der zur Beschreibung eines Wasserleiters herangezogen wird, wird häufig der empirisch abgeleitete d_{10} -Wert verwendet. Hierbei handelt es sich um den Korndurchmesser, bei dem noch 10 Gew.-% des Kornes den Sieb passieren⁸¹. In beiden Fällen befindet sich der Wert zwischen einer Siebmaschenweite von 0.125 und 0.25 mm. Die berechneten d_{10} -Werte sind in Tabelle 2-1 abgebildet.

Tabelle 2-1: Berechneter effektiver Korndurchmesser d_{10} der Schlacken

Schlacke	d_{10}
S(ab)	0.18 mm
S(Lys)	0.22 mm

⁸⁰ YAO, K.-M.; HABIBIAN, M. T.; O'MELIA C. R.: Water and Waste Water Filtration: Concepts and Applications. In: *Environ. Sci. Technol.* 5 (1971), S. 1105-1112

⁸¹ FREEZE, R.A.; CHERRY, J.A.: *Groundwater* New Jersey, USA: Prentice-Hall, Inc., 1979, S.350-351

2.2.3 Phasen- und Elementzusammensetzung

Für die internen Verwitterungsprozesse sind die Phasen- sowie Elementzusammensetzung von Bedeutung. Die Elementzusammensetzung liefert eine prinzipielle Auskunft darüber, welche toxischen Schwermetalle stark angereichert vorliegen. Auch die Bindungsform beeinflusst die Mobilisierung von Schwermetallen, so daß die Phasenzusammensetzung und ihre zeitliche Veränderung von Interesse ist. Diese kann Aufschlüsse über eine mögliche Auflösung von thermodynamisch instabilen Phasen geben. Die in der Schlacke ablaufenden Verwitterungsprozesse wurden in der Literatur bereits eingehend beschrieben⁸².

Die Phasenzusammensetzung der hier verwendeten Schlacken wurde mit Hilfe von Pulverdiffraktometrie ermittelt. In Abbildung 2-5 sind die Pulverdiffraktogramme von S(ab) und S(Lys) dargestellt (Körnung: 0-4 mm).

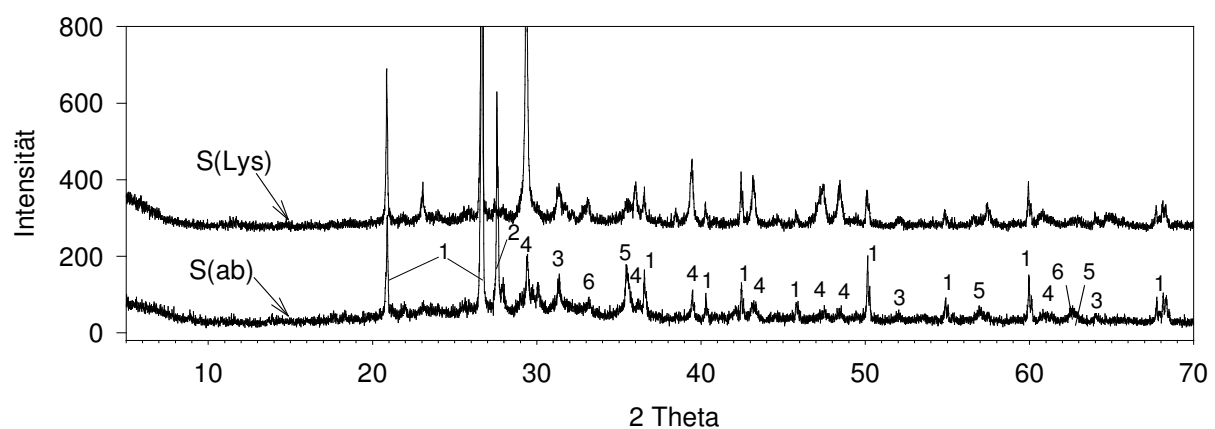


Abbildung 2-5: Pulverdiffraktogramme der Schlacken S(ab) und S(Lys). Die Schlacke (Körnung 0-4 mm) wurde vor der Untersuchung gemahlen. Die identifizierten Phasen sind in Tabelle 2-2 den gefundenen Reflexen zugeordnet.

Es zeigt sich, daß der kristalline Bestand dem einer typischen Rostasche entspricht. Von den in Tabelle 2-2 dargestellten kristallinen Phasen ist Quarz die vorherrschende.

Es wurde festgestellt, daß erste Reaktionen bereits beim ersten Kontakt mit Wasser im Naßentschlacker stattfinden. Die Oxide der Alkali- und Erdalkalimetalle werden bei Kontakt mit Wasser hydrolysiert und es bilden sich Hydroxide. Aluminium wird in der basischen Umgebung oxidiert:



Tabelle 2-2: Im Pulverdiffraktogramm identifizierte Phasen in den Schlacken S(Lys) und S(ab).

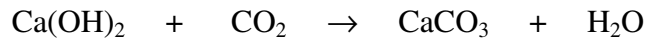
	Phase	Summenformel
1	Quarz	SiO ₂
2	Feldspäte	(Na,K)AlSi ₃ O ₈
3	Gehlenit	Ca ₂ Al ₂ SiO ₇
4	Calcit	CaCO ₃
5	Magnetit	Fe ₃ O ₄
6	Hämatit	Fe ₂ O ₃

⁸² REICHELT, J.: *Mineralogische Aspekte bautechnischer und umweltrelevanter Eigenschaften von Müllverbrennungsschlacken*. Dissertation. Institut für Straßen- und Eisenbahnwesen der Universität Karlsruhe, 1996

In Anhydrit wird teilweise Wasser eingelagert; es entsteht Bassanit:



Diese Reaktionen laufen während der Alterung weiter. Unterschiede zwischen den verschiedenen lang gelagerten Schlacken sind besonders beim Calcitanteil festzustellen. Durch die erhöhte Lagerungszeit nimmt auf Grund von Carbonatisierungsprozessen dieser Anteil auf Kosten anderer Phasen zu, z.B.:

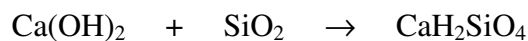


Entsprechend höher ist auch der Carbonatanteil in Schlacke S(Lys), die erheblich länger einer natürlichen Verwitterung ausgesetzt war. Bei Betrachtung von unterschiedlichen Korngrößen erkennt man auch eine Zunahme des Carbonatanteils mit abnehmendem Korndurchmesser, was sich auf die größere Oberfläche zurückführen läßt⁸³ (Tabelle 2-3). Dadurch ist mehr Calcium atmosphärischem CO₂ zur Carbonatisierung ausgesetzt.

Tabelle 2-3: TIC-Gehalt der Schlacke S(ab) in Abhängigkeit vom Korndurchmesser⁸⁴. (Zu den ermittelten TIC-Werten siehe auch Kapitel 2.3.2.2)

Korn	TIC %	TIC [meq/g]
2-1.4mm	0.035%	0.029
1.4-0.71 mm	0.041%	0.034
0.71-0.355 mm	0.069%	0.058
4-0 mm	0.057%	0.048

Weiterhin können vorhandene Schlackegläser sogenannte Calcium-Silikat-Hydrate (C-S-H-Phasen⁸⁵) ausbilden. Hier handelt es sich um Mischphasen, die aus der Zementchemie und Betonindustrie bekannt sind. Dieser Prozeß ist für die ablaufende Verfestigung verantwortlich. Vereinfacht läßt er sich wie folgt darstellen:



Bei Raumtemperatur sind diese Phasen amorph bzw. mikrokristallin, weshalb sich eine eindeutige Identifizierung mittels Diffraktometrie als sehr schwierig erweist, besonders wenn sie in relativ geringem Maße auftreten⁸⁶. Nachgewiesen wurden diese Phasen bereits mittels Rasterelektronenmikroskop und gekoppelter Mikrosondenanalyse⁸⁷.

Für eine Bewertung des Gefährdungspotentials der Schlacke hinsichtlich der Schwermetallmobilisierung ist die Beschreibung der Elementzusammensetzung von Bedeutung. Weiterhin kann so überprüft werden, ob die gezogenen Proben repräsentativ sind. Zu diesem Zweck wurden die Schlacken aufgeschlossen und die Feststoffkonzentrationen anschließend einer ICP-AES-Analyse unterzogen. Die ermittelten Ergebnisse sind in Tabelle 2-4 dargestellt. Da

⁸³ Die erhaltenen absoluten Werte aus der TIC-Messung sind zu niedrig. Eine entsprechende Größenordnung (bei 4-0 mm Korn) mittels Pulverdiffraktometrie - wie in Abbildung 2-3 gezeigt - dürfte nicht mehr eindeutig nachweisbar sein. Die Tendenzen in Abhängigkeit von der Korngröße sind hingegen logisch, und stimmen mit den Erwartungen überein. Siehe dazu auch Kapitel 2.3.2.2.

⁸⁴ Die TIC-Messungen wurden von Frau Kiseley durchgeführt, Institut für Nukleare Entsorgung, FORSCHUNGSZENTRUM KARSRUHE

⁸⁵ Diese Schreibweise stammt aus der Bauindustrie. Es gilt C: CaO; S: SiO₂; H: H₂O. C-S-H-Phasen können eine sehr unterschiedliche Zusammensetzungen aufweisen. Die Bindestriche sollen darauf hinweisen, daß es sich nicht um eine stöchiometrisch exakte Schreibweise handelt. Je nach Anteil an Aluminium spricht man auch von Calcium-Aluminium-Silikat-Hydraten (C-A-S-H)

⁸⁶ FÖRSTNER, U.; HIRSCHMANN, G.: Lanfristiges Deponieverhalten von Müllverbrennungsschlacken, Technische Universität Hamburg-Harburg, Projekbericht zu UBA-Projekt 1460799A, 1997

⁸⁷ LAHL, U.; STRUTH, R.: Verwertung von Müllverbrennungsschlacken aus der Sicht des Grundwasserschutzes. In: *Vom Wasser* 80 (1993), S. 341-347

der Aufschluß mit Flußsäure erfolgt, konnte Silizium auf Grund der Bildung von flüchtigen Siliziumverbindungen nicht quantifiziert werden (siehe Kapitel 7.2).

Sowohl die für S(ab) als auch für S(Lys) ermittelten Konzentrationen sind den in der Literatur gefundenen Mittelwerten sehr ähnlich. Obwohl für die Untersuchung in beiden Fällen nur der Kornbereich von 0-4 mm berücksichtigt wurde, liegen die Ergebnisse im Bereich einer repräsentativen Probe. Die typischen ökotoxikologisch bedenklichen Schwermetalle Kupfer, Chrom, Zink und Blei sind in der Probe gegenüber mittleren Werten von Böden zum Teil um bis zu zwei Größenordnungen angereichert. Bei näherer Untersuchung stellt sich heraus, daß einige Elemente wie zum Beispiel Kupfer oder Zink hohe Schwankungen aufweisen. Die Schwankungen, die vor allem auf Bruchstücke an gediegenen Metallen und Legierungen zurückzuführen sind, werden nicht zuletzt durch die niedrigen Probenmengen von 100 mg pro Aufschluß verursacht. Trotz hohem Aufmahlgrad können solche Inhomogenitäten nicht vollständig ausgeschlossen werden.

Tabelle 2-4: Elementzusammensetzung der Schlacken im Vergleich mit den Literaturwerten zu Schlacken und Böden. Sowohl S(ab) als auch S(Lys) (jeweils Körnung 0-4 mm) besitzen eine typische Elementverteilung. Einige Schwermetalle sind gegenüber Böden um bis zu zwei Größenordnungen angereichert. Silizium konnte auf Grund der Bildung von flüchtigen Verbindungen während des Aufschlußverfahrens nicht berücksichtigt werden.⁸⁸

	S(ab) 0-4 mm	S(Lys) 0-4 mm	Literaturwerte Schlacke ⁸⁹	Literaturwerte Böden ⁹⁰
Al [g/kg]	35.4	59.6	50	71.0
Ca [g/kg]	86.2	132.2	101	13.7
Fe [g/kg]	91.4	39.2	48	38.0
K [g/kg]	10.3	8.4	12	8.3
Mg [g/kg]	10.2	13.8	13	5.0
Na [g/kg]	24.5	14.2	24	6.3
Si [g/kg]	k.A.	k.A.	232	320.0
As [mg/kg]	15	9	2.2	5
Cd [mg/kg]	7	8	10	0
Cr [mg/kg]	479	489	500	100
Cu [mg/kg]	2820	2084	2200	30
Mn [mg/kg]	1029	1068	k.A.	600
Mo [mg/kg]	13	13	k.A.	2
Ni [mg/kg]	124	124	150	40
Pb [mg/kg]	3380	1154	1600	10
Sn [mg/kg]	169	253	570	10
Sr [mg/kg]	290	465	k.A.	200
Ti [mg/kg]	5424	7806	k.A.	4000
Zn [mg/kg]	3522	17457	570	50

⁸⁸ Sämtliche Untersuchungen mittels ICP-AES wurden von Herrn HILLER, Institut für Technische Chemie, Abteilung Wasser- und Geotechnologie, FORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE, durchgeführt.

⁸⁹ REIMANN, D.O.: Menge, Beschaffenheit und Verwertungsmöglichkeiten von MV-Schlacke-Gesamtübersicht. In: *Müll Abfall* Beiheft 31 (1994), S. 30-37

⁹⁰ LINDSAY, W.L.: *Chemical Equilibria in Soils* New York: Wiley & Sons, 1979

2.3 Puffervermögen und pH-abhängiges Auslaugverhalten

Eine Aussage über das Puffervermögen der Schlacke liefert die sogenannte Neutralisationskapazität (ANC, Acid Neutralizing Capacity). Sie gibt an, wieviel Milliäquivalent Säure benötigt werden, um den pH-Wert einer Suspension über einem Bodensatz von 1 g Schlacke auf einen definierten Referenz-pH-Wert herabzusetzen⁹¹. Das Verhältnis flüssig zu fest wird hoch gehalten (z.B. 1:50), um ein Erreichen der Löslichkeitsprodukte möglichst zu vermeiden. Typischerweise werden zwei unterschiedliche Endwerte festgesetzt. Zum einen wird bis zu einem pH-Wert von 7.5 titriert, bis zu dem bei Abwesenheit von atmosphärischem CO₂ das gesamte Carbonat erfaßt wird, das Bicarbonat aber noch nicht⁹². Hierbei wird nicht die vollständige Pufferkapazität aller relevanten Spezies in der Matrix bestimmt, jedoch vermieden, daß Bestandteile, die in einer Feldsituation leicht auswaschbar sind, das Ergebnis für ein effektives Puffervermögen verzerren. Zum anderen wird häufig bis zu einem pH-Wert von vier titriert, um auch das Potential an eluierbaren Schwermetallen zu ermitteln.

Die Schwermetalle Cu(II), Zn(II) oder Pb(II) sowie Cr(III) sind bei einem pH-Wert von 11 durch Bildung von Hydroxiden schwer löslich. Amphotere Hydroxokomplexe werden erst bei pH > 11.5 nennenswert gebildet⁹³. Die Löslichkeit von Schwermetalloxiden nimmt meist erst bei deutlich niedrigeren pH-Werten drastisch zu, so daß eine signifikante Erhöhung der Schwermetallmobilität erst durch ein Absinken des pH-Wertes erreicht wird. Deshalb ist die Bestimmung der Pufferkapazität für die Ermittlung des Langzeitverhaltens hinsichtlich der Verfügbarkeit von gelösten Schwermetallen von entscheidender Bedeutung.

Durch Bestimmung der Elementanteile in der Lösung bei eingestelltem pH-Wert lassen sich auch Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der bei der Titration aufgelösten Phasen ziehen. Sie geben Auskunft über die Stabilität der Phasen bei pH-Änderungen und lassen Rückschlüsse auf den Phasenbestand in der Schlacke zu. Im Hinblick auf die Neubildung von Kolloiden durch Phasenneubildungen bzw. durch Auflösung von einzementierenden Phasen kann dies wichtig sein.

2.3.1 Titration von Schlacken und ANC-Bestimmung

Um das Puffervermögen der Schlacke durch Neutralisationskapazitätsbestimmung zu untersuchen, sind pH-Stat-Untersuchungen ausreichend. Hier wird nur das Volumen an Säure bestimmt, bei dem ein Referenz-pH erreicht wird. Aufschlußreicher ist es den Verlauf einer Titration zu beobachten. Ebenso ist die Zusammensetzung des Überstandes bei bestimmten pH-Werten von Interesse, um Auflösungsprozesse, die eine Pufferung des Systems bewirken, besser beschreiben zu können.

⁹¹ CHANDLER, A.J.; EIGHMY, T.T.; HARTLÉN, J.; HJELMAR, O. Kosson, D.S.; SAWELL, S.E.; SLOOT, H.A. van der; VEHLow, J.: Municipal Solid Waste Incinerator Residues. Studies in Environmental Science. Bd. 67. Amsterdam, the Netherlands: Elsevier Science B.V., 1997, S. 372-373

⁹² JOHNSON, C.A.; BRANDENBERGER, S.; BACCINI, P.: Acid Neutralizing Capacity of Municipal Waste Incinerator Bottom Ash. In: *Environ. Sci. Technol.* 29 (1995), S. 142-147

⁹³ STUMM, W.; MORGAN, J.J.: Aquatic Chemistry; Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters. A Wiley -Interscience Series of Texts and Monographs. 3. Aufl. New York: John Wiley and Sons, Inc., 1995, S. 252-348

Da viele Auflösungsprozesse während der Titration nur sehr langsam vonstatten gehen, muß mit sehr langen Einstellzeiten gerechnet werden. Dies führt zu praktischen Problemen bei der Versuchsdurchführung:

- Da zu Beginn ein alkalisches Milieu herrscht, muß während der gesamten Titrationsdauer (bis zu 10 Tage) unter CO_2 -Ausschluß gearbeitet werden. Andernfalls verfälschen unerwünschte Carbonatisierungsreaktionen mit externem Kohlendioxid das Versuchsergebnis.
- pH-Messungen von Suspensionen über einen langen Versuchszeitraum beinhalten Schwierigkeiten bezüglich der Richtigkeit des gemessenen pH-Wertes. So erweist sich der Gesteinsanteil in der Schlacke als stark abrasiv. Durch ihn kann es zu Beschädigungen der Glasmembran der Elektrode kommen. Belegungen der Glasmembran mit Carbonaten und Metalloxiden können ebenfalls zu einer Verfälschung des gemessenen pH-Wertes führen. Weiterhin muß auf die Verwendung eines Diaphragmas zwischen Glas- und Referenzelektrode verzichtet werden, da hier bei langen Untersuchungszeiträumen das Auftreten eines unerwünschten Diffusionspotentials zu erwarten ist.

Um das Verhalten der Schlacke auf Säurezugabe zu überprüfen wurden 2 unterschiedliche Ansätze gewählt:

- Mit Hilfe eines Titrators wurde eine automatische Titration unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Da die entsprechenden Einstellzeiten je nach pH-Wert sehr unterschiedlich sein können, wurden diese flexibel gestaltet. Säure wurde erst dann weiter zudosiert, wenn innerhalb von 10 Minuten keine pH-Wertänderung größer 0.02 Einheiten in der Suspension zu messen war. So konnte zum einen die Titrationsdauer ohne Qualitätsverlust minimiert werden, zum anderen konnten auch qualitative Hinweise über die Auflösengeschwindigkeiten in Abhängigkeit vom pH-Wert dargestellt werden.
- Die Elementzusammensetzung des Überstandes in Abhängigkeit vom pH-Wert wurde in Batchversuchen ermittelt. Dazu wurde durch definierte Säurezugabe ein bestimmter pH eingestellt. Durch Variation der Säuremenge in mehreren Batchreaktoren wurde stufenweise der pH-Bereich untersucht. Die Versuche wurden zur Vermeidung einer CO_2 -Kontamination in einer Inertgasbox unter Argonatmosphäre durchgeführt. Der Überstand wurde nach einer Einstellzeit von 24 h auf seine Elementzusammensetzung mittels ICP-AES sowie auf den gelösten anorganischen Anteil hin untersucht.

Durch Aufmahlen der Proben für beide Experimente wurde neben der Heterogenität die Titrationszeit verringert, da durch diese Maßnahme geringere Zeiten zur Diffusion ins Korninnere nötig sind. Diese Oberflächenvergrößerung erschwert jedoch den direkten Vergleich mit tatsächlichen Verhältnissen während der Schlackelagerung, bei der eine breite Korngrößenverteilung vorliegt. Carbonatisierungs- und Hydratationsreaktionen, die überwiegend an den Oberflächen auftreten, können vermehrt stattfinden. Die Möglichkeit einer Passivierung größerer Schlackekörner durch Gelbildung an der Oberfläche hingegen ist verringert. Die

Reproduzierbarkeit der das maximale Puffervermögen der Schlacke beschreibenden Werte wird durch das Aufmahlen enorm verbessert.

Tabelle 2-5 zeigt einen Vergleich der Ergebnisse der beiden Experimentansätze. Die automatische Titration liefert etwas höhere Werte als die Batchversuche. Vor allem bei ANC 4 ist der Unterschied relativ groß. Hervorgerufen wird dieser besonders durch die größere Einstellzeit der Probe, bis der Referenz-pH erreicht ist. Es ist ein Hinweis darauf, wie langsam manche Säure-Base-Reaktionen ablaufen, so daß die gewählte Einstellzeit von 24 h beim Batchversuch nicht bei allen pH-Werten ausreichend war.

Tabelle 2-5 Vergleich der ANC-Werte $S(ab)$ von Batchversuchen und automatischer Titration. Bei letzterem Versuch ist auch die Gesamtzeit des Versuches angegeben, bei dem der ANC-Wert erreicht wurde. Untersucht wurde der Kornbereich 0-4 mm.

Versuch	Batchuntersuchung (Einstellzeit 24 h)	Automatische Titration (variable Einstellzeit)
Anfangs-pH	10.8	11.01
ANC 7.5	1.24 meq H ⁺	1.27 meq H ⁺ (31 h)
ANC 4	2.77 meq H ⁺	3.03 meq H ⁺ (71 h)

2.3.2 Puffervermögen der Schlacken

2.3.2.1 Prinzipieller Titrationsverlauf

Abbildung 2-6 zeigt einen typischen Titrationsverlauf von 1 g Schlacke $S(ab)$ mit 1 M Salzsäure. Eingehende Untersuchungen bezüglich des Puffervermögens wurden auch von Johnson et al.⁹² und Kida et.al.⁹⁴ durchgeführt.

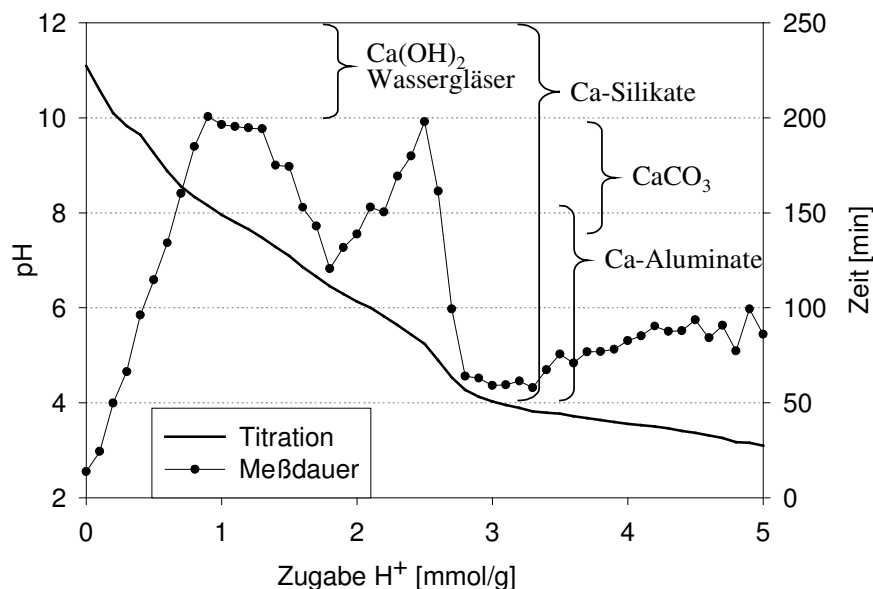


Abbildung 2-6: Titration von 1 g Schlacke ($S(ab)$, 0-4 mm Korn., gemahlen) mit 1M HCl. Angezeigt sind die pH-Bereiche, in denen sich die einzelnen Phasen auflösen. Gleichzeitig ist die Meßzeit pro Titrationspunkt angegeben.

⁹⁴ KIDA, A.; NOMA, Y.; IMIDA, T.: Chemical Speciation and Leaching Properties of Elements in Municipal Incineration Ashes. In: *Waste Manag.* 16 (1996), S. 527-536

Es puffern bei einem pH-Wert über 10 bevorzugt gut lösliche Natriumsilikate und Calciumhydroxid. Da eine gesättigte Calciumhydroxidlösung einen pH-Wert von 12.35 aufweist, ist die Lösung bezüglich dieser Spezies untersättigt⁹⁵. Bei Ausschluß von atmosphärischem Kohlendioxid beginnen sich Carbonate bereits unter pH 10 aufzulösen.

Über den gesamten Bereich tragen Calciumsilikate bzw. deren Hydrate zur Pufferung des Systems bei. Ab pH 8 werden zunehmend Calciumaluminat erfaßt, ab pH 7 zusätzlich noch bereits vollständig in Lösung befindliche Hydrogencarbonate. Eine starke Zersetzung der Matrix beginnt ab pH 4. Das System wird außerdem neben den geringen Mengen an Aluminiumhydroxid und Eisen(III)-hydroxid durch einen sehr großen Anteil an Silikaten gepuffert.

Die Equilibrierzeit während der automatischen Titration kann als qualitative Abschätzung dienen, in welchem pH-Bereich langsam ablaufende Hydratationsreaktionen stattfinden. Vor allem zu Beginn und am Ende der Titration sind die Zeiten gering. Bei pH 8.2 und 5.2 befindet sich jeweils ein Maximum.

2.3.2.2 Löslichkeitsverhalten der Elemente bei pH-Änderung

Die durchgeführten Batchversuche erlauben eine differenzierte Betrachtung der Auflösungserscheinung in Abhängigkeit vom pH. Abbildung 2-7 zeigt den pH-Verlauf der gemessenen Elemente während der Zugabe von Säure. Die hier gemessenen pH-Werte korrelieren gut mit den pH-Werten der automatischen Titration. Unregelmäßigkeiten im Konzentrationsverlauf der Elemente sind wahrscheinlich auf mangelnde Homogenität der Probe trotz des Aufmahlens zurückzuführen.

Bereits nach der Zugabe geringer Säuremengen ist **Calcium** neben **Natrium** das bestimmende Kation. Bis zu pH 4 erhöht sich die Calciumkonzentration um fast eine Größenordnung. Natrium nimmt vergleichsweise wenig zu. Ein Großteil dieser Zunahme ist Ionenaustauschreaktionen an der Oberfläche der Matrix zuzuschreiben, weniger entsprechenden Auflösungserscheinungen. Beide Elemente werden zu Beginn hauptsächlich als Chloride und Sulfate ausgewaschen, vor allem Calcium vorwiegend als Sulfat. Später tragen Calciumcarbonate und Calciumsilikate zur Erhöhung der Konzentration bei.

Der maximale **Carbonatgehalt** der Lösung wird bei pH 7.6 erreicht. Darunter werden Anteile bereits als Kohlendioxid ausgetrieben. Dem ermittelten Wert von 0.13 mmol/g stehen 0.03 mmol/g Kohlenstoff aus der Feststoffanalyse gegenüber (Tabelle 2-3). Es ist unklar, woher diese Diskrepanz stammt. Da Calcit auch als Hauptbestandteil der kristallinen Phasenzusammensetzung mittels Pulverdiffraktometrie feststellbar ist, erscheint der Kohlenstoffgehalt aus der Feststoffanalyse zu niedrig. Ein daraus resultierender maximaler Calcitgehalt von 0.3 % des Feststoffes wären auf diesem Weg nicht mehr eindeutig zu identifizieren. Eine Detektion von Calcit mit einem Gehalt von mehr als 1 %, wie aus der Ermittlung des gelösten anorganischen Kohlenstoffs, ist hingegen eindeutig nachweisbar⁹⁶.

⁹⁵ SPUZIAK-SALZENBERG, D.; FERBER, J.: Untersuchungen zur Auslaugbarkeit von MVA-Asche-Teil 2. In: *Abfallwirtschaftsjournal* 6 (1994), S. 46-48

⁹⁶ Persönliche Mitteilung, Frau BERNOTAT, H., Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Technische Chemie, Abteilung Wasser- und Geotechnologie

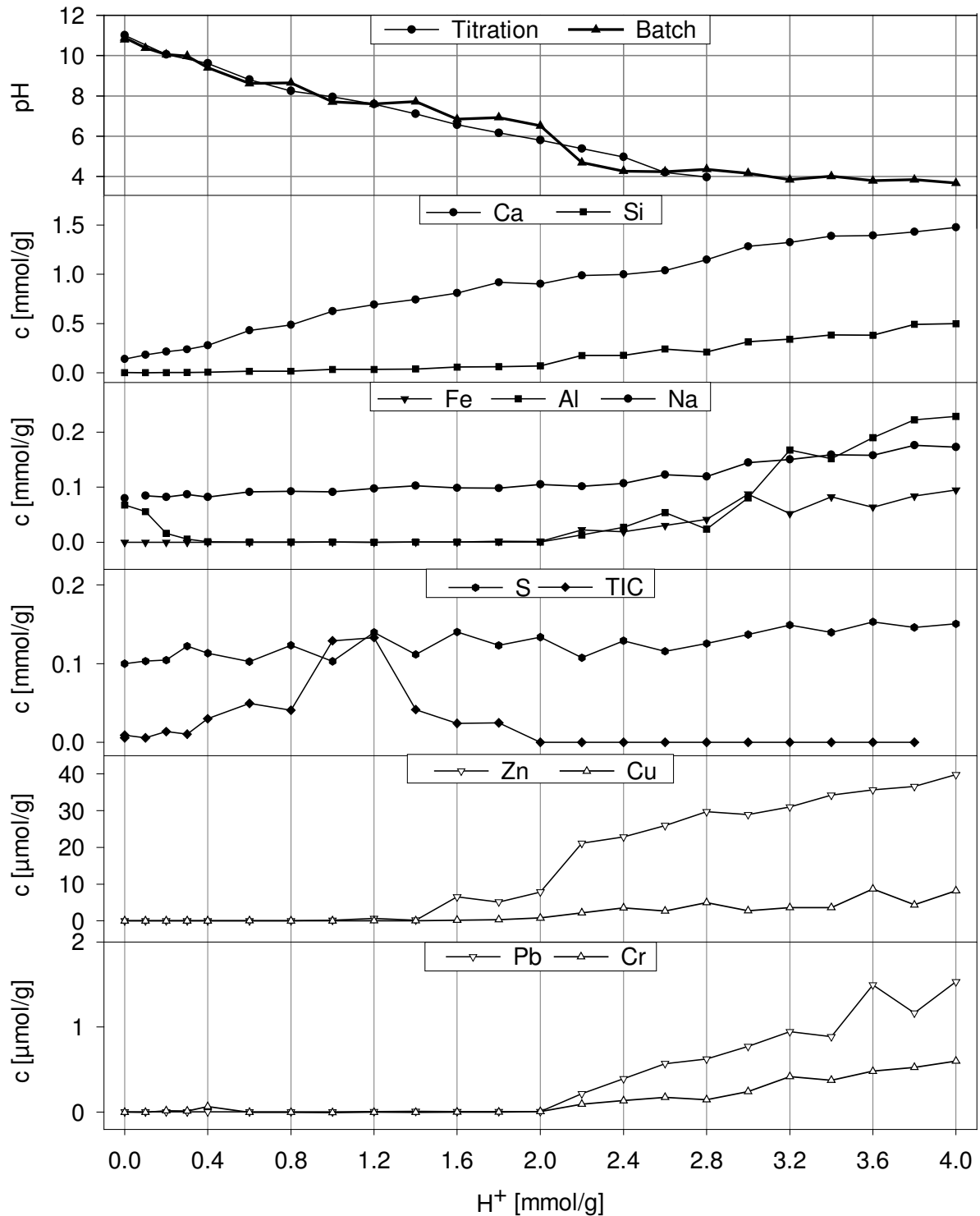


Abbildung 2-7: pH- und Elementverlauf während bei diskreter Zugabe von Säure. Neben leicht löslichen Verbindungen werden bei höheren pH-Werten hauptsächlich Calciumphasen aufgelöst. Im sauren Bereich werden Schwermetalle immer stärker eluiert.

Aluminium zeigt den typischen Verlauf von amphoterem Aluminiumhydroxid. Zwar kann es zunächst aus den Mineralien (z.B. Al_2O_3 und elementares Al) als Tetrahydroxokomplex gelöst werden, fällt aber anschließend bei niedrigeren pH-Werten als Hydroxid aus und geht bei weiterer pH-Wert-Erniedrigung wieder in Lösung.

Tabelle 2-6: Konzentrationen der gelösten Elemente ohne Säurezugabe sowie bei pH-Werten nahe ANC 7.5 und ANC 4.

pH	Anfangs-pH ~ ANC 7.5 ~ ANC 4		
	10.8	7.72	4.16
Al [mmol/g]	0.07	0.00	0.08
Ca [mmol/g]	0.14	0.74	1.28
K [mmol/g]	0.02	0.03	0.04
Mg [mmol/g]	0.00	0.04	0.10
Na [mmol/g]	0.08	0.10	0.14
S [mmol/g]	0.10	0.11	0.14
Si [mmol/g]	0.00	0.04	0.31
Cr [$\mu\text{mol/g}$]	0.00	-	0.24
Cu [$\mu\text{mol/g}$]	0.00	0.04	2.73
Fe [$\mu\text{mol/g}$]	0.05	0.08	87.33
Pb [$\mu\text{mol/g}$]	0.00	0.01	0.77
Zn [$\mu\text{mol/g}$]	0.03	0.21	28.97

Bemerkenswert ist die niedrige Konzentration an **Silizium**, die zu Beginn der Untersuchung in Lösung geht. Da in der Schlacke hohe Anteile an Schlackegläser vorhanden sind, wäre zu erwarten, daß diese besonders bei hohen pH-Werten um 11 angeätzt werden und größere Mengen an Silizium in Lösung gehen⁹⁷.

Tatsächlich bilden die Schlackegläser (Zusammensetzung z.B. Ca_2SiO_4 , $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) eine an Calcium verarmte Oberflächenschicht aus, die zu einer Passivierung des Korninneren führt⁹⁸. Diese Gelschicht entsteht durch inkongruentes Lösungsverhalten der Calciumsilikate in entsprechendem pH-Bereich, bei denen vor allem Calcium aber kaum Silizium gelöst wird. Die

inertisierende silikatische Oberflächenschicht kann erst durch eine erneute pH-Erhöhung aufgebrochen werden. Dieses Phänomen ist bekannt aus der Zementchemie. Es verhindert dort eine vollständige Ausbildung von C-S-H-Phasen.

Die **Schwermetalle** zeigen den für Oxide und Hydroxide typischen Verlauf. Während die Konzentrationen an Zink (ab pH 8) und Kupfer (ab ca. pH 7) relativ früh ansteigen, kommt es bei Blei und Chrom ab pH 6.5 zu einer Konzentrationserhöhung. Beim Referenz-pH-Wert von 4 sind die Konzentrationen im Vergleich zum höheren Anfangs-pH stark erhöht. Der Chromverlauf scheint untypisch zu sein für Cr(VI)-Verbindungen, da vor allem CaCrO_4 sehr gut löslich ist. KERSTEN schlägt deshalb vor, daß sich die Löslichkeit des Chroms durch ein Mischkristall der Zusammensetzung $\text{Ba}(\text{S,Cr})\text{O}_4$ ergibt. Entsprechende Phasen konnten auch nachgewiesen werden⁹⁹.

2.3.2.3 Vergleich untersuchter Siebfractionen und Schlacketypen

Um den Einfluß der Korngröße auf das Puffervermögen der Schlacke zu untersuchen, wurden unterschiedliche Kornfraktionen titriert (Abbildung 2-8a). Es stellte sich heraus, daß die Menge an benötigter Säure zur Absenkung des pH-Wertes mit der Abnahme der Korngröße zunimmt. Das Korn 0-4 mm, das alle anderen Fraktionen beinhaltet, besitzt eine mittlere Pufferkapazität. Die Kurven unterscheiden sich bis pH 10 nur wenig. Das läßt darauf schließen, daß Konzentrationsunterschiede an stark basischen Bestandteilen nur gering ist. Unter pH 10

⁹⁷ WILLIAMS, L. A.; CRERAR, D.A.: Silica Diagenesis, II. General Mechanisms. In: *J. Sed. Petrol.* 55 (1985), S. 312-321

⁹⁸ TAYLOR, H.F.W.: *Cement Chemistry* London: Academic Press Limited, 1990, S. 287-288

⁹⁹ KERSTEN, M.; SCHULZ-DOBRICK, B.; LICHTENSTEIGER, T.; JOHNSON, C. A.: Speciation of Cr in Leachates of a MSWI Bottom Ash Landfill. In: *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998), S. 1398-1403

variieren die Verläufe zunehmend. Dies deckt sich mit der Kenntnis, daß vor allem zu kleinen Korngrößen hin die Carbonatisierung besonders groß ist.

Beim Vergleich von S(ab) und S(Lys) zeigt sich zu Beginn der Titration ein etwas anderes Bild (Abbildung 2-8b). Die Schlacke S(Lys) wird zu Beginn fast ausschließlich durch Calcit gepuffert. Dessen Anteil ist durch die starken Verwitterungsvorgänge, wie auch aus den Diffraktogrammen in Abbildung 2-8 qualitativ ersichtlich, erheblich größer als bei der abgelagerten Schlacke S(ab). Dies macht sich bereits durch einen niedrigeren Anfangs-pH bemerkbar.

Tabelle 2-7: Anfangs-pH und ANC-Werte der einzelnen Kornfraktionen bei S(ab) sowie bei S(Lys). Die Differenzen bei S(ab) können sehr gut, bei S(Lys) nur teilweise mit der Zunahme des Carbonatanteils erklärt werden.

Korn	Anfangs-pH	ANC 7.5	ANC 4
		[meq H ⁺ /g]	[meq H ⁺ /g]
S(ab)			
1.4-2 mm	11.01	1.02	2.46
0.71-1.4 mm	11.00	0.98	2.70
0.355-0.71 mm	11.06	1.32	3.58
0-4 mm	11.09	1.27	3.03
S(Lys)			
0-4 mm	9.52	1.46	6.95

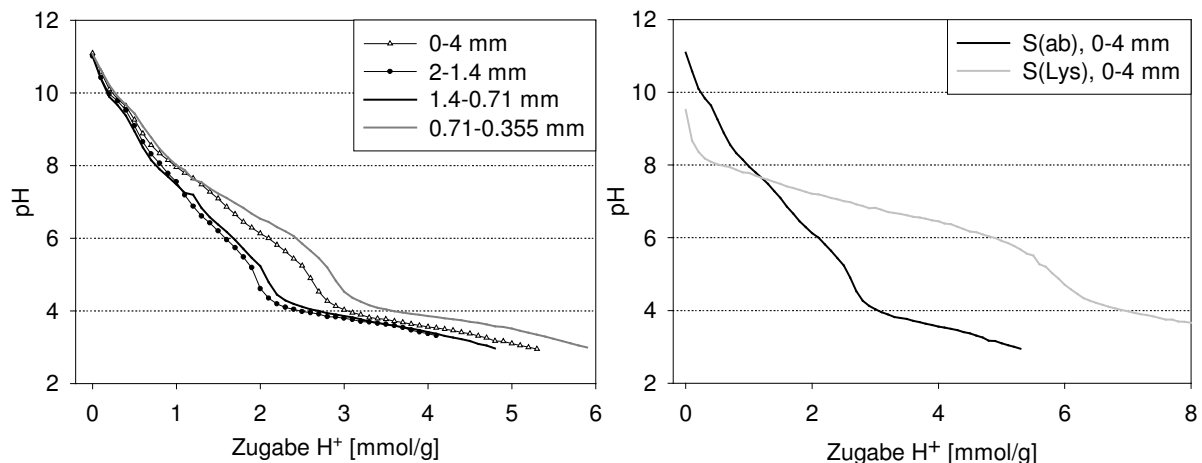


Abbildung 2-8: (a) Abhängigkeit des Puffervermögens von der Korngrößenfraktion bei S(ab). Die ANC-Werte nehmen zu kleineren Fraktionen hin zu. (b) Vergleich der Titrationskurve von S(ab) und S(Lys) (je 0-4 mm Siebfraktion). Zur Titration wurden die Fraktionen vorher aufgemahlen.

2.4 Zusammenfassung und Diskussion

Für die Beurteilung des Gefahrenpotentials der Schlacke ist eine Charakterisierung mit hoher Reproduzierbarkeit und Repräsentativität der Schlacke notwendig, die bereits mit der Probenahme beginnt. Leider ist diese aus einer Matrix mit derart hoher Grobstückigkeit durch die damit verbundenen Inhomogenitäten kaum durchführbar¹⁰⁰. Die Vielzahl der makroskopischen Bestandteile sowie die breite Korngrößenverteilung vermitteln einen Eindruck über die bestehenden Schwierigkeiten. Bestätigt werden sie durch Untersuchungen zur Elementzusammensetzung, bei der mitunter erhebliche Streuungen auch in vermeintlich homogenisierten Proben vor allem bei den ökotoxikologisch relevanten Schwermetallen gefunden wurden. Eine Homogenisierung durch Aufmahlen der Teilproben für Untersuchungen hinsichtlich

¹⁰⁰ TAGGART, A.: *Handbook of Mineral Dressing, Ores, and Industrial Materials* New York: Wiley, 1948

einer Kolloidfreisetzung und eines Kolloidtransports kommt wegen der damit verbundenen drastischen Änderungen der morphologischen Eigenschaften nicht in Frage. Daraus resultierende Probleme konnten auf Grund ihres hohen Aufwandes bei der technischen Umsetzung nur teilweise gelöst werden. Um eine Homogenisierung zwischen einzelnen Teilproben möglich zu machen, wurden nur Siebfractionen verwendet und untersucht, die einen geringen Korndurchmesser und eine geringe Korngrößenverteilung aufwiesen. Die Methode der Probenahme stellt deshalb nur einen Kompromiß zwischen Menge, Homogenität und Charakter der Probe dar, wodurch die Qualität der quantitativen Aussage der Untersuchungen leidet. Andererseits ermöglicht dies eine umfassende Beschreibung des Verhaltens der Schlacke hinsichtlich der Kolloidmobilisierung und des -transportes.

Der Chemismus der Schlacke ist schwer quantifizierbar, da viele der vorhandenen Phasen amorph oder mikrokristallin sind. Die Reaktivität der Schlacke kann hier sehr vielschichtig sein. Neben einfachen und leicht verständlichen Alterierungsprozessen bei reinen Phasen wie Aluminium, Calcit oder Anhydrit gibt es schwerer greifbare Reaktion in unstrukturierten Mischphasen, wie z.B. Gläser unterschiedlicher Zusammensetzung. Besonders diese Mischphasen erschweren eine Zuordnung der Elemente. Prinzipiell kann zwischen Phasen unterschieden werden, die in jedem pH-Bereich leicht löslich sind (z.B. Phasen mit Natrium und Kalium sowie Chlorid und Sulfat als Hauptelemente) und denen, die eine starke pH-Abhängigkeit aufweisen. Hiervon sind bei den Hauptphasen vor allem Calciumverbindungen zu finden. Von dem in der Lösung vorhandenen Calcium konnte nur ein geringer Teil eindeutig zugeordnet werden. Der Großteil wird aus silikatischen amorphen Phasen eluiert, bei denen inkongruentes Lösungsverhalten auftritt.

Für eine Aufteilung in die Deponieklasse I und II sind die problematischen Elemente vornehmlich Kupfer, Zink, Blei und Chrom. Diese erreichen in den untersuchten Schlacken Anreicherungsfaktoren um bis zu zwei Größenordnungen verglichen mit dem, was in Böden gefunden wird. Ihre Bindungsform in der Schlacke bestimmt maßgeblich ihre Verfügbarkeit durch Transportwege im Wasserleiter. Oxidische Verbindungen der Schwermetalle besitzen bei typischen pH-Werten von 11 ein Löslichkeitsminimum. Über das Löslichkeitsverhalten sollten die Schwermetalle zu Beginn in keinen relevanten Konzentrationen verfügbar sein. Erst nach Aufbrauchen der Pufferkapazität können diese gelöst werden. Dies beginnt für Zink und Kupfer bei pH 8 bzw. 7.5 und bei Blei und Chrom bei pH 7.

3 Mobilisierung von Kolloiden aus Schlacke

Kolloide besitzen eine umweltrelevante Bedeutung, weil sie unter bestimmten Voraussetzungen den Transport von Stoffen erleichtern, die in einer rein wässrigen Phase nicht oder nur sehr schlecht löslich sind. Die Oberflächen der Kolloide weisen ähnliche Eigenschaften auf, wie die der Matrixoberflächen des Wasserleiters.

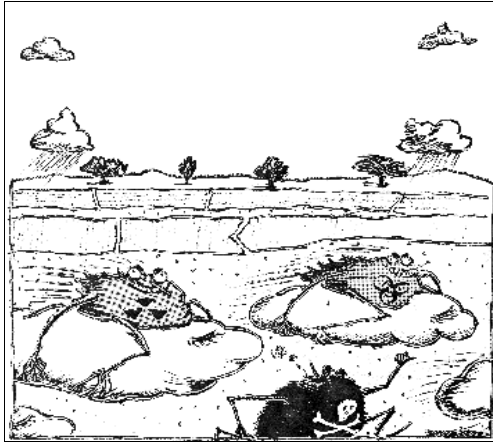


Abbildung 3-1: Kolloidaler Schadstofftransport nach McCarthy und Zachara¹⁰¹.

Schadstoffe, die bevorzugt an Oberflächen sorbieren, können durch Anlagerung an Kolloide oft leichter mobilisiert werden. Abbildung 3-2 zeigt die Darstellung eines kolloidalen Transportes am Beispiel von Schwermetallen. Im Wasserleiter können neben gelösten Schwermetallen auch kolloidal sorbierte Schwermetalle mobil vorliegen. Bei Überschreitung des Löslichkeitsproduktes können auch Schwermetallverbindungen z.B. als Hydroxidflocken kolloidaler Größe mobilisiert werden.

Ein gegenüber vorhandenen löslichen Spezies **beschleunigter** kolloidaler Schadstofftransport liegt nur dann vor, wenn die Kolloide ein starkes Sorptionsverhalten hinsichtlich der vorhandenen Feststoffe aufweisen, oder wenn sich eigenständige Kolloide, wie z.B. Hydroxide bilden. Nur so ist ein Transport in erhöhten Konzentrationen möglich. Eine Untersuchung der Eluierbarkeit kolloidaler Partikel unterscheidet sich deshalb stark von der gelöster Stoffe. Durch die Tatsache, daß es sich nicht um ein durch das Löslichkeitsprodukt einer Verbindung bestimmtes Auslaugverhalten handelt, sondern um nicht gelöste Nanoteilchen, müssen andere Elutionskriterien berücksichtigt werden. Eine große Rolle spielen dabei die physikalischen Eigenschaften von hydrophoben Kolloiden, die stark von deren Oberflächeneigenschaften bzw. der Lösemittelgüte abhängen.

Dieser Unterschied läßt sich anhand von 2 Beispielen veranschaulichen (vgl. auch Kapitel 1.4):

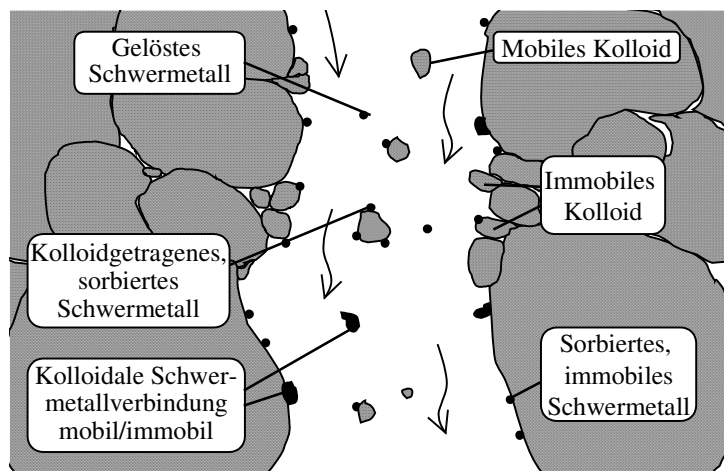


Abbildung 3-2: Schematische Darstellung eines Wasserleiters, in dem kolloidgetragener Schwermetalltransport stattfindet. Modifiziert nach Grolimund et al.¹⁰²

Eine große Rolle spielen dabei die physikalischen Eigenschaften von hydrophoben Kolloiden, die stark von deren Oberflächeneigenschaften bzw. der Lösemittelgüte abhängen.

Dieser Unterschied läßt sich anhand von 2 Beispielen veranschaulichen (vgl. auch Kapitel 1.4):

¹⁰¹ MCCARTHY, J. F.; ZACHARA J.M.: Subsurface Transport of Contaminants. *Environ. Sci. Technol.* 23 (1989), S. 496-502

¹⁰² GROLIMUND, D.; BORKOVEC, M. BARMETTLER, K.; STICHER, H.: Colloid-facilitated Transport of Strongly Sorbing Contaminants in Natural Porous Media: A Laboratory Column Study. In: *Environ. Sci. Technol.* 30 (1996), S. 3118-3123

- Die **Löslichkeit** von Schwermetalloxiden nimmt auf Grund ihrer Oxid- bzw. Hydroxidbildung zu hohen pH-Werten hin stark ab. Lediglich durch den amphoteren Charakter mancher Schwermetallhydroxide (z.B. Zn), kann es bei weiterem pH-Anstieg wieder zu einer Erhöhung der Löslichkeit durch Bildung von Hydroxokomplexen kommen.

Kolloide können in Lösung nur dann stabilisiert werden, wenn sie hohe Oberflächenpotentiale gleichen Vorzeichens ausgebildet haben, die eine Abstoßung ermöglichen. Dieses Potential wird hervorgerufen durch die Oberflächenladungen, die bei hydroxidischen Oberflächen durch ihren amphoter geprägten Charakter stark pH-abhängig sind. Tabelle 3-1 zeigt eine Auswahl an oxidischen Verbindungen einschließlich dem pH-Wert, an dem die Oberflächenladung null wird (point of zero charge). Bei pH-Werten oberhalb von 9 sind nahezu alle Hydroxidoberflächen negativ geladen. Bei Schlacke, deren pH-Wert sich in diesem Bereich befindet, sind für eine Kolloidstabilisierung deshalb gute Voraussetzungen gegeben. Die gelösten Spezies der Schwermetalle sind hingegen nur in geringer Konzentration vorhanden. Signifikante Konzentrationen an Cu, Zn, Pb und Cr(III) durch Hydroxidbildung werden erst ab pH 11.5 erwartet.

- Die Löslichkeit von gelösten Spezies werden bei konstantem pH-Wert durch den **Elektrolytgehalt** nur wenig beeinflusst. Hier kommt es durch Veränderung der Aktivitätskoeffizienten ebenfalls zu geringen Abweichungen. Die Bedeutung in der Kolloidchemie kann aber je nach System erheblich höher sein. Die Erhöhung der Ladungen in der Lösung durch Zugabe von Elektrolyt bewirkt eine Kompression der diffusen Schicht von Kolloiden. Diese Veränderung kann zur Koagulation mit anderen Partikeln oder der Matrix führen. Umgekehrt kann es durch Abnahme der Elektrolytkonzentration zu einer Mobilisierung der Teilchen kommen.

Für eine Kolloidmobilisierung ist es deshalb notwendig, diese beiden entscheidenden Parameter zu berücksichtigen. Die Kolloidmobilisierung und damit auch der kolloidgetragene Transport von Schwermetallen wird grundsätzlich durch den in der Schlacke vorliegenden hohen pH-Wert begünstigt. Die hohen Salzgehalte der Schlacke jedoch müssen ausgewaschen werden, damit ein effektiver Transport stattfinden kann.

Tabelle 3-1: Auswahl an Verbindungen und entsprechende pH-Werte, an denen sich ihre Ladungsnullpunkte (point of zero charge, pzc) befindet. Es sei angemerkt, daß es auch bei einer Substanzklasse starke Abweichungen gibt¹⁰³.

Substanz	pH _{pzc}
SiO ₂ (amorph)	2.8
TiO ₂ (Rutil)	5.8
MnO ₂ (α)	4.5
Fe ₃ O ₄ (Magnetit)	6.3
α-Fe ₂ O ₃ (Hämatit)	8.5
Al ₂ O ₃ (amorph)	9.0

Die Salzkonzentration kann auch durch Auflösung mäßig löslicher Bestandteile der Schlackematrix weiter erhöht werden. Ebenso ist es möglich, daß Phasen, in denen Kolloide eingeschlossen sind, aufgelöst werden und erst dadurch eine Mobilisierung ermöglichen. Deshalb ist es wichtig für eine Bewertung des Langzeitverhaltens der Schlacke im Hinblick auf die Verfügbarkeit von Schwermetallen das Auflösungsverhalten der Matrix zu verstehen.

¹⁰³ LYKLEMA, J.: *Fundamentals of Interface and Colloid Science; Volume II: Solid-Liquid Interfaces* San Diego: Academic Press Inc, 1995, S. A3.1-A3.10

3.1 Elementanalyse von kolloidalen Suspensionen

3.1.1 Überlegungen zur Bestimmung von Elementkonzentrationen in Suspensionen

Zur Bestimmung der Elementkonzentrationen in den kolloidalen Suspensionen wurde die Atomemissionsspektroskopie gewählt, als Anregungsquelle ein induktiv gekoppeltes Argonplasma (ICP-AES, Inductivly Coupled Plasma, Atomic Emission Spectroscopy). Diese Methode hat folgende Vorteile:

- Das zu Verfügung stehende ICP-AES-Gerät benötigt zur sequentiellen Bestimmung mehrerer Elemente eine relativ kurze Meßzeit. Dies gewährleistete hohen Probendurchsatz, der erforderlich war, da zu einer guten Beschreibung der Versuche eine Vielzahl an Messungen nötig waren.
- Durch die hohen Temperaturen von bis zu 8000 K ist eine hohe Empfindlichkeit gewährleistet. Die Nachweisgrenzen waren damit fast immer ausreichend.
- Die Methode ist gegenüber hohen Konzentrationen an Hintergrundelektrolyt weniger störanfällig als z.B. entsprechend gekoppelte Massenspektrometer.

Ein Nachteil der ICP-AES-Messung ist, daß Proben in wässriger Form eingebracht werden müssen. Zwar gibt es hier bereits Methoden, wie vorgeschaltete Laserablation zur Verdampfung von Festproben, eine tatsächliche Quantifizierung des Elementgehaltes stellt sich aber häufig als schwierig heraus, da nötige feste Kalibrierstandards eine ähnliche Zusammensetzung aufweisen müssen wie die eigentliche Probe. Deshalb werden feste Proben wie Böden oder Schlacke meist durch Aufschluß in Lösung gebracht. Problematisch sind hier vor allem silikatische Bestandteile. Ein vollständiger Aufschluß aller Bestandteile ist meist nur unter Verwendung von Flußsäure möglich. Durch Bildung von flüchtigem SiF₄ kann aber keine quantitative Aussage über den Siliziumanteil in der Probe getroffen werden (vgl. Kapitel 2.2.3). Andere Aufschlußmethoden weisen Schwierigkeiten im Totalaufschluß der Probe auf. Eine quantitative Aussage kann dann für kein Element mehr getroffen werden¹⁰⁴.

Kolloide stellen mit ihren Eigenschaften einen Grenzfall zwischen festen, aufzuschließenden Proben und gelösten Systemen dar:

- Kolloide sind Feststoffe, die durch ihre geringe Größe hinreichend homogen in der wässrigen Phase verteilt sind. Ihre Sedimentationsgeschwindigkeit ist im allgemeinen sehr gering so lange sie stabil in Lösung bleiben und nicht koagulieren. Untersuchungen haben ergeben, daß es zu einer vollständigen Atomisierung von Kolloiden im Argonplasma kommt^{105,106}, wenn der Kolloiddurchmesser kleiner 1 µm ist.
- Das Sorptionsverhalten hydrophober Kolloide unterscheidet sich drastisch von dem gelöster Kationen. Die Oberflächenladung wird bei hydroxidischen Parti-

¹⁰⁴ BOCK, R.: *Handbuch der analytischen Aufschlussmethoden* Weinheim: Wiley VCH Verlag GmbH, 2001

¹⁰⁵ GROLIMUND, D.: *Mobile Colloidal Particles in Subsurface Systems: Release, Transport and their Role in Contaminant Transport*. Dissertation. Zürich., 1998, S.76-79

¹⁰⁶ RANVILLE, J.F.; CHITTLEBOROUGH, D.J.; SHANK, F.; MORRISON, R.J.S.; HARRIS, T.; DOSS, F.; BECKETT, R.: *Development of Sedimentation Field-Flow Fractionation-Inductively Coupled Plasma Mass-Spectrometry for Characterization of Environmental Colloids*. In: *Analytica Chimica Acta* 381 (1999), S. 315-329

keln durch die Protonenbeladung der Oberfläche bestimmt und ist deshalb stark pH-abhängig.

Die vorliegenden kolloidalen Suspensionen aus Batch- und Säulenversuch können unter bestimmten Voraussetzungen ebenfalls in das Analysesystem injiziert werden. In der Regel werden bereits wässrige Proben, die auf Schwermetallkonzentrationen untersucht werden, zusätzlich angesäuert. Damit werden unerwünschte Adsorptionsprozesse der Kationen an der Gefäßoberfläche vermieden. Außerdem wird die Gefahr der Bildung von schwer löslichen Metallhydroxiden verringert.

Hinsichtlich dieser Überlegungen müssen für die kolloidale Elementanalyse andere Bedingungen eingehalten werden als bei reinen Lösungen. Besonders die Stabilität der Suspension muß hier im Vordergrund stehen. Es erscheint deshalb vernünftig, kolloidale Suspensionen in dem (basischen) Zustand zu belassen, in dem sie hergestellt sind. Jeder weitere Eingriff kann die Stabilität negativ beeinflussen. Andererseits, sind auch die gelösten Elemente in der Suspension von Interesse. Für das Verhalten der Kationen ist ein Ansäuern bezüglich des niedrigeren Sorptionsvermögens mit Oberflächen der Gefäßwand vorteilhaft.

Zur Beurteilung des Verhaltens der Dispersion hinsichtlich Sorption und Stabilität sowohl von Kolloiden als auch von gelösten Spezies, wurde eine Kolloiddispersion im ursprünglichen (basischen) Zustand und nach Zugabe von Säure untersucht. Hierzu wurde eine während eines Säulenversuches erhaltene Dispersion in mehrere Einzelproben aufgeteilt. Ein Teil der Proben wurde mit Salpetersäure angesäuert ($\text{pH} < 1$). Um die Konzentrationen sowohl gelöster als auch kolloidaler Elemente und damit die Gesamtstabilität der Dispersion zu überprüfen, wurden die Proben sofort und nach 24 h im ICP-AES gemessen. Dieser Zeitraum wurde gewählt, da die Proben spätestens 12 h nach einer Vorbehandlung im Ultraschallbad zur Redispersierung des Bodensatzes gemessen wurden. Ein Stabilitätszeitraum von 24 h ist damit ausreichend.

3.1.2 Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse der Untersuchung sind in Tabelle 3-2 dargestellt. Als Referenzwerte wurden willkürlich die Mittelwerte der Elementkonzentrationen der sofort analysierten basischen Teilproben gewählt. Die Mittelwerte wurden aus wenigstens 6 Proben ermittelt. Die Standardabweichung war stets kleiner 5 % (Ausnahme, Zink, sauer, nach 24 h, 9 %).

Die geringsten Unterschiede zur sofort gemessenen basischen Probe zeigt **die basische Probe nach 24 h** an. Die Abweichung der geringfügig niedrigeren Elementkonzentrationen sind kleiner 3 %. Auch die sauren Proben unterscheiden sich nur wenig, wenn sofort gemessen wird. Die größte Abweichung zeigt sich hier bei Calcium. Mit 6 % über dem Referenzwert handelt es sich um Sorptionseffekte, die im Basischen auftreten, und hier das Ergebnis verfälschen.

Signifikante Unterschiede hingegen gibt es bei einer erneuten Messung der **sauren Probe nach 24 h**. Es werden drastische Abnahmen von Chrom (-33.9 %) und Eisen (-22.9 %) beobachtet. Eine visuelle Untersuchung der Probe ergab einen sichtbaren voluminösen Niederschlag. Diese Elemente liegen offensichtlich kolloidal vor und fallen durch die pH-Änderung aus. Zur vollständigen Auflösung der Kolloidpartikel reicht die pH-Änderung aber nicht aus.

Neben Chrom und Eisen nehmen auch die Elemente Aluminium, Natrium, und Silizium ab. Die Zunahme von Zink ist auf eine Verunreinigung der Probe zurückzuführen.

Bei **sofortiger Messung der Proben** spielt der pH-Wert eine untergeordnete Rolle. Nur hinsichtlich der Calciumkonzentration ist ein Ansäuern vorteilhaft. Da aber die Langzeitstabilität der Proben während längerer Meßzeiten im Vordergrund stand, wurden die Untersuchungen sowohl bei Batch- als auch bei Säulenversuchen im basischen durchgeführt. Für eine Interpretation der Ergebnisse war dies ausreichend, zumal die Abweichungen an Calcium weniger als 6 % betrug.

Tabelle 3-2: *Abhängigkeit der Elementkonzentration einer kolloidalen Suspension von pH-Wert und Standzeit. Die Probe wurde in Einzelproben unterteilt und sowohl mit Salpetersäure angesäuert wie auch nicht angesäuert gemessen. Als Referenzwert wurde willkürlich der Mittelwert der sofort gemessenen basischen Teilproben herangezogen. Die entsprechenden Abweichungen der anderen Proben beziehen sich auf diesen Referenzwert. Dabei ist bei negativen Abweichungen der Mittelwert kleiner, bei positiven größer als der Referenzwert. Am stärksten sind die Abweichungen bei der Sauren Probe nach 24 h.*

Elemente	Basisch (~ pH 10)			Sauer (< pH 1)			
	Sofort gemessen	Nach 24 h		Sofort gemessen		Nach 24 h	
	Mittelwert	Mittelwert	Abweichung	Mittelwert	Abweichung	Mittelwert	Abweichung
Al [mmol/l]	0.547	0.542	-0.9%	0.537	-1.8%	0.510	-6.6%
Ca [mmol/l]	0.080	0.079	-0.8%	0.084	5.9%	0.083	4.0%
Na [mmol/l]	12.027	12.083	0.5%	11.816	-1.7%	10.999	-8.5%
Si [mmol/l]	0.738	0.729	-1.1%	0.720	-2.3%	0.705	-4.4%
Cr [μ mol/l]	1.00	1.00	-0.5%	0.98	-2.7%	0.66	-33.9%
Cu [μ mol/l]	4.47	4.41	-1.4%	4.55	1.6%	4.32	-3.4%
Fe [μ mol/l]	24.25	24.05	-0.8%	24.41	0.6%	18.69	-22.9%
Pb [μ mol/l]	2.13	2.07	-2.8%	2.17	1.7%	2.24	5.4%
Zn [μ mol/l]	8.11	7.93	-2.2%	8.30	2.4%	9.01	11.2%

Gelöstes Silizium sowie gelöstes Aluminium profitieren von dem hohen pH-Wert, da sie hier als Orthosilikat (H_3SiO_4^-) bzw. als Tetrahydroxokomplex ($\text{Al}(\text{OH})_4^-$) vorliegen. Eine Sorption an der Gefäßoberfläche ist deshalb von diesen Spezies nicht zu erwarten. Die Ergebnisse unterstützen diese Aussage. Die Konzentrationen an Silizium und Aluminium nehmen nur bei den angesäuerten Proben mit der Zeit ab.

Ein Aufschluß der Proben als Alternative bringt technische Probleme mit sich. Neben dem geringen für den Aufschluß zur Verfügung stehenden Feststoffanteil, wäre aus oben erwähnten Gründen die Bestimmung der Siliziumkonzentration nicht mehr möglich. Die Gefahr einer möglichen Kontamination von außen wird durch Verwendung zusätzlicher Reagenzien erhöht. Außerdem ist allein wegen des hohen Probenaufkommens vor allem bei den Säulenversuchen eine langfristige Durchführung nur unter erheblichem Aufwand möglich.

Es sei darauf hingewiesen, daß mit diesen Ergebnissen nicht feststeht, welche Elemente in welchem Ausmaß kolloidal vorliegen und welche nicht! Es handelt sich ausschließlich um eine Beurteilung der Stabilität und des Sorptionsverhalten der Lösung. Erste Hinweise können aber aus der Abnahme der Elemente der angesäuerten Proben nach 24 h gezogen werden.

3.2 Elutionsmethoden

Zur Untersuchung einer möglichen Mobilisierbarkeit von Kolloiden aus Schlacke wurden zwei unterschiedliche Ansätze gewählt: Zum einen wurden diskontinuierliche Batchversuche durchgeführt, zum anderen kontinuierliche Durchflußexperimente in Säulen. Ein Vergleich ist in Tabelle 3-3 dargestellt. Beide Ansätze haben zum Ziel, gut und mäßig lösliche Salze aus der Matrix und damit auch aus der Lösung sukzessive zu entfernen. Durch diese Verringerung der Salzkonzentration in der Lösung kommt es analog der erweiterten DLVO-Theorie zu einer Expansion der diffusen Schicht an der Matrixoberfläche wie auch an der Oberfläche immobilierter Kolloide. Damit ist in beiden Fällen eine effektive und dauerhafte Mobilisierung potentiell möglich und beobachtbar. Voraussetzung für beide Fälle ist, daß die Kolloide entweder bereits vorhanden sind, oder aber während der Untersuchung gebildet werden. Abbildung 3-3 zeigt die prinzipielle Vorgehensweise zur Kolloidmobilisierung.

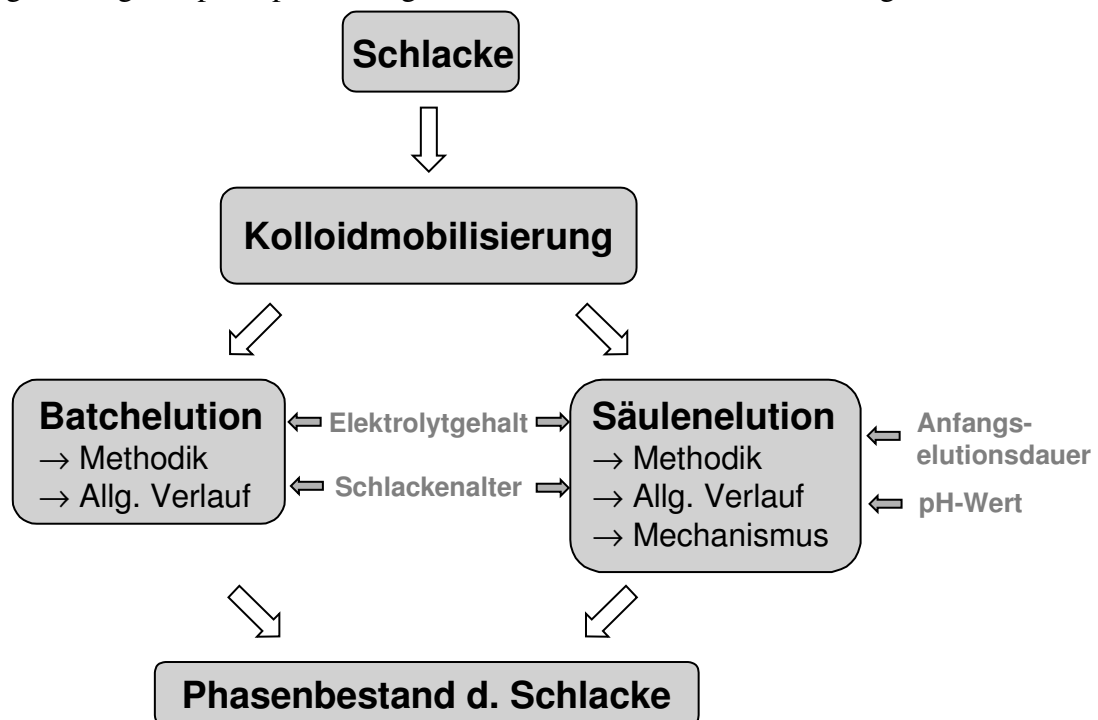


Abbildung 3-3: Prinzipieller Verlauf und untersuchte Parameter von Batch- und Säulenversuch.

Die verwendeten Methoden haben unterschiedliche Schwerpunkte bzgl. ihrer Aussagekraft. Beim Batchversuch wird durch mehrmalige Zentrifugation und Ersetzen des „kolloidfreien“ Überstandes durch entionisiertes Wasser die Salzkonzentration erniedrigt. Die Kolloide werden stets in das Reaktionsgefäß zurück überführt. Damit ist eine Aufkonzentrierung der Probe möglich. Nachteil des Versuches ist, daß der obere und untere cut-off der Kolloide ausschließlich durch die Bedingungen während der Zentrifugation bestimmt wird. Während die obere Grenze der Partikel noch frei gewählt werden kann, wird der untere Größenbereich durch die maximale Zentrifugalkraft der zur Verfügung stehenden Zentrifuge limitiert. Ein weiteres Merkmal ist, daß die Bedingungen auf Grund der diskontinuierlichen Eigenschaften kaum in der Natur bzw. in Deponien gefunden werden kann. Es handelt sich vielmehr um eine „worst-case“-Betrachtung, bei der eine hohe Kolloidkonzentration erreicht werden kann.

Säulenexperimente werden häufig herangezogen, um das Verhalten von Grundwasserleitern näher zu charakterisieren. Der experimentelle Verlauf entspricht mehr den Gegebenheiten von natürlichen bzw. künstlich angelegten Systemen in der Umwelt. Die löslichen Anteile werden in einem ersten Schritt mit einer wässrigen Lösung hoher Salzkonzentration ausgewaschen. Bevorzugt wird ein Elektrolyt eingesetzt, der in seinen Wechselwirkungseigenschaften mit der Matrix dem eines konservativen Tracers vergleichbar ist. Nach dieser Elutionsphase wird die Salzkonzentration der Lösung drastisch erniedrigt. Bei ausreichender Erniedrigung kommt es damit zur Mobilisierung vorhandener Kolloide.

Tabelle 3-3: Vor- und Nachteile von Batch- und Säulenexperimenten im Vergleich.

Batchexperiment	Säulenexperiment
<p>○ Durch das gleichbleibende Volumen, mit dem die Schlacke in Kontakt kommt, sind hohe Kolloidkonzentrationen im Eluenten möglich. Eine Bestimmung von physikalischen Eigenschaften wie Dichte, Phasenzusammensetzung und spezifische Oberfläche sind so leichter zugänglich.</p>	<p>○ Bedingt durch das kontinuierliche Auswaschen der Schlacke ist während der gesamten Elution die Konzentration vergleichsweise gering. Es ist damit schwierig ausreichend kolloidalen Feststoff zu eluieren, um entsprechende physikalische Parameter zu bestimmen.</p>
<p>○ Durch die Messung der Leitfähigkeit und der Elemente in der Lösung erhält man ein Bild über die Dauer und Art der Auflösungsprozesse in der Schlacke.</p>	<p>○ Es werden kontinuierlich Meßergebnisse erhalten. Dadurch erhält man zusätzliche Informationen, z.B. über Gleichgewichtseinstellungen von pH, Leitfähigkeit etc.</p>
<p>○ Vergleichbare Systeme sind auf Grund des diskontinuierlichen Charakters der Untersuchungen in natürlichen Systemen nicht anzutreffen.</p>	<p>○ Säulenexperimente werden häufig verwendet, da sie Eigenschaften von Wasserleitern gut beschreiben können. Sie stellen damit eine echte Alternative zu Feldversuchen dar.</p>
<p>○ Die Größenverteilung wird maßgeblich durch die Zentrifugation beeinflusst, die zwischen den einzelnen Zyklen stattfindet. Es wird sowohl die obere als auch die untere cut-off-Grenze durch die Parameter der Zentrifugation bestimmt.</p>	<p>○ Die Größenverteilung des kolloidalen Anteils im Eluenten wird zunächst nicht durch Eingriff von Außen modifiziert (siehe Batchversuch). Erst bei nachfolgenden Schritten (z.B. Zentrifugation, Carbonatisierungsreaktionen an der Luft).</p>
<p>○ Das abrasive Verhalten der Schlacke während des Schüttelns bewirkt eine Veränderung der Korngrößenverteilung. Hervorgerufen wird dies vor allem durch den Silikat- und Gesteinsanteil. Damit besteht die Gefahr einer (ungewollten) Kolloidnachbildung und eine Veränderung der Matrixeigenschaften.</p>	<p>○ Bevorzugte Fließwege innerhalb des Schlackekörpers können nicht vollständig ausgeschlossen werden.</p>
<p>○ Das System ist bezogen auf das Porenwasser gesättigt. Effekte, die nur in der Sickerwasserzone vorkommen, werden nicht berücksichtigt.</p>	
<p>○ Ein potentieller Eintrag von atmosphärischem CO₂ muß berücksichtigt werden. Durch das vorhandene Ca in der Lösung kann es zu einer Überschreitung des Löslichkeitsproduktes von CaCO₃ kommen, und damit zu einer Kolloidnachbildung.</p>	

Eine derart drastische Veränderung der Elektrolytkonzentration ist in der Natur bei starken Regenereignissen denkbar¹⁰⁷. Dabei spielen 2 Effekte eine Rolle:

- Bei plötzlichem hohem Wasseraufkommen wird durch einen starken Verdünnungseffekt der Salzgehalt erniedrigt.
- Auflösungserscheinungen vieler Phasen laufen auf Grund ihrer Kinetik nur langsam ab. Je höher der Fluß im Leiter ist, desto weniger kann sich hier ein Gleichgewicht zwischen Eluent und auflösender Phase einstellen. Dadurch wird auch hier die Salzkonzentration erniedrigt.

In beiden Untersuchungen sind die Porenräume in Bezug auf Wasser gesättigt. Dies entspricht Verhältnissen wie sie im Grundwasserleiter vorzufinden sind. Schlacke ist im Sickerwasserbereich verbaut oder deponiert. Das kolloidale Transportverhalten in der Sickerwasserzone ist erst ein neuerdings bearbeitetes Gebiet. WAN et al. prägten in diesem Zusammenhang den Begriff des „film straining“¹⁰⁸. Hier wird zusätzlich die Gasphase in das Mobilisierungsverhalten mit eingerechnet. Sind die Ausdehnungen eines Kolloids größer als der Wasserfilm an der Matrix, in der es sich befindet, kommt es zu Kapillareffekten, die eine Freisetzung zusätzlich erschweren. Auf Grund der gesättigten Eigenschaften in den untersuchten Systemen wurden diese Effekte nicht berücksichtigt.

¹⁰⁷ JOHNSON, C.A.; RICHNER, G.A.; VITVAR, T.; SCHITTLI, N. Eberhard, M: Hydrological and Geochemical Factors Affecting Leachate Composition in Municipal Solid Waste Incinerator Bottom Ash. Part I: The Hydrology of Landfill Lostdorf, Switzerland. In: *J. Contam. Hydrol.* 33 (1998), S. 361-376

¹⁰⁸ WAN, J.; Tokunaga, T.K.: Film Straining of Colloids in Unsaturated Porous Media: Conceptual Modal and Experimental Testing. In: *Environ. Sci. Technol.* 31 (1997), S. 2413-2420

3.3 Batchexperimente

Beim Batchexperiment wurde durch sukzessive Abtrennung der löslichen Bestandteile eine drastische Erniedrigung der Salzkonzentration in der Lösung erreicht. Um so eine Kolloidmobilisierung zu erreichen wurde der zur Bestimmung des Lösungsverhaltens von Schwermetallen aus Sedimenten in Deutschland verwendete DEV-S4-Test signifikant verändert. Das in Abbildung 3-4 dargestellte Prinzip des Batchexperiments besteht darin, durch unterschiedliche Intensitäten eine Unterteilung durch die Zentrifugation zu bekommen zwischen einem Überstand, der noch kolloidale Teilchen beinhaltet (niedrige Zentrifugalkraft, kurzes Zeitintervall) und einem Überstand, der ausschließlich gelöste Spezies aufweist (hohe Zentrifugalkraft, großes Zeitintervall). Letzterer kann abdekantiert und nach Analyse von Leitfähigkeit, pH, und Trübung sowie einer Elementanalyse verworfen werden.

- | | | |
|---|--|--|
| ①: Probe, fest:flüssig = 1:7,
schütteln | ④: Analyse, Redispergierung und
Rücküberführung | ⑦: Redispergierung des kolloidalen
Anteils, Wiederauffüllen auf
Verhältnis 1:7, ⇒ Entsalzung
der Lösung |
| ②: Zentrifugation bei 2000 UPM,
5 Minuten, cut-off: 950 nm | ⑤: Zentrifugation bei 11400 UPM,
99 Minuten, cut-off: 38 nm | |
| ③: Zentrifugation bei 2000 UPM,
5 Minuten, cut-off: 950 nm | ⑥: Überstand abdekantieren und
analysieren | |

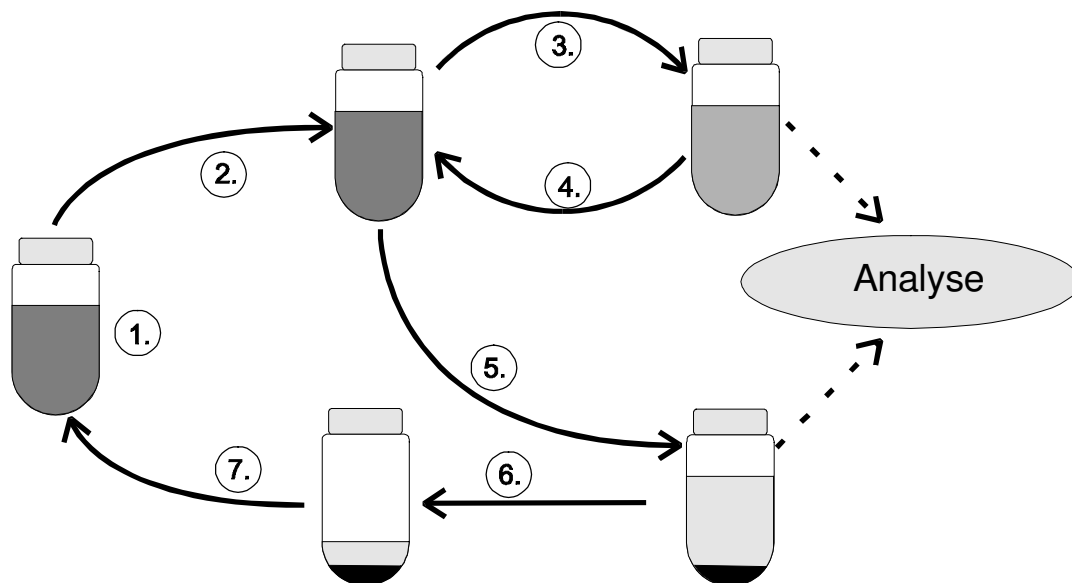


Abbildung 3-4: Experimentelle Abfolge zur Kolloidabtrennung im Batchversuch. Ziel war es, die Salzkonzentration in der Lösung sukzessive zu erniedrigen. Der cut-off wurde unter der Annahme einer Dichte von 2,65 mg/l berechnet.

Neben ICP-AES-Messungen wurden einzelne gelöste Elemente stichprobenartig mit der Ionenchromatographie (IC) überprüft¹⁰⁹. Die Abweichungen waren stets kleiner 10 %. Der kolloidale Überstand wurde für einen exakteren cut-off zweimal hintereinander unter gleichen Bedingungen zentrifugiert. Dadurch wurde die Gefahr eines potentiellen Aufschlammens zu großer Teilchen verringert. Die so erhaltene Dispersion wurde zum Vergleich ebenfalls auf

¹⁰⁹ Die IC-Untersuchungen wurden von Frau HEFNER durchgeführt, Institut für Technische Chemie, Abteilung Wasser- und Geotechnologie, FORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Trübung und Elementzusammensetzung untersucht, anschließend aber abzentrifugiert, eingengt und wieder in das Reaktionsgefäß überführt. Es wurde abgeschätzt, daß insgesamt etwa ein Zehntel des Überstandes bei der Probe verbleibt. Daraus errechnet sich durch Wiederauffüllen des Probengefäßes ein theoretischer Verdünnungsfaktor für den Überstand von 10 pro Zyklus (vgl. auch experimenteller Teil, Kapitel 7.4.1). Das Verhältnis fest zu flüssig betrug 1:7. Zur Untersuchung wurde das Schlackekorn kleiner 4 mm herangezogen.

Bei einer pyknometrisch ermittelten mittleren Dichte von 2.65 kg/l der Schlacke entspricht die niedrige Umdrehungszahl bei gegebenem Rotor einem rechnerischen cut-off von 980 nm, die hohe hingegen 38 nm (vgl. Kapitel 7.1.2). Alle anderen Konzentrationen außerhalb des Bereiches 38-980 nm sollten deshalb nicht berücksichtigt werden. Da zum Zeitpunkt der Untersuchungen keine Zentrifuge mit höherer maximaler Zentrifugalkraft zur Verfügung stand, mußte dieser Überstand als frei von Kolloiden angenommen werden. Dadurch entsteht ein systematischer Fehler, da sehr kleine Partikel als gelöst angenommen werden.

Der Überstand mit dem hohen Anteil wird zur Unterscheidung im weiteren als „Dispersion“ bezeichnet, der Überstand mit den gelösten Anteilen wird „kolloidfreier Überstand“ bzw. „Überstand“ genannt.

3.3.1 Kolloidmobilisierung in Schlacke S(ab)

Abbildung 3-5 zeigt ein typisches Ergebnis eines Batchversuches unter Verwendung von S(ab). Dargestellt sind neben Leitfähigkeit, pH und Trübung die wichtigsten Hauptelemente der Schlacke. Die Elutionsdauer pro Zyklus betrug wenigstens 21 h.

Die **Leitfähigkeit** weist während des Verlaufes eine stark fallende Tendenz auf. Sichtbare Anstiege in der Leitfähigkeit traten dann auf, wenn die Schüttelzeiten der Probe erheblich länger dauerten als die üblichen 21 Stunden. In der Regel betragen längere Intervalle etwa 70 h. Diese Anstiege der Leitfähigkeit bedeuten, daß im System das thermodynamische Gleichgewicht der Spezies nach einer Equilibrierzeit von 21 h noch nicht eingestellt ist.

Auch der **pH-Wert** sinkt mit der Anzahl der Zyklen. In seinem Verlauf folgt er dem der Leitfähigkeit und steigt auch bei einem kurzfristigen Anstieg der Leitfähigkeit aus dem oben genannten Grund mit an. Der basische Charakter des Eluates demonstriert, daß während des gesamten Untersuchungszeitraumes auch basische Bestandteile herausgelöst werden. Der gesamte beobachtete pH-Bereich liegt oberhalb von 9.6. Je höher der pH-Wert ist, desto wahrscheinlicher ist eine vom Betrag her gleiche Oberflächenladung von Matrix und Kolloiden. Dies ist entscheidend für die Mobilisierbarkeit der Kolloide, da auch bei lokal entgegengesetztem Vorzeichen eine effektive Mobilisierung an dieser Stelle nicht möglich ist.

Die **Trübung** in der Dispersion als Indikator für die Kolloidmobilisierung im Reaktor steigt entsprechend den Erwartungen aus der erweiterten DLVO-Theorie mit abnehmender Leitfähigkeit an. Ein erkennbarer Anstieg der Trübung beginnt erst nach etwa 20 Zyklen. Der Elektrolytgehalt ist erst hier für eine Mobilisierung ausreichend niedrig. Damit verhält sich die Trübung wie erwartet gegenläufig zu Leitfähigkeit und pH. Aus den zwischenzeitlichen Anstiegen des Salzgehaltes auf Grund längerer Elutionszeiten resultiert ein Abfall der Trübung. Nach Abtrennung der Kolloidteilchen durch Zentrifugation sinkt die Trübung drastisch.

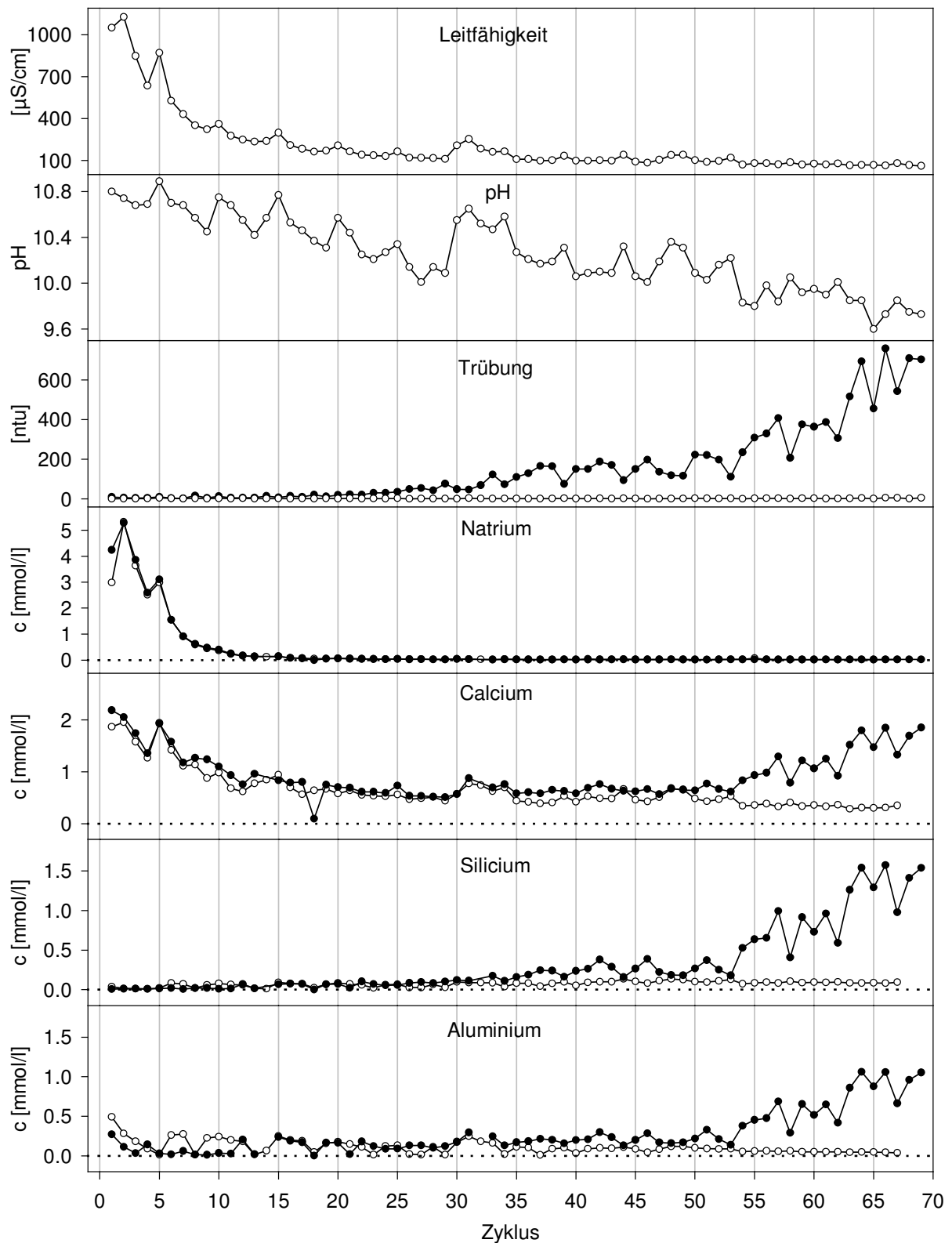


Abbildung 3-5: Typischer Verlauf eines Batchexperimentes. Das Verhältnis fest/flüssig beträgt 1:7. Es wurde die Kornfraktion 1-4 mm untersucht. Die offenen Symbole stellen die Werte nach intensiver Zentrifugation dar, die geschlossenen Symbole repräsentieren die Konzentrationen in der Suspension. Gestrichelte Linien stellen den Nullwert dar.

Werte von durchschnittlich 2 ntu (ntu = nephelometric turbidity unit) im kolloidfreien Überstand stehen bis zu 760 ntu in der Suspension gegenüber.

Natrium liegt während des gesamten Experiments im wesentlichen als gelöster Stoff vor. Das zeigt die gute Übereinstimmung zwischen der Konzentration in Suspension und kolloidfreiem Überstand. Das gleiche gilt für Kalium und Chlorid (nicht dargestellt). Nitrat konnte nicht nachgewiesen werden.

Durch IC-Messungen konnte gezeigt werden, daß der im Eluat gefundene gelöste **Schwefel** wie erwartet ausschließlich als **Sulfat** vorliegt. Auch hier sind Dispersion und Überstand zu nahezu jedem Zeitpunkt identisch (nicht dargestellt). Die Konzentration nimmt aber weniger stark ab. Durch schwerer lösliche Spezies wie das in der Schlacke häufig vorkommende Calciumsulfat und Ettringit ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$) wird das Löslichkeitsprodukt in jedem Zyklus schneller erreicht. Es werden mehr Zyklen benötigt, um das Sulfat auszuwaschen.

Das **Calcium** liegt zu Beginn des Versuches ebenfalls nur gelöst vor. Leicht niedrigere Werte im gelösten Überstand während der ersten 20 Zyklen werden stattfindenden Carbonatisierungs- und Sorptionsprozessen zugeschrieben. Mit zunehmender Elutionsdauer steigt dann der Calciumgehalt in der Dispersion an. Dies zeigt, daß die eluierten kolloidalen Partikel anteilig aus Calcium bestehen. Der gelöste Calciumanteil verringert sich auf eine Konzentration von immerhin noch 0.3 mmol/l (\triangleq 2.5 mmol/g).

Die Konzentration von **Silizium** ist zu Beginn in Dispersion und Überstand identisch. Geringe Abweichungen sind auf Meßgenauigkeit und Verunreinigungen zurückzuführen. Die Zunahme an kolloidalen Anteilen tritt vermehrt mit Abnahme der Leitfähigkeit auf. Ein ähnliches Verhalten zeigt **Aluminium**. Die Schwankungen zwischen gelöst und dispers sind hier aber erheblich größer. Der Grund dafür ist unklar. Andere Batchexperimente brachten keine derart großen Unterschiede. Da sich die Proben aber ausschließlich in ihrem Feststoffanteil unterscheiden, ist eine Verunreinigung während der Probenbehandlung wahrscheinlich.

3.3.2 Leitfähigkeit und Lösungszusammensetzung

Der Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und **Elementzusammensetzung des Überstandes** wird in Abbildung 3-6 noch einmal verdeutlicht. Zu Beginn ist vor allem Natrium das bestimmende Ion, gefolgt von Calcium und Sulfat. Kalium ist bereits hier von untergeordneter Bedeutung. Bei fortschreitender Versuchsdauer nimmt die Konzentration der einwertigen Kationen exponentiell ab. Diese exponentielle Erniedrigung der Konzentration leicht löslicher Stoffe deckt sich mit Daten aus der Literatur^{110,111}. Die Leitfähigkeit wird nach wiederholter Extraktion nur noch von Komponenten aus schwerer löslichen Phasen bestimmt. Im wesentlichen handelt es sich hier um Calciumsalze.

Neben Calciumsulfat spielt auch Calciumcarbonat eine entscheidende Rolle. Um den Eintrag an CO_2 zu minimieren wurde frisch entionisiertes Wasser verwendet. Durch den Ionenaustausch wird hier auf Grund des Kohlensäuregleichgewichts das atmosphärische CO_2 entzogen.

¹¹⁰ BELEVI, H.; BACCINI, P.: Long-Term Assessment of Leachates from Municipal Solid Landfills and Bottom Ash Monofills. In: *J. Resour. Manag. Technol.* 19 (1991), S. 68-73

¹¹¹ SPUIZAK-SALZENBERGER, D.; FERBER, J.: Untersuchung zur Auslaugbarkeit von MVA Asche - Teil 1. In: *Abfallwirtschafts-Journal* 5 (1993), S. 848-859

Sämtliche verwendeten Gefäße wurden immer verschlossen. Beim Wechsel der Gefäße wurde durch zügiges Arbeiten die Kontaktzeit mit der Atmosphäre minimiert.

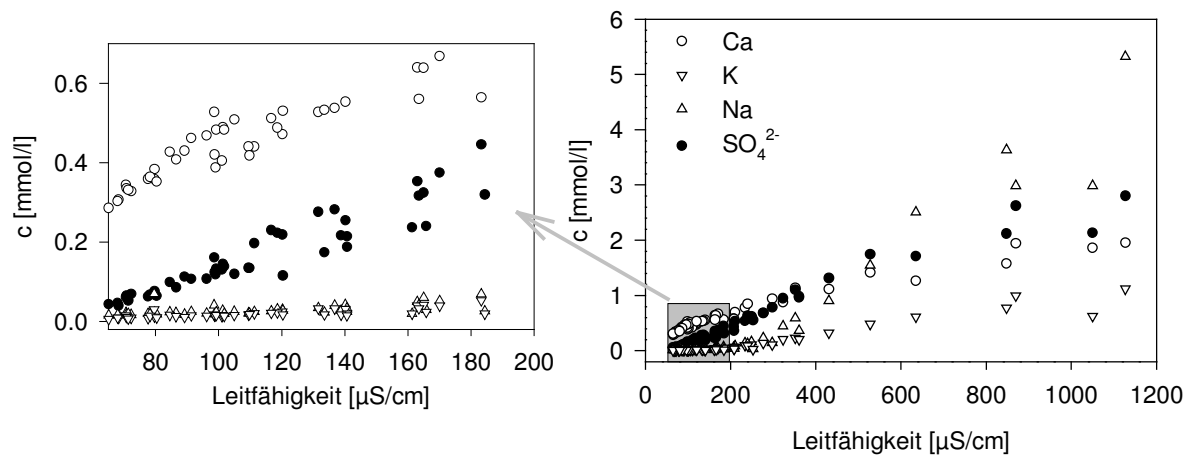


Abbildung 3-6: Verlauf der gelösten Elementkonzentrationen in Abhängigkeit von der Leitfähigkeit im untersuchten Batchexperiment von S(ab). Rechts der gesamte Bereich, links ein Ausschnitt bei niedriger Leitfähigkeit.

Ebenso wurde Silizium und Aluminium in Lösung gefunden, die auf einen gewissen Anteil an wässrigen Calciumsilikaten und –aluminaten schließen lassen. Damit ist Calcium das potentialbestimmende Kation hinsichtlich der Kolloidstabilität in der Lösung.

Tabelle 3-4: Vergleich der Konzentrationen von gelösten Elementen in Zyklus 2, 24 und 66 eines Batchversuches mit S(ab) (Versuch B 6). Dabei sind **g** der gelöste und **d** der disperse Überstand. **d-g** entspricht der Konzentration an Kolloiden, **d/g** gibt das Verhältnis der Elemente zwischen gelöstem und dispersem System an. Je höher dieses Verhältnis ist, desto höher ist der kolloidale Anteil an der Gesamtkonzentration. Die Konzentrationen verstehen sich in mmol pro Gramm Schlacke.

Element	$c \cdot 10^{-3} [\text{mmol/g}]$											
	Zyklus 2				Zyklus 24				Zyklus 66			
	$\lambda = 1127 \mu\text{S/cm}, 10 \text{ ntu}$				$\lambda = 132 \mu\text{S/cm}, 19 \text{ ntu}$				$\lambda = 67 \mu\text{S/cm}, 759 \text{ ntu}$			
	g	d	d-g	d/g	g	d	d-g	d/g	g	d	d-g	d/g
Ca	15.6	16.4	0.8	1.1	4.2	4.7	0.5	1.1	2.5	14.8	12.3	5.9
Na	42.6	42.2	-0.4	1.0	0.3	0.3	0	1.0	0.1	0.1	0	1.0
K	9.0	8.6	-0.4	1.0	0.2	0.2	0	1.0	0.01	0.2	0.1	2.7
S	22.4	24.4	2.0	1.1	2.30	2.4	0.1	1.1	0.5	0.7	0.2	1.6
Si	0.1	0.1	0	1.0	0.5	0.4	-0.1	0.9	0.7	12.6	11.9	19.4
Al	2.3	0.9	-1.35	0.4	1	0.70	-0.3	0.7	0.4	8.5	8.1	23.5

Exemplarisch sind die **gelösten (g) und dispersen (d) Elementkonzentrationen** von drei Zyklen sowie die Differenz (**d-g**) und ihre Verhältnisse zueinander (**d/g**) in Tabelle 3-4 dargestellt. **d-g** entspricht der Konzentration an Kolloiden, **d/g** gibt das Verhältnis der Elemente zwischen gelöstem und dispersem System an. Je höher dieses Verhältnis ist, desto höher ist der kolloidale Anteil an der Gesamtkonzentration. Aus dieser Darstellung geht hervor, daß auch bei Zyklus 24 immer noch kein relevanter Unterschied im Verhältnis zwischen gelösten und dispersen Konzentrationen erkennbar ist. Die Elektrolytkonzentration wird hier vor allem von Calcium, Sulfat und vermutlich Carbonat geprägt.

Bei Zyklus 66 zeigt sich dann vor allem bei Silizium und Aluminium ein hoher Kolloidanteil. Calcium weist bedingt durch den hohen Anteil an gelösten Salzen ein niedrigeres Verhältnis

auf. Die absolute Konzentration der eigentlichen Kolloide (d.h. **d-g**) liegt aber in der Größenordnung von Silizium und Aluminium. Die Elemente Natrium und Kalium spielen sowohl gelöst als auch kolloidal eine untergeordnete Rolle. Sulfat ist hinsichtlich seiner gelösten Konzentration von ähnlicher Bedeutung wie Silizium und Aluminium.

3.3.3 Kritische Elektrolytkonzentration der Kolloidmobilisierung

Aus den Ergebnissen läßt sich die kritische Leitfähigkeit ermitteln, bei der die Mobilisierung von Kolloiden beginnt. Da besonders während der Mobilisierungsphase – d.h. gegen Ende der Versuche – Calcium das vorherrschende Kation ist, kann davon ausgegangen werden, daß es sich bei Calcium um das potentialbestimmende Ion handelt und es deshalb maßgeblich an der Kolloidfreisetzung beteiligt ist. Zur Ermittlung der Freisetzungseleitfähigkeit wurde die Trübung in Abhängigkeit von der Leitfähigkeit aufgetragen sowie zur Ermittlung der entsprechenden Calciumkonzentration in Lösung die Trübung als Funktion der Calciumkonzentration. In Abbildung 3-7 sind die Ergebnisse für 2 Batchuntersuchungen dargestellt.

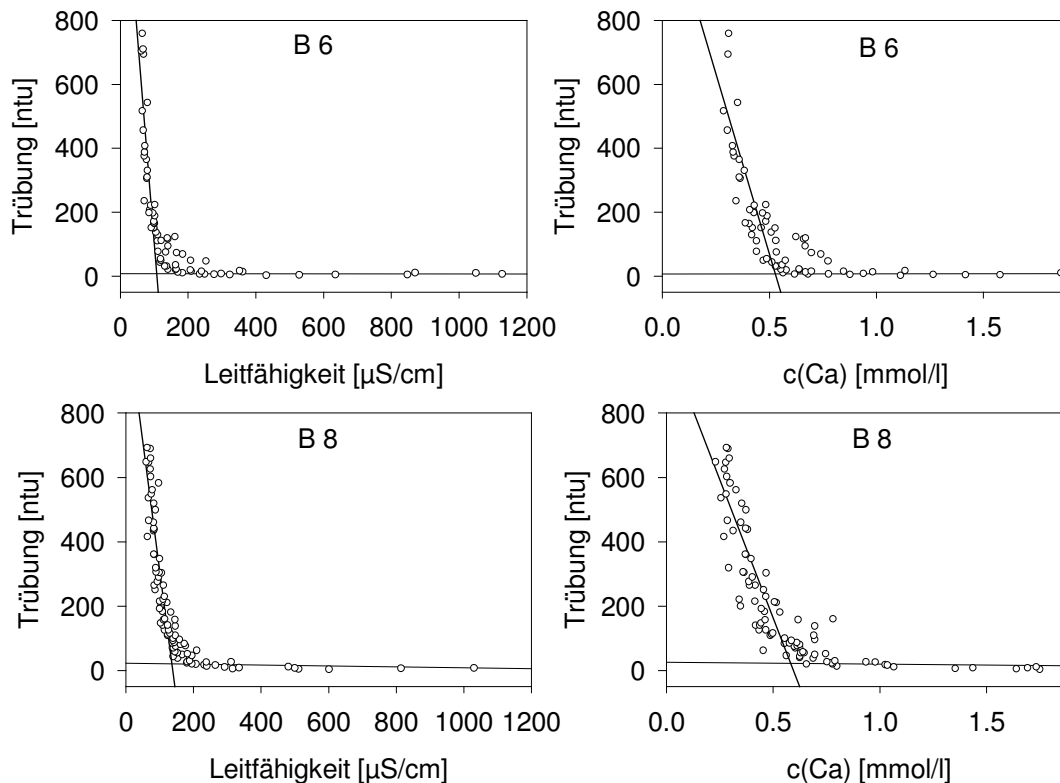


Abbildung 3-7: Bestimmung der Freisetzungskonzentration bzw. -leitfähigkeit der Kolloide aus 2 unterschiedlichen Batchexperimenten (B6 bzw. B8). Die Freisetzungskonzentrationen stellen die Schnittpunkte der Regressionsgeraden dar. Im Anbetracht der Streuung der Punkte stimmen die Ergebnisse sehr gut überein.

Die Ergebnisse der beiden Batchversuche sind sehr ähnlich. Die Trübung nimmt mit steigender Leitfähigkeit sehr stark ab, bis sie ab der „kritischen“ Leitfähigkeit einen bestimmten Wert beibehält. Analog verhält es sich mit der Abhängigkeit von der Calciumkonzentration. Für eine Quantifizierung der kritischen Leitfähigkeit und Calciumkonzentration wurden zwei Regressionsgeraden erstellt. Für die eine wurden (willkürlich) alle Meßwerte über 200 ntu verwendet, für die andere, alle unter 40 ntu. Alle Datenpunkte zwischen diesen Meßpunkten wurden nicht berücksichtigt. Die Schnittpunkte dieser beiden Geraden ergeben die entspre-

chenden kritischen Werte. In Tabelle 3-5 sind die entsprechenden Ergebnisse dargestellt. Aus diesen Ergebnissen geht hervor, daß eine Calciumkonzentrationen unter 0.6 mmol/l bzw. eine Leitfähigkeit unter 130 $\mu\text{S/cm}$ notwendig ist, um Kolloide mobilisieren zu können.

Tabelle 3-5: Ergebnisse aus der Ermittlung zur kritischen Leitfähigkeit λ_k bzw. Calciumkonzentration $c(\text{Ca})_k$ für Batchversuch B6 und B8.

Versuch	B6	B8
λ_k [$\mu\text{S/cm}$]	110	130
$c(\text{Ca})_k$ [mmol/l]	0.53	0.57

3.3.4 Kolloidmobilisierung in Schlacke S(Lys)

Um den Einfluß der Alterung von Schlacke auf eine Kolloidmobilisierung zu untersuchen, wurden analoge Experimente mit der 4 Jahre abgelagerten Schlacke S(Lys) durchgeführt. Der Batchversuch mit S(Lys) wurde unter gleichen Bedingungen durchgeführt wie mit S(ab) (0-4 mm Korn, fest/flüssig-Verhältnis 1:7). Durch die Lagerung im Lysimeter war diese Schlacke erheblich länger einer natürlichen Verwitterung ausgesetzt. Entsprechend unterschiedlich ist das Verhalten. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Abbildung 3-9 dargestellt.

Die Leitfähigkeit ist bei S(Lys) schon zu Beginn erheblich niedriger. Es werden kaum noch leicht lösliche Salze eluiert. Natrium und Kalium sind während des gesamten Versuches nur im μmol -Bereich im Überstand zu finden. Die Leitfähigkeit wird zu Beginn durch Calcium- und Sulfationen dominiert. Gegen Ende bestimmen neben Sulfat auch Silikate die Elektrolytzusammensetzung bei einer Leitfähigkeit von 50 $\mu\text{S/cm}$ und einer Calciumkonzentration von 0.2 mmol/l ($\triangleq 1.9 \times 10^{-3}$ mmol/g).

Basische Bestandteile sind nur noch in sehr geringem Ausmaß verfügbar. Der pH-Bereich ist deshalb mit Werten zwischen 8 und 8.7 wesentlich niedriger. Er wird vor allem durch das Carbonatgleichgewicht über externes atmosphärisches Kohlendioxid und internes Carbonat bestimmt. Anders als bei S(ab) folgt der Verlauf des pH-Wertes aber nicht dem der Leitfähigkeit.

Der Anstieg der Trübung auf maximal 44 ntu (im Vergleich zu 760 ntu bei S(ab)!) deutet auf eine geringe Mobilisierung von Kleinstpartikeln hin. Ihre Konzentration ist daher zu gering, um Konzentrationsunterschiede bei der Elementzusammensetzung zwischen Dispersion und Überstand feststellen zu können. Weder Silizium noch Aluminium oder Calcium liegen trotz des niedrigeren Elektrolytgehaltes meßbar in kolloidaler Form vor.

In Tabelle 3-6 sind für diesen Batchversuch mit S(Lys) wie auch schon für S(ab) in Tabelle 3-4 dargestellt, exemplarisch die gelösten (**g**) und dispersen (**d**) Elementkonzentrationen von 3 Zyklen sowie die Differenz (**d-g**) und ihre Verhältnisse zueinander (**d/g**) aufgeführt. Diese Werte bestätigen nochmals, daß kaum eine kolloidale Mobilisierung in S(Lys) stattfindet. Der niedrigere pH-Wert kann zu einer gewissen Heterogenität der Oberflächenladungen führen. Da auch Oberflächen zu erwarten sind, deren Oberflächenladung bei herrschendem pH-Wert positiv wird, (z.B. Eisen- und Aluminiumoxide, vgl. Tabelle 3-1) ist hier eine Verringerung der effektiven Kolloidmobilisierung auf Grund von anziehenden Coulomb'schen Wechselwirkungen möglich. Untersuchungen haben eine Abhängigkeit des Kolloidtransports von der Oberflächenladung ergeben¹¹².

¹¹² ELIMELECH, M.; NAGAI, M.; KO, C.H.; RYAN, J.N.: Relative Insignificance of Mineral Grain Zeta Potential to Colloid Transport

Tabelle 3-6: Vergleich der Konzentrationen von gelösten Elementen in Zyklus 2, 24 und 66 eines Batchversuches mit *S(Lys)*. *g* ist der gelöste und *d* der disperse Überstand. *d-g* entspricht der Konzentration an Kolloiden, *d/g* gibt das Verhältnis der Elemente zwischen gelöstem und dispersem System an. Die Konzentrationen verstehen sich in mmol pro Gramm Schlacke.

Element	$c \cdot 10^{-3} [\text{mmol/g}]$											
	Zyklus 2 $\lambda = 405 \mu\text{S/cm}, 6 \text{ ntu}$				Zyklus 24 $\lambda = 77 \mu\text{S/cm}, 15 \text{ ntu}$				Zyklus 60 $\lambda = 50 \mu\text{S/cm}, 27 \text{ ntu}$			
	<i>g</i>	<i>d</i>	<i>d-g</i>	<i>d/g</i>	<i>g</i>	<i>d</i>	<i>d-g</i>	<i>d/g</i>	<i>g</i>	<i>d</i>	<i>d-g</i>	<i>d/g</i>
Ca	15.4	16.0	0.4	1.0	2.5	2.4	-0.1	1.0	1.9	1.9	0	1.0
Na	1.8	1.8	0	1.0	0.2	0.2	0	1.0	0.1	0.2	0.1	0.5
K	0.5	0.5	0	1.0	0.1	0.1	0	1.0	0.1	0.1	0	1.0
S	17.6	17.7	0.1	1.0	1.0	1.0	0	1.0	0.3	0.3	0	1.0
Si	0.3	0.3	0	1.0	0.4	0.4	0	1.0	0.5	0.5	0	1.0
Al	0	0.1	0.1	-	0.1	0.1	0	1.0	0.1	0.1	0	1.0

3.3.5 Änderungen des Phasenbestandes der Schlacke

Um eine Änderung in der Phasenzusammensetzung festzustellen, wurde die Schlacke vor und nach dem Batchversuch B8 mittels Pulverdiffraktometrie untersucht. Die meisten in Kapitel 2.2.3 aufgeführten identifizierten Phasen liefern keine eindeutigen Tendenzen. Die Ergebnisse in Abbildung 3-8 zeigen aber, daß die Menge an Calcit qualitativ zurückgegangen ist. Dennoch sind noch meßbare Mengen vorhanden. Möglicherweise ist dies ein Hinweis darauf, daß während der Untersuchungen geringe Mengen an atmosphärischem Kohlendioxid vorhanden waren. Dadurch konnten Teile von Calcit stabilisiert werden, die ohne Abwesenheit von CO_2 -Partialdruck einer wesentlich stärkeren Auflösung unterlegen wären.

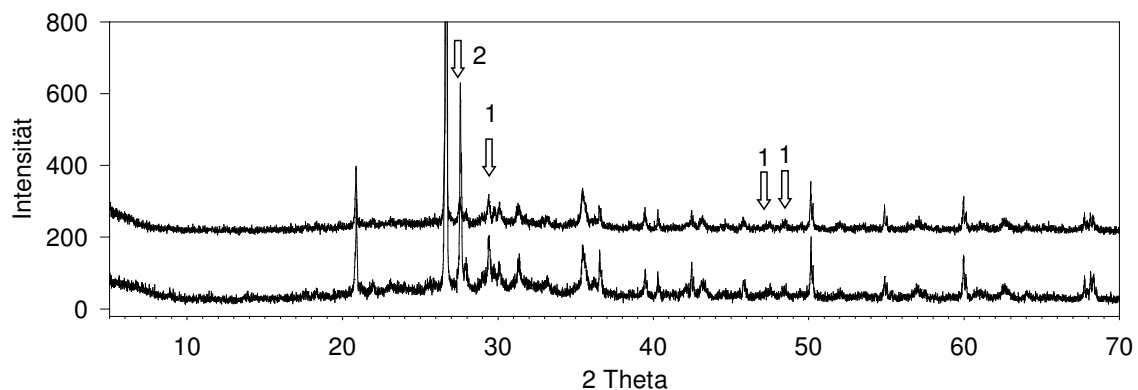


Abbildung 3-8: Pulverdiffraktogramm gemahlener Schlacke des Batchversuches B8 (ursprüngliche Körnung: 0-4 mm) vor und nach dem Versuch. Auch nach 95 Zyklen waren noch meßbare Mengen an Calcit vorhanden. Eine Änderung anderer Reflexe (Ausnahme: Feldspat, vgl. Text) konnte nicht festgestellt werden.

Weiterhin findet sich ein wesentlich schwächerer Reflex für Feldspat bei 27,5 Grad. Da Feldspate kaum Neigung zur Auflösung bei vorhandenen pH-Werten zeigen, handelt es sich vermutlich um eine lokale Inhomogenität, die den Peak verursacht hat.

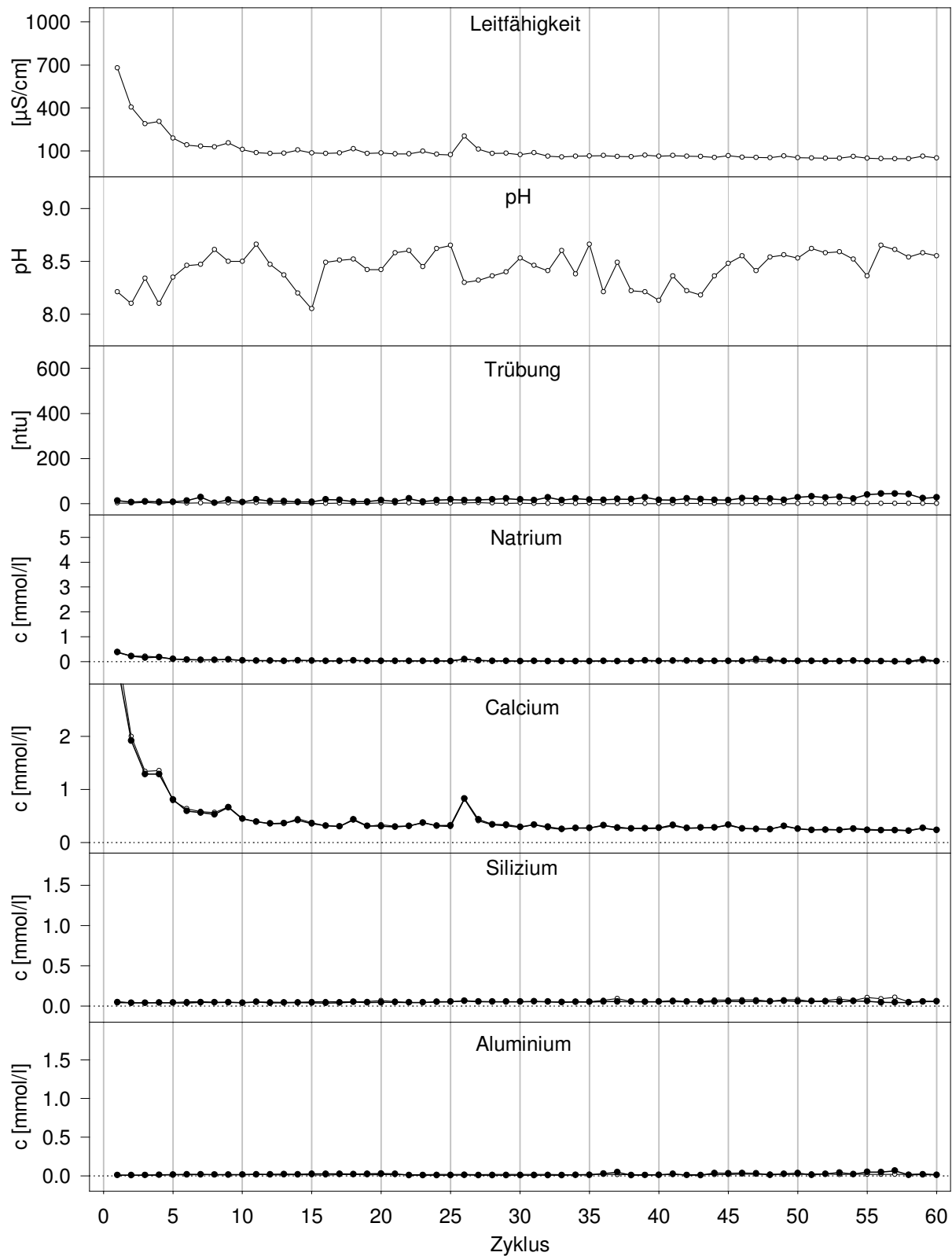


Abbildung 3-9: Untersuchung von 4 Jahre abgelagerter Schlacke S(Lys) auf Mobilisierbarkeit von Kolloiden im Batchversuch. Die Skalierung der Y-Achsen ist zum besseren Vergleich mit Abbildung 3-5 identisch (Ausnahme pH). Das Verhältnis fest/flüssig betrug 1:7, untersuchte Kornfraktion 1-4 mm. Die offenen Symbole stellen die Werte nach intensiver Zentrifugation im Überstand dar, die geschlossenen Symbole repräsentieren die Konzentrationen in der Suspension. Gestrichelte Linien stellen den Nullwert dar.

3.4 Säulenexperimente

Säulenversuche werden häufig verwendet, um im Labor Untersuchungen durchzuführen, die Rückschlüsse auf Verhältnisse zulassen, wie sie in natürlichen Wasserleitern (z.B. in Böden) vorkommen. Transportphänomene mit konservativen und reaktiven Stoffen können so in einem gut charakterisierbaren System untersucht werden. Abbildung 3-10 zeigt schematisch die hier gewählte Versuchsanordnung.

Zur Untersuchung einer Kolloidmobilisierung muß wie im Batchversuch auch die Schlacke von löslichen Salzen befreit werden. Um eine vorzeitige Freisetzung der Kolloide zu vermeiden, wird deshalb zunächst mit einer hohen Elektrolytkonzentration im Eluenten ausgewaschen. Als Elektrolyt sollte ein Salz verwendet werden, das sich gegenüber der Matrix möglichst konservativ verhält, d.h. das möglichst wenig Wechselwirkungen mit der Matrix aufweist. Da die Wertigkeit der Ionen eine entscheidende Rolle für die Stabilität der Kolloide in der Lösung spielt, sollten für eine effektive Mobilisierung bevorzugt einwertige Kationen und Anionen eingesetzt werden¹¹³.

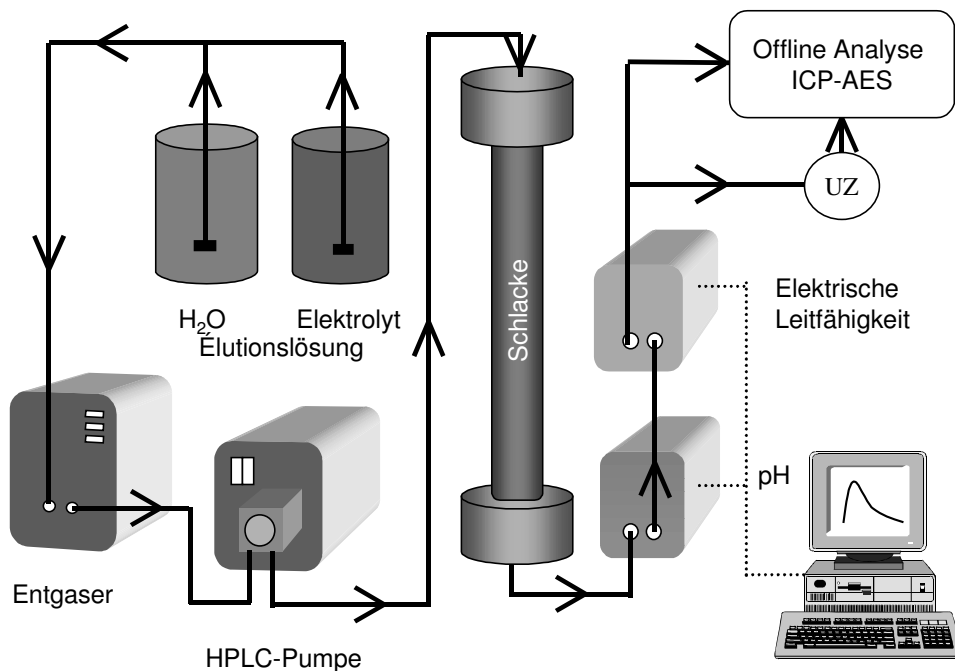


Abbildung 3-10: Aufbau eines Säulenversuches. Es konnten abwechselnd zwei Elutionslösungen verwendet werden, die vor der Elution noch entgast wurden. Neben pH wurde auch die elektrische Leitfähigkeit online gemessen. Offline wurde vor allem eine ICP-AES-Analyse durchgeführt. Zur detaillierteren Charakterisierung wurden auch andere Untersuchungen (vor allem Größen- und Stabilitätsmessungen) durchgeführt. Teilweise wurden Proben in der Ultrazentrifuge (UZ) aufgetrennt.

In den Experimenten wurde ausschließlich mit Natriumchlorid-Lösung als Ionenstärke bestimmendes Salz gearbeitet. Zum Auswaschen eines Großteils an löslichen Bestandteilen bei gleichzeitiger Immobilisierung der Kolloide wurde stets 0.5 M NaCl-Lösung verwendet. Untersucht wurden kleine Kornfraktionen (vor allem 0.71-1.4 und 0.355-0.71), um die Homogenität und damit die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse innerhalb einer Fraktion gewährleisten zu können.

¹¹³ OVERBEEK, J.T.G.: The Rule of Hardy and Schulze. In: *Pure & Appl. Chem.* 52 (1980), S. 1151-1161

Da der Eintrag an atmosphärischem CO_2 vor allem im basischen Milieu eines Schlackeeluates eine Verfälschung von Leitfähigkeit und pH-Wert mit sich bringt, wurden diese Größen in einem geschlossenen Schlauchsystem online gemessen. Durch Vorschaltung eines online-Entgasers vor die Säule konnte die Gefahr des extern eingetragenen CO_2 neben ungewolltem Ausgasen und den damit verbundenen Meßproblemen minimiert werden. Wie bei den automatisierten Titrationsexperimenten zur ANC-Bestimmung (Kapitel 2.3.1) gibt es auch hier durch die Dauer der Versuche von bis zu 2 Wochen technische Probleme. Vor allem die online-Messung des pH-Wertes stellte sich auf Grund eines starken Potentialdrifts zunächst als schwierig heraus. Durch Verwendung einer pH-Elektrode ohne Diaphragma zwischen Glas- und Referenzelektrode und einem hochwertigen pH-Meßgerät (KNICK, Berlin) konnte der pH-Drift auf unter 0.1 Einheiten in 2 Wochen gesenkt werden.

Bei der Wahl der Leitfähigkeitselektrode hatte geringes Probenvolumen Priorität. Es wurde eine Durchflußzelle gewählt, deren Probenvolumen 0.6 ml beträgt. Die Zellkonstante von 1 cm^{-1} ist für hohe Salzkonzentrationen nicht optimal. Durch Polarisierungseffekte an den Elektroden kann die gemessene Leitfähigkeit von der tatsächlichen abweichen. Da die Konzentration des potentialbestimmenden Salzes bekannt war, waren die erhaltenen Ergebnisse zur qualitativen Beschreibung des Elektrolytverlaufs völlig ausreichend. Die wesentlichen leitfähigkeitsbestimmenden Elemente wurden ohnehin im Anschluß gemessen.

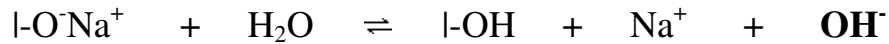
Zur offline-Bestimmung der Konzentrationen wesentlicher Elemente wurden einzelne Fraktionen mit einem Probensammler aufgefangen und die Zusammensetzung der Dispersion bzw. Lösung mittels ICP-AES gemessen. Um eine besonders gute Auftrennung zwischen gelösten und kolloidalen Elementanteilen zu erreichen, wurde hier eine Ultrazentrifuge verwendet. Für das verwendete Zentrifugenprogramm wurde ein cut-off von 6 nm für Teilchen mit einer Dichte von 2.65 g/ml berechnet. Bei niedrigerer Dichte steigt der cut-off entsprechend an. Bei dieser Größenordnung muß äußerst genau gearbeitet werden, um eine Redispergierung sedimentierter Kolloide als Folge von Erschütterungen zu vermeiden.

Zur Bestimmung der Parameter der mit Schlacke befüllten Säule (mittlere Verweilzeit, Fließgeschwindigkeit, Dispersionskoeffizient und Säulen-Peclet-Zahl), wurden Traceruntersuchungen mit NaNO_3 durchgeführt. Die Parameter der Säulen sind Experimentellen Teil (Kapitel 7.4.3) zu finden.

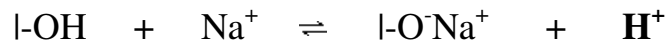
3.4.1 Allgemeiner Versuchsverlauf

In Abbildung 3-11 ist der Verlauf eines Säulenversuches mit Schlacke S(ab) dargestellt (Körnung 0.355-0.71 mm). Als Elutionsdauer je Eluent mit entsprechendem Salzgehalt wurde zur Einstellung der Gleichgewichte eine sehr lange Zeit von 96 h (ca. 300 Bettvolumen) gewählt. Die Parameter der befüllten Säule sind in der Abbildungsbezeichnung dargestellt. Neben Leitfähigkeit und pH sind die Elemente Natrium, Calcium, Silizium, Aluminium und Eisen dargestellt. Zur Untersuchung der stoßweisen Freisetzung der Kolloide wurde hier zwischen 0.5 M NaCl und Wasser gewechselt. Die Leitfähigkeit spiegelt den Elektrolytgehalt in der Lösung wider. Als ein Zyklus wird der Zeitraum bezeichnet, in dem einmal mit Wasser und einmal mit Natrium eluiert wurde. Bei erneuter Wasserelution beginnt der nächste Zyklus.

Am Verlauf des **Natriums** ist zu erkennen, daß sich Natriumchlorid nicht vollständig konservativ¹¹⁴ gegenüber der Matrix verhält. Dieser Effekt wird mit der Sorption von Natrium an der hauptsächlich hydroxidischen Oberfläche der Matrix begründet. Die Einstellung dieses neuen Gleichgewichts beim Übergang von hohen zu niedrigen Salzkonzentrationen ist geprägt durch eine Verarmung an Natrium¹¹⁵. Damit verbunden ist unter anderem ein teilweiser Kationenaustausch von Natrium gegen Protonen, der eine pH-Erhöhung bewirkt:

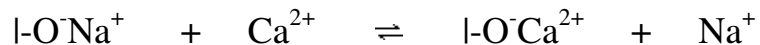


Die vertikalen Striche in der Gleichung symbolisieren die Oberflächen der Matrix. Umgekehrt verschiebt sich das Gleichgewicht beim Übergang zu hohen NaCl-Konzentrationen zugunsten des Natriums an der Oberfläche. Die Folge ist eine kurzfristige pH-Erniedrigung:

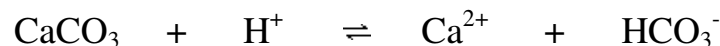


Diese starken Schwankungen werden möglich, da silikatische Oberflächengruppen bei pH 10 immerhin noch zu fast 40 % mit Protonen besetzt vorliegen, die können anteilig in der Ionenaustauschreaktion substituiert werden¹¹⁶.

Der signifikante Konzentrationsverlauf an **Calcium** beweist die Zersetzung einer oder mehrerer Calciumphasen in der Schlacke. Da kein Calcium in der Eluentenlösung zugesetzt wurde, stammt das gesamte Calcium aus der Schlacke¹¹⁷. Während der Elution mit Wasser kommt es zunächst zu einem erheblichen Einbruch der Calciumkonzentration, bedingt durch die bereits erwähnte Veränderung der Gleichgewichtslage. Auf Grund der Verarmung an Natrium treten nicht nur Protonen, sondern auch Calciumionen in Konkurrenz zu den Natriumionen an den Hydroxylgruppen der Matrixoberfläche:



Erst, wenn die Oberflächenladungen entsprechend des neuen Gleichgewichts abgesättigt sind, wird bei konstanter Auslaugrate ein gleichbleibendes Niveau an eluiertem Calcium erreicht. Dieses Niveau tritt hier nach etwa 30 h (ca. 90 Bettvolumina) auf. Beim Wechsel auf NaCl-Eluent kommt es zu einem sprunghaften Anstieg an Calcium. Neben der erneuten Gleichgewichtseinstellung zwischen Natrium und Protonen wird durch die neue Gleichgewichtslage an der Oberfläche und die damit verbundene pH-Erniedrigung **Calciumcarbonat** durch Bildung von leicht löslichem **Hydrogencarbonat** verstärkt aufgelöst:



Bei vorliegenden Bedingungen (kein oder nur wenig externes atmosphärisches Kohlendioxid) verschiebt sich dieses Gleichgewicht bereits bei pH-Werten unter 10 nennenswert in Richtung Bicarbonat¹¹⁸. Entsprechend schneller wird der pH-Wert kompensiert.

¹¹⁴ Ein Tracer ist dann konservativ, wenn keinerlei Wechselwirkungen zwischen Matrix und Tracer bestehen.

¹¹⁵ SEAMAN, J.C.; BERTSCH, P.M.; MILLER, W.P.: Chemical Controls on Colloid Generation and Transport in a Sandy Aquifer. In: *Environ. Sci. Technol.* 29 (1995), S. 1808-1815

¹¹⁶ DOUGLAS, R.W.; EL-SHAMY, T.M.M.: Reactions of Glasses with Aqueous Solution. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 50 (1976), S. 1-8

¹¹⁷ Nach durchgeführten Untersuchungen war die Calciumkonzentration des verwendeten Natriumchlorids kleiner 1 mg pro kg Feststoff. Das entspricht in einer 0.5 M NaCl-Lösung einer Konzentration von kleiner 1×10^{-6} mol/l und ist damit vernachlässigbar.

¹¹⁸ JOHNSON, C.A.; BRANDENBERGER, S.; BACCINI, P.: Acid Neutralizing Capacity of Municipal Waste Incinerator Bottom Ash. In: *Environ. Sci. Technol.* 29 (1995), Nr. 1, S. 142-147

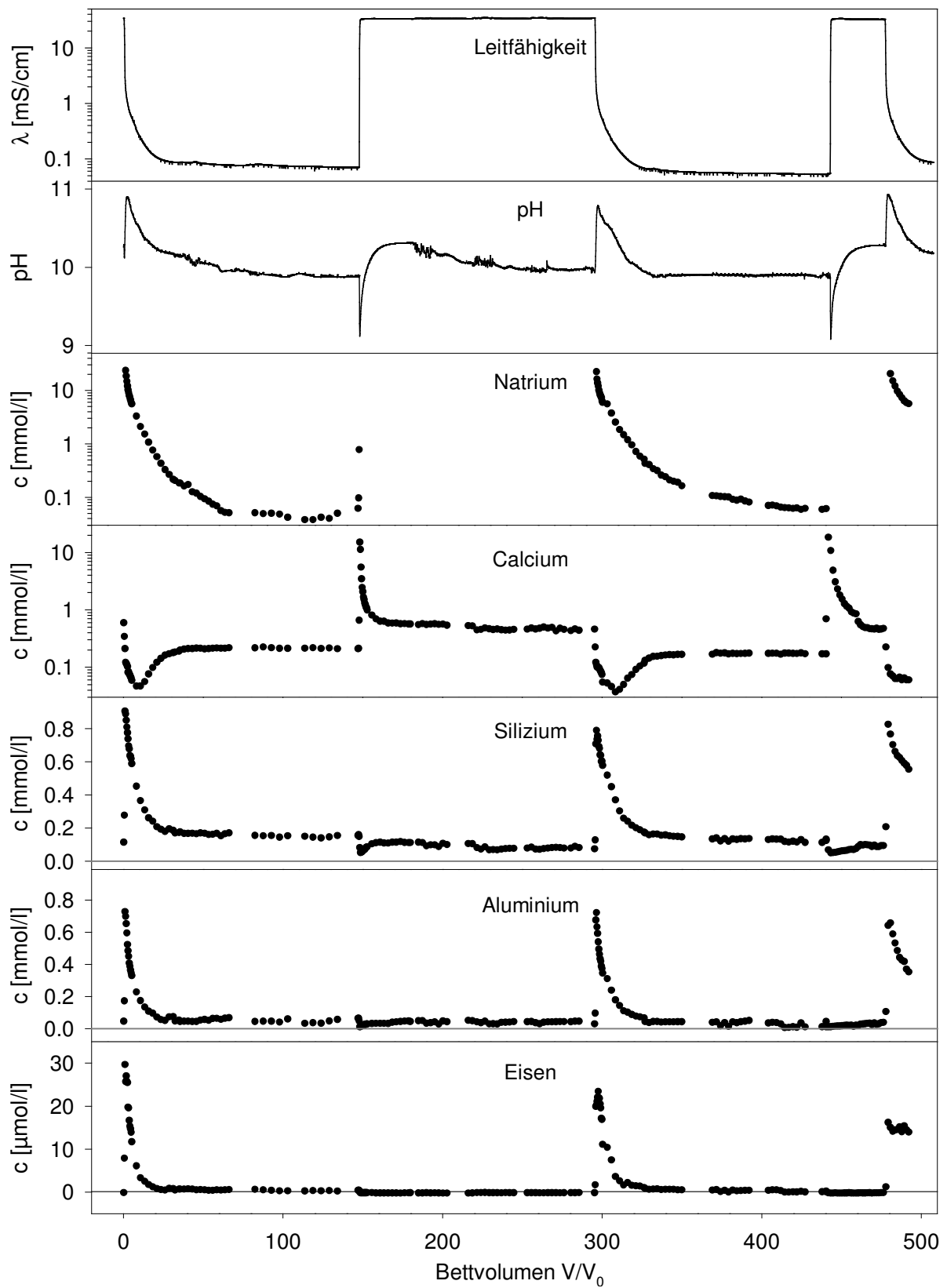


Abbildung 3-11: Verlauf des Säulenversuches S21. Als Elutionsmittel wurden 0.5 M NaCl und Wasser verwendet. Die Wechsel zwischen den beiden Elutionsmitteln ist aus der Leitfähigkeit ersichtlich. Elutionsdauer vor der ersten Wasserelution betragen 370 Bettvolumina. graue Linien sind Nulllinien.

Die anschließende weitergehende Zunahme des pH-Wertes auf ein zwischenzeitliches Maximum von 10.3 ist ein Hinweis auf die Auflösung von basischeren Bestandteilen als Calciumcarbonat. Gegen Ende der Elution erreichen pH und Calciumkonzentration einen konstanten Wert. Die Calciumkonzentration liegt aber mit einem Wert von ca. 0.45 mmol/l erheblich höher als die Gleichgewichtskonzentration bei der Elution mit Wasser (0.21 mmol/l). Die Höhe dieser Plateaus nimmt sowohl bei der Elution mit NaCl-Lösung als auch bei reinem Wasser mit zunehmender Anzahl der Zyklen langsam ab. Es handelt sich dabei um eine **Verarmung** der konzentrationsbestimmenden Calciumphase, wie sie auch für die weiteren durchgeführten Elutionsexperimente typisch ist.

Zum besseren Verständnis der potentiellen Bedeutung des Calcits für die Calciumelution aus Schlacke wurden vergleichende Messungen mit granuliertem CaCO_3 durchgeführt. Der Vergleich ist in Abbildung 3-12 dargestellt.

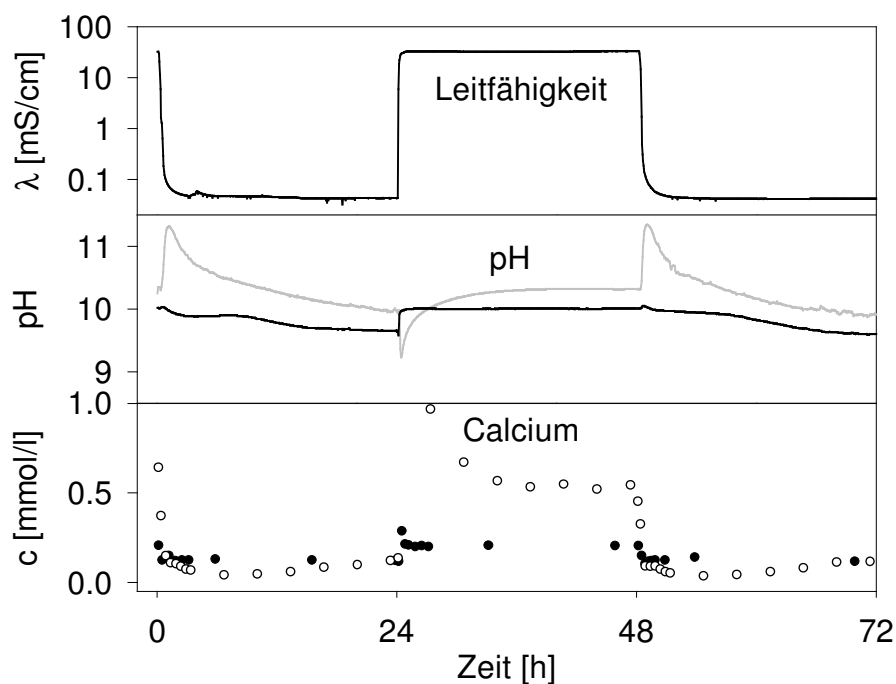


Abbildung 3-12: Calciumverlauf bei Wechsel von NaCl-Lösung zu Wasser und umgekehrt bei einer Säule gefüllt mit granuliertem CaCO_3 (geschlossene Symbole bzw. schwarze Linie). Zum Vergleich der Verlauf von Schlacke (S29, Körnung 0.355-0.71 mm). Es wurde mit 0.5 M NaCl bzw. Wasser eluiert. Bei Schlacke wird während der Elution mit Wasser das konstante Konzentrationsniveau an Calcium noch nicht erreicht.

An carbonatischen Oberflächen herrscht ein geringerer Austausch zwischen Calcium und Protonen als an hydroxidischen. Die pH-Schwankung fällt somit beim Lösungsmittelwechsel gemäßiger aus. Beim Übergang zu hohem NaCl-Gehalt in der Lösung wird die pH-Änderung fast vollständig abgepuffert. Eine temporäre Zunahme mit anschließender Abnahme auf einen konstanten Wert konnte hier bei hoher Salzkonzentration nicht festgestellt werden. Der pH-Wert bleibt von Beginn an auf gleichbleibendem Niveau. Die Einstellung des Gleichgewichts läuft durch eine geringere Menge an Austauschreaktionen schneller ab. Mit der schnelleren Gleichgewichtseinstellung ist eine geringere Schwankung der Calciumkonzentration nach einem Eluentenwechsel verbunden. Bei der Zugabe von NaCl erfolgt analog der mit Schlacke befüllten Säule eine stärkere Calciumelution. Die Erhöhung an Carbonat in der Lösung be-

wirkt gleichzeitig eine pH-Zunahme durch Bildung von Hydrogencarbonat und Hydroxid. Derartige Konzentrationserhöhungen an mäßig bis schwer löslichem Calciumcarbonat in einer Lösung sind mit der Erniedrigung der mittleren Aktivitätskoeffizienten durch die Zugabe einer hohen Konzentration an Fremdsalz zu erklären. Zur Aufrechterhaltung des Löslichkeitsproduktes muß dann die Konzentration an Calciumcarbonat erhöht werden, damit die nötige Aktivität erreicht wird¹¹⁹. Geochemische Berechnungen mit dem Programm MINEQL 3.0 bestätigen diese Annahme^{120,121}. Sie zeigen auch, daß das Löslichkeitprodukt hinsichtlich CaCO₃ am Ausfluß der Calciumcarbonatsäule erreicht ist (Tabelle 3-7).

Tabelle 3-7: Vergleich zwischen experimentell erhaltenen und berechneten Werten zu Löslichkeit von Calciumphasen in Säulen gefüllt mit Schlacke (S21, vgl. Abbildung 3-11), bzw. CaCO₃. In der Schlacke wurden die Endkonzentrationen der ersten Elutionsperioden in Wasser bzw. in NaCl-Lösung verwendet. Zur geochemischen Berechnung der Löslichkeitsverhältnisse für CaCO₃ wurde das Programm MINEQL 3 herangezogen¹²¹. Die Berechnung wurde für ein geschlossenes System bei 25°C unter Ausschluß von atmosphärischem CO₂ durchgeführt.

	Säule Schlacke		Säule CaCO ₃		CaCO ₃ berechnet	
	H ₂ O	NaCl	H ₂ O	NaCl	H ₂ O	NaCl
Ca [mmol/l]	0.21	0.46	0.12	0.20	0.12	0.23
pH	9.88	9.98	9.8	10.05	9.90	9.81

Die Konzentrationen an Calcium im Schlackeeluat sind etwa doppelt so hoch, wie sie für Calciumcarbonat berechnet wurden. Dies ist ein Hinweis darauf, daß neben Calcit die Auflösung einer zusätzlichen Phase maßgeblich am Calciumgehalt in der Lösung beteiligt ist. Es handelt sich sehr wahrscheinlich um Calciumsilikate und Calciumaluminatsilikate, deren Existenz in den Schlacken belegt ist¹²².

Der Konzentrationsverlauf von **Silizium** und **Aluminium** orientiert sich stark an dem des pH-Wertes. Beide steigen bei pH-Erhöhung an, und fallen bei pH-Erniedrigung ab. Die in Lösung erhaltene Konzentration an Silizium von 0.9 mmol/l bei pH 10.9 ist mit der Löslichkeit von Orthosilikat aus Gläsern durch Auflösung des Glasnetzwerks bei entsprechendem pH-Wert vergleichbar¹²³. Das Aluminium zeigt ebenfalls einen in der Größenordnung ähnlichen Konzentrationsanstieg mit zunehmendem pH-Wert¹²⁴. Dies läßt sich auf die Bildung von Tetrahydroxokomplexen auf Grund des amphoteren Charakters von Aluminium zurückführen. Durch diese Effekte erfahren beide Elemente während der pH-Erniedrigung, die nach Übergang von Wasser zu NaCl-Lösung kurzzeitig auftritt, eine Erniedrigung ihrer Konzentration, die gemeinsam mit dem pH-Wert wieder ansteigt.

Beim Vergleich der experimentell ermittelten Konzentrationen an **Eisen** mit Literaturdaten zur Löslichkeitsbestimmung von Fe(III)-Hydroxid in Abhängigkeit vom pH-Wert erkennt

¹¹⁹ BARROW, G.M.: *Physikalische Chemie* Bd. 3. 6. Aufl. Braunschweig / Wiesbaden: Friedr. Vieweg & Sohn, 1984, S. 43-44

¹²⁰ MINEQL berechnet den thermodynamischen Gleichgewichtszustand von wässrigen Lösungen durch die Bestimmung der Speziation der vorgegebenen Elemente unter Berücksichtigung von Ionen, Ionenpaaren und Komplexen. Unter Zuhilfenahme thermodynamischer Standarddaten kann eine Elementkonzentration unter chemisch gegebenen Randbedingungen (z.B. pH, I) iterativ bestimmt werden.

¹²¹ WESTALL, J.C.; ZACHARY, J.L.; MOREL, F.M.M: MINEQL, A Computer Program for the Calculation of Chemical Equilibrium Composition of Aqueous Systems. MIT Technical Note No.18. Massachusetts Institute of Technology

¹²² LAHL, U.: Schlackeaufbereitung durch Alterung und Laugung. In: *Müll Abfall* Beiheft 31 (1994), S. 86-91

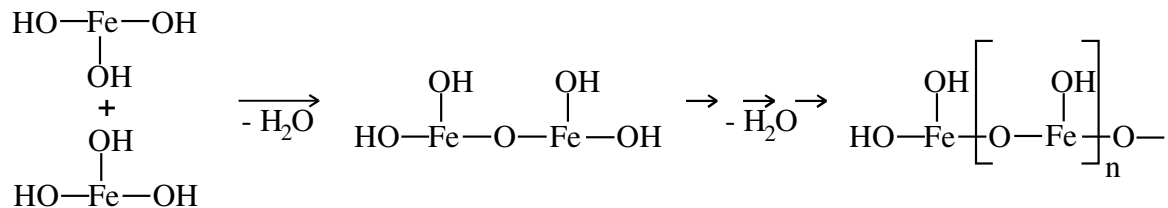
¹²³ PAUL, A.; YOUSSEFI, A.: Alkaline Durability of some Silicate Glasses Containing CaO, FeO, MnO. In: *J. Mat. Sci.* 13 (1978), S. 97-107

¹²⁴ STUMM, W.; MORGAN, J.J.: *Aquatic Chemistry; Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*. A Wiley -Interscience Series of Texts and Monographs. 3. Aufl. New York: John Wiley and Sons, Inc., 1995, S. 272-275

man, daß die erhaltenen Eisenkonzentrationen während einer Elution mit Wasser signifikant höher sind als die Werte, die aus Speziationsrechnungen ermittelt wurden¹²⁴.

Berechneten Werten von maximal 0.01 µmol/l bei pH 11 stehen analytisch ermittelte Werte von bis zu 30 µmol/l gegenüber. Dieser offenkundige Unterschied von 3 Größenordnungen kann in diesem Fall nur durch **kolloidale Partikel** begründet werden.

Die Bildung von Kolloiden aus Eisenhydroxidflocken mittels Eisen-(III)-Salzen im Basischen, welche stark wasserhaltige Hydrogele bilden können, ist aus der Literatur bekannt. Es handelt sich dabei um eine Polykondensation unter Bildung eines Eisenoxidhydrats^{125,126}:



Im Verlauf der Polykondensation bilden sich neben Oxo-Bindungen (>Fe-O-Fe<) auch Hydroxo-Bindungen (>Fe-OH⁺-Fe<) aus. Die Polymere weisen kolloidale Größen von wenigen Nanometern auf und besitzen hydrophilen Charakter. Sie lagern sich durch Wasserabspaltung und Neuorganisation des Kristallgitters je nach Reaktionsbedingungen in (hydrophobes) potentiell kolloidales Goethit (α-FeO(OH) bzw. Hämatit (α-Fe₂O₃) um.

3.4.2 Kolloidaler Anteil der Dispersion

Zur besseren Unterscheidung zwischen **gelöstem** und **kolloidalem Elementanteil** wurden die einzelnen Elementproben im Originalzustand und nach Zentrifugation gemessen. Zur Verfügung stand eine Ultrazentrifuge, die mit einer maximalen Zentrifugalkraft, die das 254000-fache der Erdbeschleunigung betrug ($g = 9,81 \text{ m/s}^2$), eine gute Auftrennung gewährleistete. Die Zyklusdauer im Elutionsexperiment wurde auf 48 h ($\hat{=}$ ca. 120 Bettvolumina) erniedrigt. Durch Verkürzung der Zykluszeit haben Natrium, Calcium, Leitfähigkeit und der pH-Wert den Plateau-Wert noch nicht vollständig erreicht. Analog zu oben beschriebenem Versuch (Kapitel 3.4.1) erfolgte ein Wechsel zwischen NaCl-Lösung und reinem Wasser. Die NaCl-Lösung besaß eine Konzentration von 0.5 M, beim letzten vollständigen Zyklus 0.025 M. Mit dieser Erniedrigung sollte zusätzlich getestet werden, welchen Einfluß eine niedrigere Salzkonzentration hat. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3-13 gezeigt. Zur besseren Übersicht sind die Gesamtstoffmengen der Elemente pro Gramm Schlacke für jede Elutionsperiode von 24 h in Tabelle 3-8 dargestellt. Anhand des Verlaufes der Leitfähigkeit läßt sich der Eluentenwechsel verfolgen.

Die Gesamtkonzentration an **Calcium** verhält sich wie im vorherigen Kapitel beschrieben. Tendenziell nimmt die Gesamtstoffmenge des Calciums mit fortschreitender Zyklenzahl vor allem bei hohen Elektrolytgehalten auf Grund der Verarmung der Calcium enthaltenden Phasen ab. Die drastische Abnahme bei Zyklus vier während der Elution mit NaCl-Lösung ist

¹²⁵ HOLLEMAN, A.F., Wiberg, E.; WIBERG, N.: *Holleman-Wiberg. Lehrbuch der anorganischen Chemie* 91.-100.. Aufl. Berlin: de Gruyter, 1985, S.1139

¹²⁶ CORNELL, R.M.; SCHWERTMANN, U.: *The Iron Oxides* In: VCH VERLAGSGESELLSCHAFT MBH Weinheim: VCH, 1996 S. 313-348

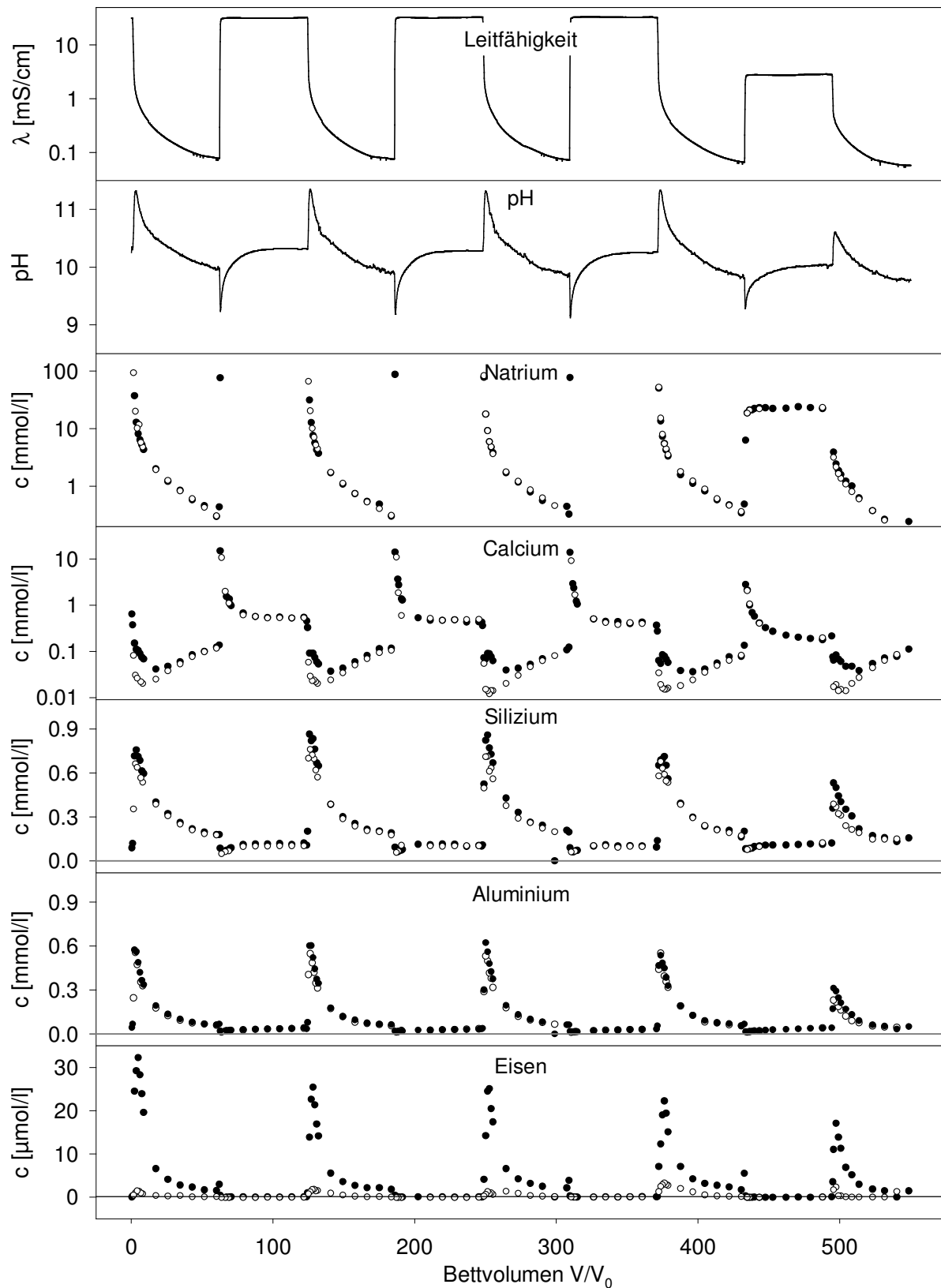


Abbildung 3-13: Zyklen zur Elution von Kolloiden bei Versuch S29. Wechsel zwischen Wasser und NaCl-Lösung. Die NaCl-Lösung betrug drei Mal 0.5 mol/l, beim letzten mal 0.025 mol/l (siehe Leitfähigkeit als Indikator). Die geschlossenen Symbole repräsentieren die Konzentration in der Dispersion (Original), offene Symbole zeigen die Konzentrationen der Überstandes nach Zentrifugation. Graue Linien sind Nulllinien, die schwarze Linie die Nachweisgrenze von Eisen. Die vorherige Elutionsdauer betrug ca. 300 Bettvolumina.

mit der geringeren Verdrängung des Calciums durch Natrium an der Oberfläche auf Grund der niedrigeren NaCl-Konzentration zu erklären.

Zwischen disperser und gelöster Probe ist bei jedem Zyklus zu Beginn der Wasserelution eine deutliche Differenz hinsichtlich der Calciumkonzentration beobachtbar. Dieser Unterschied läßt darauf schließen, daß das Calcium hier in einer kolloidalen Phase vorliegt. Mit zunehmender Elutionsdauer während einer Elutionsperiode nimmt die Differenz zwischen Calciumkonzentration im Überstand und der Gesamtprobe ab, die Gesamtkonzentration dagegen zu.

Tabelle 3-8: Gesamtstoffmengen pro g Schlacke der Elemente während einer Elutionsperiode von 24 h in der Dispersion mit Wasser bzw. NaCl-Lösung als Eluent (Versuch S29). Bei Zyklus 4 betrug die NaCl-Konzentration nicht 0.5 M sondern 0.025 M. Die Effekte machen sich auch bei Zyklus 5 bemerkbar. n.n. = nicht nachweisbar, Einzelmessungen lagen unter der Nachweisgrenze; kursiv dargestellte Ergebnisse sind durch die niedrigere NaCl-Konzentration beeinflusst.

Zyklus	Ca [$\mu\text{mol/g}$]		Si [$\mu\text{mol/g}$]		Al [$\mu\text{mol/g}$]		Fe [$\mu\text{mol/g}$]	
	H ₂ O	NaCl	H ₂ O	NaCl	H ₂ O	NaCl	H ₂ O	NaCl
1	4.4	66.8	17.7	5.9	8.7	1.8	0.37	n.n.
2	4.2	62.0	18.3	5.5	8.6	1.4	0.30	n.n.
3	3.1	45.2	17.6	4.9	8.4	1.2	0.31	n.n.
4	3.1	<i>19.1</i>	17.0	5.6	8.4	<i>1.6</i>	0.31	n.n.
5	<i>3.4</i>	-	<i>11.4</i>	-	4.8	-	<i>0.18</i>	-

Auch für **Silizium** und **Aluminium** kann eine Differenz zwischen disperser und gelöster Probe zu Beginn jeder Wasserelution festgestellt werden. Dies führt auch hier zu dem Schluß, daß die beiden Elemente in kolloidaler Form vertreten sind. Der Anteil an der Gesamtkonzentration beträgt in beiden Fällen etwa 10 % an den Peakspitzen und nimmt bis zum Ende der Wasserelution immer stärker ab. Eine Bestimmung des tatsächlichen kolloidalen Anteils ist aus dieser Differenz schwierig. Bei relativen Standardabweichungen von bis zu 5 % pro Messung liegt der Fehlerbereich in der Größenordnung der Differenz zwischen den Proben.

Sowohl bei der Elution mit Wasser als auch mit NaCl-Lösung bleiben die Gesamtkonzentrationen pro Elutionsperiode der Elemente Silizium und Aluminium relativ konstant (Tabelle 3-8). Deren oxidische Phasen sind hinsichtlich ihrer Löslichkeit stark pH-abhängig, so daß erst dann eine Konzentrationsänderung eintritt, wenn sich der pH-Wert-Verlauf verändert. Dieser Effekt macht sich bei der Elution mit lediglich 0.025 M NaCl bemerkbar (siehe Zyklus fünf). Hierdurch wird die pH-Wert-Schwankung abgeschwächt und somit die Konzentration an Silizium und Aluminium im Eluat verringert.

Eisen weist, wie schon auf Grund der bisherigen Ergebnisse vermutet, den mit Abstand größten Unterschied zwischen gelöst und dispers auf. Praktisch das gesamte Eisen liegt kolloidal vor. Auch der schwache Peak im Überstand ist kleinsten Nanoteilchen zuzuordnen, die auf Grund ihrer Größe bei der Aufbereitung nicht abgetrennt werden konnten. Die teilweise stark braune Verfärbung der Dispersion vor der Zentrifugation durch oxidische Eisenkolloide konnte bei gewählter Sedimentationsdauer nicht vollständig entfernt werden. Nach extrem langer und intensiver Zentrifugation lag die Eisenkonzentration aber etwa im Bereich der Nachweisgrenze von 0.11 $\mu\text{mol/l}$. Eisen eignet sich damit ideal als Indikatorelement für die Kolloidmobilisierung. Die Gesamtkonzentration an kolloidalem Eisen ist in Zyklus eins am

höchsten, bedingt durch die längere Auswaschzeit von fünf Tagen vor der ersten Kolloidmobilisierung zur Verringerung der eluierbaren Bestandteile. In Zyklus zwei bis vier werden wie in Tabelle 3-8 dargestellt durch die äquidistanten Zeitabschnitte vergleichbare Mengen an Eisen eluiert. Nach Zyklus vier nimmt die Konzentration in ähnlichem Maße ab wie bei Silizium und Aluminium.

Bei **Natrium** können keine Unterschiede zwischen den Konzentrationen von disperser Probe und Überstand festgestellt werden. Da eine NaCl-Lösung als Eluent verwendet wurde, ist die Konzentration an Natrium zu hoch, um eine Konzentrationänderung auf Grund des Vorliegens eines kolloidalen Anteiles in der Größenordnung des von Silizium oder Aluminium messen zu können.

Bei näherer Betrachtung der Elementverläufe kann festgestellt werden, daß die Elution der gelösten Spezies, eingeleitet durch die pH-Erhöhung, vor der eigentlichen Kolloidmobilisierung beginnt. In Abbildung 3-14 werden die Peakspitzen der hauptsächlich gelöst vorliegenden Elemente Aluminium bzw. Silizium mit kolloidalem Eisen verglichen. Die pH-sensiblen Phasen folgen in ihrem Verlauf dem pH-Wert. Die Kolloidmobilisierung kann hingegen erst dann stattfinden, wenn die Leitfähigkeit einen entsprechenden Abfall erfahren hat. Da die Leitfähigkeit gegen Ende langsamer abfällt, kommt es zu einer Verzögerung der Kolloidmobilisierung.

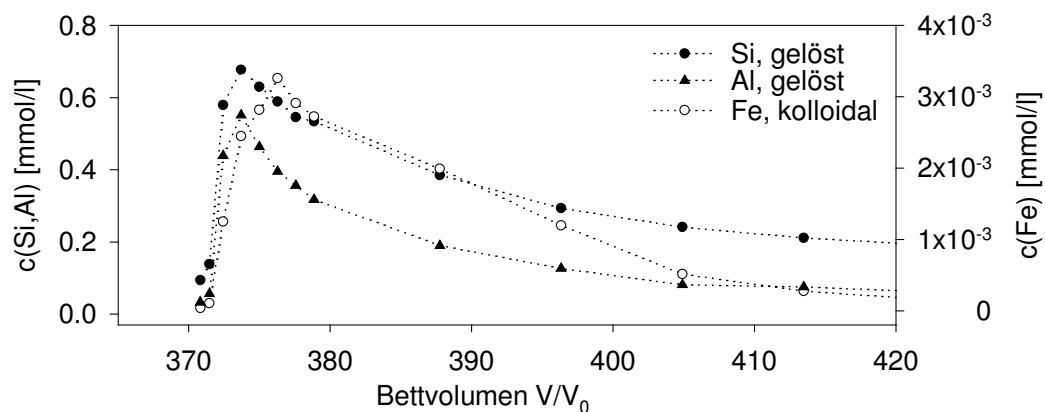


Abbildung 3-14: Vergleich zwischen Elution der Elementen Silizium und Aluminium und kolloidalem Eisen. Exemplarisch gezeigt ist eine Elutionsperiode mit Wasser aus Versuch S29. Der Eisenpeak ist nach hinten verschoben.

Bemerkenswert ist die immer **wiederkehrende Eluierbarkeit** der Kolloide mit jedem Zyklus. Aus der Literatur zur Kolloidmobilisierung aus Böden ist zu entnehmen, daß diese typischerweise nur einmal auftreten, und nach einer zwischenzeitlichen Elektrolyterhöhung dann der Konzentrationsverlauf da anknüpft, wo er vor der Erhöhung des Salzgehaltes geendet hat¹²⁷. Für die hier gemessenen Elutionszyklen konstanten Kolloidkonzentrationen können zwei Effekte verantwortlich gemacht werden:

- Es ist bekannt, daß bestimmte Böden sogenannte **zementierende Phasen** beinhalten¹²⁸. Darin können Kleinstpartikel eingeschlossen sein und stehen damit einer

¹²⁷ GROLIMUND, D.: Mobile Colloidal Particles in Subsurface Systems: Release, Transport and their Role in Contaminant Transport. Dissertation. Zürich, 1998, S. 80-88

¹²⁸ GSCHWEND, P.M.; BACKHUS, D.A.; MAC FARLANE, J.K.; PAGE, A.L.: Mobilization of Colloids in Groundwater due to Infiltration of Water at a Coal Ash Disposal Site. In: *J. Contam. Hydrol.* 6 (1990), S. 307-320

Mobilisierung nicht unmittelbar zur Verfügung. Ebenso können Kolloide chemisch gebunden sein. Bei Auflösung dieser Phasen bzw. beim Lösen der Bindung können diese Kolloide an die Oberfläche gelangen und dann entsprechend freigesetzt werden (Abbildung 3-15).

- Durch die höhere Wertigkeit des Calciumions erfolgt eine erheblich wirkungsvollere **Kompression der diffusen Schicht**. Als Folge reichen schon wesentlich geringere Konzentrationen zur effizienten Immobilisierung von Kolloiden als bei einwertigen Gegenionen^{129,130}. Bei hohen Konzentrationen an einwertigem Natrium werden wie bereits beschrieben große Mengen an zweiwertigem Calcium von der Matrixoberfläche verdrängt und gehen in Lösung. Beim Übergang zu Wasser wird zunächst ein großer Teil des Calciums, das aus mäßig löslichen Calciumphasen stammt, an der Matrixoberfläche bis zum Einstellen eines Gleichgewichtes sorbiert. Zu diesem Zeitpunkt liegt eine geringe langsam wieder ansteigende Calciumbeladung an der Matrixoberfläche vor. Dadurch bedingt ist die Konzentration an Calcium in der Lösung sehr niedrig. Durch den Anstieg der Oberflächenbeladung sowie der Konzentration an Calcium gegen Ende der Elutionsperiode wird die Freisetzung der Kolloide wieder erschwert. Diese Effekte können bei jedem Zyklus wiederkehren.

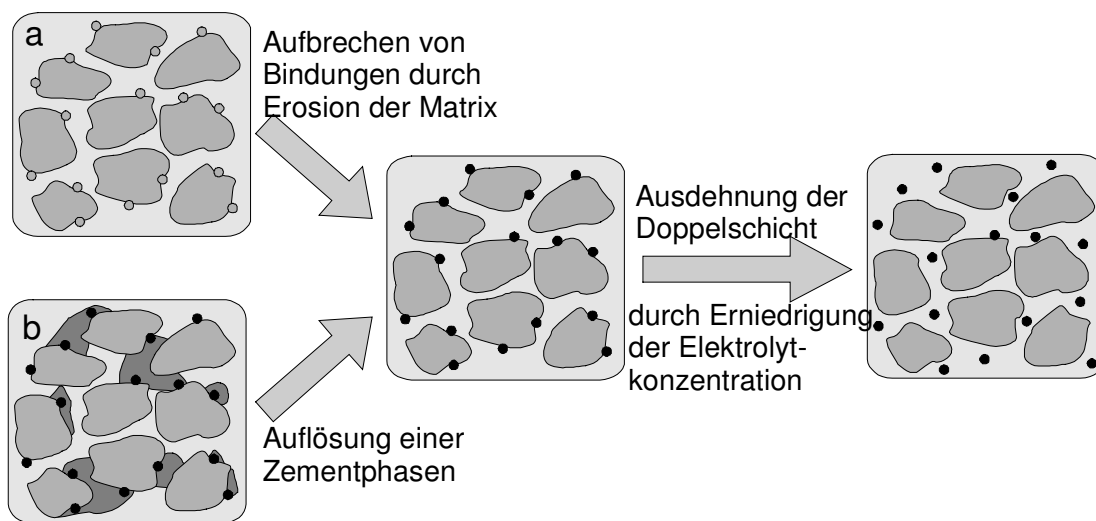


Abbildung 3-15: Schematische Darstellung von Mechanismen zur Produktion von kolloidalen Partikeln. Durch das Aufbrechen chemischer Bindungen zwischen Matrix und „losen“ Fragmenten (a), oder nach Auflösung einer Zementphase (b) können bei gleicher Oberflächenladung immer wieder neue Kolloide zur Verfügung gestellt werden.

Wie aus dem Versuch ersichtlich, gibt es in der Schlacke mehrere Phasen, die während des Versuches Auflösungserscheinungen aufweisen und damit eine **potentielle Zementphase** darstellen: **Calcit** löst sich neben einer anderen Calciumphase während der gesamten Elution auf, verstärkt aber bei niedrigen pH-Werten (Wasser \Rightarrow NaCl-Lösung). Weiterhin lösen sich

¹²⁹ Als „Gegenionen“ werden die Ionen bezeichnet, deren Ladung das entgegengesetzte Vorzeichen der Oberflächenladungen aufweist. Gegenionen sind primär für die Ausdehnung der diffusen Schicht zuständig. Da bei gegebenem pH die Oberflächen vorzugsweise negativ geladen sind, ist vor allem die Konzentration und Wertigkeit der Kationen neben der Oberflächenladung für die Stabilität ausschlaggebend.

¹³⁰ OVERBEEK, J.T.G.: The Rule of Hardy and Schulze. In: *Pure & Appl. Chem.* 52 (1980), S. 1151-1161

Phasen sowohl mit **Silizium** als auch mit **Aluminium** in erheblichem Maße auf (vor allem bei $\text{NaCl} \Rightarrow \text{Wasser}$). Möglicherweise handelt es sich dabei um Calciumaluminatsilikate bzw. deren Hydrate.

Für Zyklus zwei bis Zyklus vier herrschen im Versuch durch die äquidistanten Abstände annähernd gleiche Elutionsbedingungen. Weder Silizium und Aluminium noch das kolloidale Eisen weisen hier während der Wasserelution signifikante Veränderungen in der Gesamtkonzentration auf (vgl. Tabelle 3-8). Die Calciumkonzentration fällt hingegen zunehmend ab. Sind Eisenkolloide in einer Zementphase homogen verteilt, so kann gefolgert werden, daß das Verhältnis zwischen eluierten Eisenkolloide und der auflösenden Zementphase unter gleichen Bedingungen für jede Wasserelution konstant bleibt. Deshalb kann angenommen werden, daß es sich dann um eine Phase handelt, die nicht aus Calcium besteht, sondern aus Silizium und Aluminium.

Da der Calciumanteil in der Lösung mit zunehmender Versuchszeit abnimmt, kann durch Verlängerung der anfänglichen Elutionsdauer qualitativ der Einfluß der löslichen Calciumphasen auf die Kolloidmobilisierung untersucht werden.

3.4.3 Einfluß der Mobilisierung von der Elutionsdauer

Zum Auswaschen von löslichen Bestandteilen wurde die Schlacke vor Beginn des eigentlichen Säulenversuches unterschiedlich lange mit 0.5 M NaCl-Lösung eluiert. Um den Einfluß dieser vorherigen Elutionsdauer auf den weiteren Versuchsverlauf zu untersuchen, wurden drei Experimente mit unterschiedlicher Anfangselutionsdauer durchgeführt. Die entsprechenden Parameter dazu sind in Tabelle 3-9 zusammengefaßt. Die anschließende Zyklusdauer betrug dann 48 h. Die verwendete Schlacke besaß eine Körnung von 0.355-0.71 mm. Trotz dieser geringen Korngrößenverteilung unterschieden sich die drei Säulenexperimente geringfügig auf Grund der leicht variierenden Schüttung in Parametern wie z.B. Gesamtmasse Schlacke oder Porosität. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Abbildung 3-16 dargestellt. Trotz der Unterschiede in den Parametern sind eindeutige Tendenzen in Abhängigkeit von der Anfangselutionsdauer zu erkennen.

Tabelle 3-9: Überblick über die Elutionsparameter der einzelnen Säulen vor der ersten Kolloidmobilisierung.

Probenzeichnung	Anfangselutionsdauer [d]	Mittlere Verweilzeit [h]	Bettvolumen, ca.
S29	5	0.389	300
S24	30	0.444	1600
S19	38	0.420	2200

Der Verlauf des pH-Wertes zeigt, daß die **Pufferkapazität** des Systems mit der Zeit abnimmt. Außerdem resultiert aus der zunehmenden Anfangselutionszeit eine Verschleppung der pH-Wert-Änderungen, d.h. sowohl der pH-Anstieg als auch der pH-Abfall finden langsamer statt. Für beide Effekte ist die abnehmende Calcitkonzentration ausschlaggebend. Es steht weniger Calcit und somit Carbonat für das **Carbonat-Hydrogencarbonatgleichgewicht** zur Verfügung. Damit ist eine Abnahme der Pufferkapazität verbunden. Dies hat weiterhin zur Folge, daß die Einstellung des Ionenaustauschgleichgewichtes an der Matrixoberfläche, auf dem die pH-Wert-Änderung beruht, als primäre Einflußgröße zunehmend in den Vordergrund rückt.

Die Tendenz des pH-Wertes ist mit längerer Elutionsdauer prinzipiell abnehmend. Auf Grund der langsameren Gleichgewichtseinstellung wird bei der gewählten Zyklendauer das Austauschgleichgewicht nicht erreicht, so daß der pH-Wert zwischenzeitlich höher vorliegen kann als bei geringerer Elutionszeit.

Die langsamere Gleichgewichtseinstellung macht sich auch durch den langsameren Abfall an **Natrium** gegen Ende der Wasserelution bemerkbar. Beeinflußt werden diese Tendenzen durch die Verarmung eluierbarer Bestandteile aus den Calciumphasen, die in sämtlichen Elutionsperioden in Abhängigkeit von Zeit und Zyklenzahl gefunden wird. Konkurrenzreaktionen zwischen Natrium und Calcium treten dadurch an der Oberfläche seltener auf.

Silizium und **Aluminium** folgen in ihrem Verlauf dem pH-Wert. Damit sind deren Konzentrationen bei einer Anfangselutionsdauer von 38 Tagen gegen Ende der Elution mit Wasser vergleichsweise am höchsten, bzw. gegen Ende der Elution mit NaCl-Lösung am niedrigsten. Da die pH-Verläufe mit zunehmender Zyklenzahl im Beobachtungszeitraum vergleichbar bleiben, ändern sich auch die dazugehörigen Gesamtkonzentrationen kaum (vgl. auch Kapitel 3.4.2).

Bei nur 5 Tage langer Spülung ist die Überlagerung von kolloidalem und gelöstem Elementanteil beim **Calcium** wesentlich größer als nach längeren Elutionszeiten. Während der Elution mit NaCl nimmt die Menge an eluierbarem Calcium ab. Einer Konzentration gegen Ende der Elutionsperiode von 0.54 mmol/l bei S29 stehen 0.17 mmol/l bei S38 gegenüber (Tabelle 3-10). Auch auf die Kolloidmobilisierung hat die Abnahme der Calciumkonzentration im elektrolytfreien Eluenten Einfluß. Mit zunehmender Anfangselutionszeit nimmt das Tailing im Peak der **Eisenkonzentration** zu. Dies ist bedingt durch den **niedrigeren Calciumgehalt** in der Lösung und an der Matrixoberfläche gegen Ende der Elutionsperiode (Tabelle 3-10). Damit wird die in Kapitel 3.4.2 angestellte Vermutung bestätigt, daß Calcium die Mobilisierung gegen Ende einer Elution durch die ansteigende Konzentration an gelöstem Calcium merklich hemmen kann. Bei Versuch S29 sind Konzentrationen von bis zu 0.2 mmol/l für diesen Effekt ausreichend.

Tabelle 3-10: Calciumkonzentrationen der Versuche am Ende der Elutionen mit NaCl bzw. Wasser. Die Konzentrationen nehmen mit zunehmender vorheriger Elutionsdauer und mit ansteigender Zyklenzahl ab.

Versuch	c(Ca) [mmol/l]			
	Zyklus 1		Zyklus 2	
	H ₂ O	NaCl	H ₂ O	NaCl
S29, 5 Tage	0.14	0.54	0.12	0.43
S24, 30 Tage	0.03	0.24	0.02	0.21
S19, 38 Tage	0.02	0.17	0.01	0.16

Andererseits nimmt der gelöste Anteil an Calcium während der Elution mit Wasser mit zunehmender vorheriger Spülung stark ab. Der Anstieg gegen Ende der Wasserelution in Versuch S29 wird noch ausschließlich von gelösten Spezies hervorgerufen. Der kurze Anstieg beim Übergang zu Wasser und der anschließende langsame Abfall, wie er bei S19 und S24 zu finden ist, ist hingegen typisch für einen überwiegend kolloidalen Calciumanteil. Bei einer zweiten Kolloidmobilisierung steigt hier die Eisenkonzentration erneut stark an, auch wenn die gesamte Calciumkonzentration während der vorherigen Elution mit Wasser auf Grund einer langen Auswaschzeit in Versuch S19 nur noch Werte von 0.01 mmol/l erreicht. Dieser sehr niedrige Konzentrationswert kann nicht ausschließlich für die Immobilisierung der

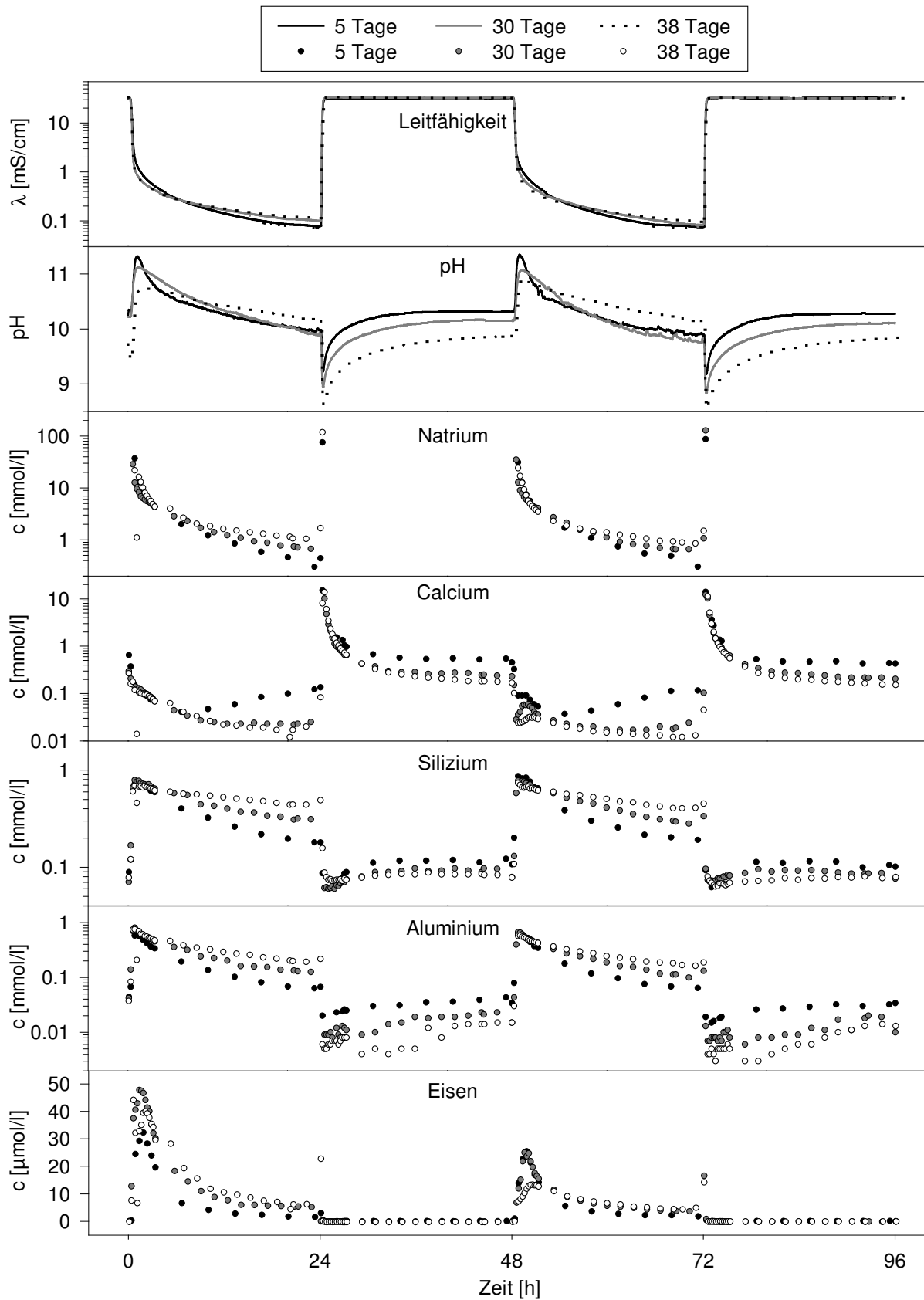


Abbildung 3-16: Vergleich dreier Säulenexperimente, die 5 (S29), 30 (S24) und 38 Tagen (S19) lange mit 0,5 M NaCl ausgewaschen wurden, bevor die erste Kolloidmobilisierung durchgeführt wurde (vgl. Tabelle 3-9). Da Eisen nicht in allen drei Experimenten auf Grund der Heterogenität von Schlacke zu gleichen Teilen vorhanden ist, erlaubt erst eine Gegenüberstellung von Zyklus 1 und 2 einen Vergleich zwischen den drei Experimenten.

Kolloide gegen Ende der Wasserelektion verantwortlich sein. Dies deutet auf eine Bereitstellung frischer Kolloide durch Auflösung einer **Zementphase** hin.

Ein weiterer Vergleich der Ergebnisse zeigt, daß durch Zunahme der Elutionszeit nicht gleichzeitig eine Zunahme an **Eisen** die Folge ist. Die Versuche S24 und S29 entsprechen hier noch den Erwartungen. Der Peak in Zyklus eins ist bei längerer Elutionszeit größer. In Zyklus zwei sind die maximal eluierten Konzentrationen ähnlich. Im Abfall der Kurve unterscheiden sie sich aus oben genannten Gründen. Versuch S19 weicht von diesen Ergebnissen ab. Obwohl das Tailing den Erwartungen entspricht, sind die absoluten Konzentrationen an Eisen zu gering. Grund sind bereits diskutierte Inhomogenitäten in der Matrix, die eine vergleichende Untersuchung einzelner Teilproben erschweren. Es liegen in der Probe weniger Anteile an kolloidal mobilisierbarem Eisen vor. Dennoch sind Tendenzen zu erkennen, wenn die Kolloidfreisetzung von Zyklus eins und Zyklus zwei zueinander in Relation gesetzt wird (Tabelle 3-11). Es zeigt sich, daß das Verhältnis zwischen der Gesamtmenge an Eisen in Zyklus zwei und Zyklus eins in jedem Versuch abnimmt. Mit zunehmender Elutionszeit vor der ersten Freisetzung werden folglich vermehrt Kolloide ausgewaschen. Wie in Kapitel 3.4.1 bereits erwähnt, ändert sich ab Zyklus drei die Eisenkonzentration auf Grund der äquidistanten Abstände der Elutionsperioden nicht mehr wesentlich.

Tabelle 3-11: Vergleich der Gesamtkonzentration an Silizium und Eisen pro g Schlacke nach unterschiedlicher Anfangselutionsdauer innerhalb von 24 h Wasserelektion in Zyklus 1 und 2. Es sind zusätzlich die Verhältnisse zwischen den Gesamtkonzentrationen von Zyklus 2 und 1 dargestellt. Sie erlauben trotz Inhomogenitäten einen Vergleich der Proben.

Elutionszeit	Si [$\mu\text{mol/g}$]			Fe [$\mu\text{mol/g}$]		
	Zyklus 1	Zyklus 2	Verhältnis 2/1	Zyklus 1	Zyklus 2	Verhältnis 2/1
5 Tage (S 29)	17.7	18.3	1.0	0.37	0.30	0.8
30 Tage (S24)	22.2	21.4	1.0	0.68	0.38	0.6
38 Tage (S19)	22.1	21.4	1.0	0.64	0.30	0.5

Die Tatsache, daß das Eisen ab dem zweiten Zyklus in vergleichbaren Konzentrationen eluiert wird (Tabelle 3-8) läßt den Schluß zu, daß auch die Elemente der **zementierenden Phase** in den einzelnen Versuchen in Zyklus zwei zu ähnlichen Konzentrationen in Lösung gehen. Calcium ist damit für eine derartige Einschlußphase weniger wahrscheinlich als Silizium.

3.4.4 Einfluß des Schlackealters auf die Kolloidmobilisierung

Bisher gezeigte Säulenversuche wurden ausschließlich an wenigstens drei Monate gealterter Schlacke S(ab) durchgeführt. Eine erste Stabilisierung des Schlackekörpers durch Auslaugung leicht löslicher Bestandteile und durch Hydratationsreaktionen ist bereits eingetreten. Dennoch verhalten sich Schlacken zu diesem Zeitpunkt noch sehr reaktiv. Für einen Vergleich, welchen Einfluß die Alterung der Schlacke auf das Elutionsverhalten hat, wurden analoge Untersuchungen an der fünf Jahre alten Schlacke S(Lys) durchgeführt. Die erhaltenen Werte wurden mit Schlacke S(ab) verglichen (Abbildung 3-17).

Der Verlauf des **pH-Wertes** ist bei S(Lys) zu niedrigeren pH-Werten verschoben. Dies läßt sich auf eine geringere Auslaugung basischer Bestandteile zurückführen. Daraus resultiert eine geringere Löslichkeit der **silikatischen Bestandteile** sowohl bei der Elution mit Wasser, als auch bei der Elution mit 0.5 M NaCl-Lösung. Der Gehalt an **Aluminium** im Eluat zeigt

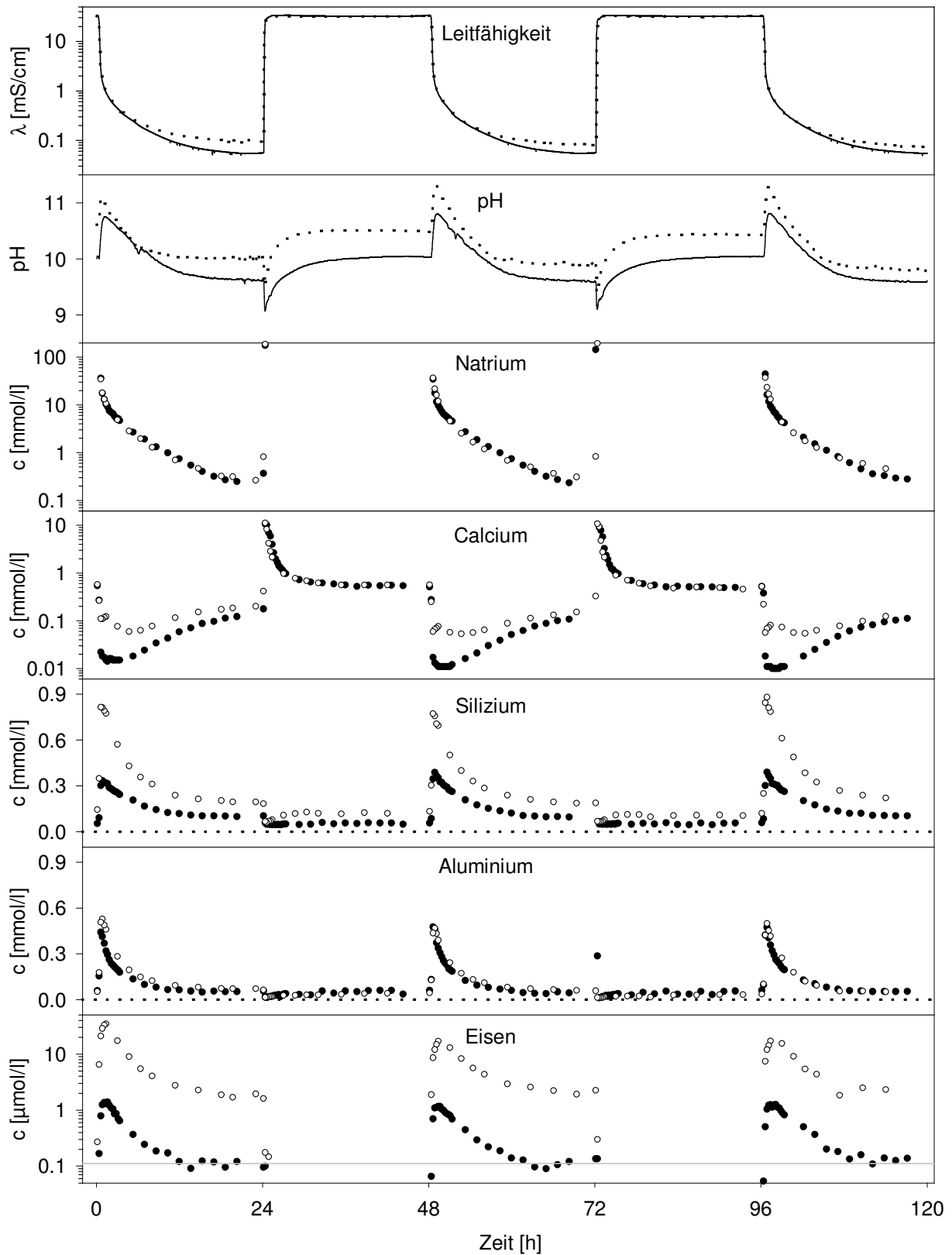


Abbildung 3-17 Vergleich von 3 Monate (*S(ab)*, Versuch S27, offene Symbole bzw. gestrichelte Linie) und 4 Jahre alter Schlacke (*S(Lys)*, Versuch S25, geschlossene Symbole, durchgezogene Linie). Parameter: Körnung 0.71-1.4 mm; Mittlere Verweilzeiten: $S(Lys)=S25=0.323$ h; $S(ab)=S27=0.35$; Elution vor 1. Kolloidmobilisierung: 5 Tage.

sich unbeeinflusst. Das unterschiedliche Verhalten ist darauf zurückzuführen, daß die Elemente Silizium und Aluminium in den pH-sensiblen Phasen unterschiedlich stark vertreten sind.

Die **Calcium**konzentrationen zeigen während der Elution mit NaCl einen vergleichbaren Verlauf. Hier können keinerlei Unterschiede trotz der unterschiedlichen Beschaffenheit durch die Alterung festgestellt werden. Das Verhalten bei der Elution mit Wasser variiert dagegen merklich: Bei S(ab) ist ein kolloidaler Anteil erkennbar. Kurz nach jedem Übergang zu Wasser als Lösungsmittel steigt die Calciumkonzentration nach einem ersten Abfall nochmals kurz an. Der anschließende Verlauf ist dann eine Überlagerung von kolloidalem und gelöstem Calcium. Bei S(Lys) ist der Calciumabfall zu Beginn der Elutionsperiode erheblich stärker ausgeprägt. Eine kolloidale Phase ist hier nicht ersichtlich. Die Calciumkonzentration wird vor allem gelösten Spezies zugerechnet.

Eisen zeigt ebenfalls einen sehr starken Unterschied zwischen den Konzentrationen von S(Lys) und S(ab). Der kolloidale Eisenanteil ist bei S(ab) um eine Größenordnung höher. Bei S(Lys) ist die Kolloidkonzentration erheblich geringer. Neben Calcium zeigt damit auch Eisen ein Verhalten auf, das auf eine extrem niedrige Kolloidmobilisierung schließen läßt.

Es ist ersichtlich, daß aus der niedrigen Auflösung von Silizium offensichtlich auch eine niedrigere Kolloidmobilisierung resultiert. Ein linearer Zusammenhang z.B. beim Vergleich zwischen den Peakspitzen von Silizium und den kolloidalen Eisenpeaks konnte aber nicht festgestellt werden. Für eine vollständige Aussage ist dieser Vergleich deshalb nicht ausreichend. Es handelt sich um Schlackeproben die zu völlig unterschiedlichen Zeitpunkten an unterschiedlichen Probenahmestellen gezogen wurden. Die dadurch vorhandene Inhomogenität erschwert hier eine Aussage (siehe auch Kapitel 2.1). Um ein tatsächlich repräsentatives Verhalten zur Kolloidmobilisierung zu erhalten, muß eine Schlacke im Lysimeter lagern und in definierten Zeitabständen über Jahre beprobt werden. Dies war aus Zeitgründen im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich.

3.4.5 Einfluß der Elektrolytkonzentration auf die Kolloidmobilisierung

Um weitere Informationen zu Lösungs- und Mobilisierungsvorgängen an der Matrixoberfläche zu erhalten wurde eine stufenweise Erniedrigung der NaCl-Konzentration im Eluenten durchgeführt. Es ist so möglich, die „kritische“ Elektrolytkonzentration abzuschätzen, bei der eine erste Kolloidfreisetzung ermöglicht wird. Die Elutionsdauer je Eluent betrug 48 h (ca. 110 Bettvolumina). Mit der Verlängerung wurde eine Gleichgewichtseinstellung an der Oberfläche und damit eine konstante Elution von Calcium erreicht. Konzentrationen der Eluenten und Ergebnisse sind in Abbildung 3-18 dargestellt.

Bei Übergängen von höherer zu niedrigerer NaCl-Konzentration im Eluenten verhält sich **Natrium** noch wie ein konservativer Tracer, d.h. es können keine Wechselwirkungen festgestellt werden, die beim Elektrolytwechsel zu einer Verschleppung des Natriums in der Säule führen. Die Gleichgewichtsverschiebungen an der Oberfläche sind im Vergleich zur Natriumkonzentration gering. Dieser Effekt zeigt sich erst beim Übergang zu Wasser. Auch nach 48 h Wasserelementation wird kein gleichbleibendes Konzentrationsniveau erreicht. Eine Differenz zwischen gelöster und disperger Probe ist für Natrium nicht nachweisbar. Auch beim Übergang

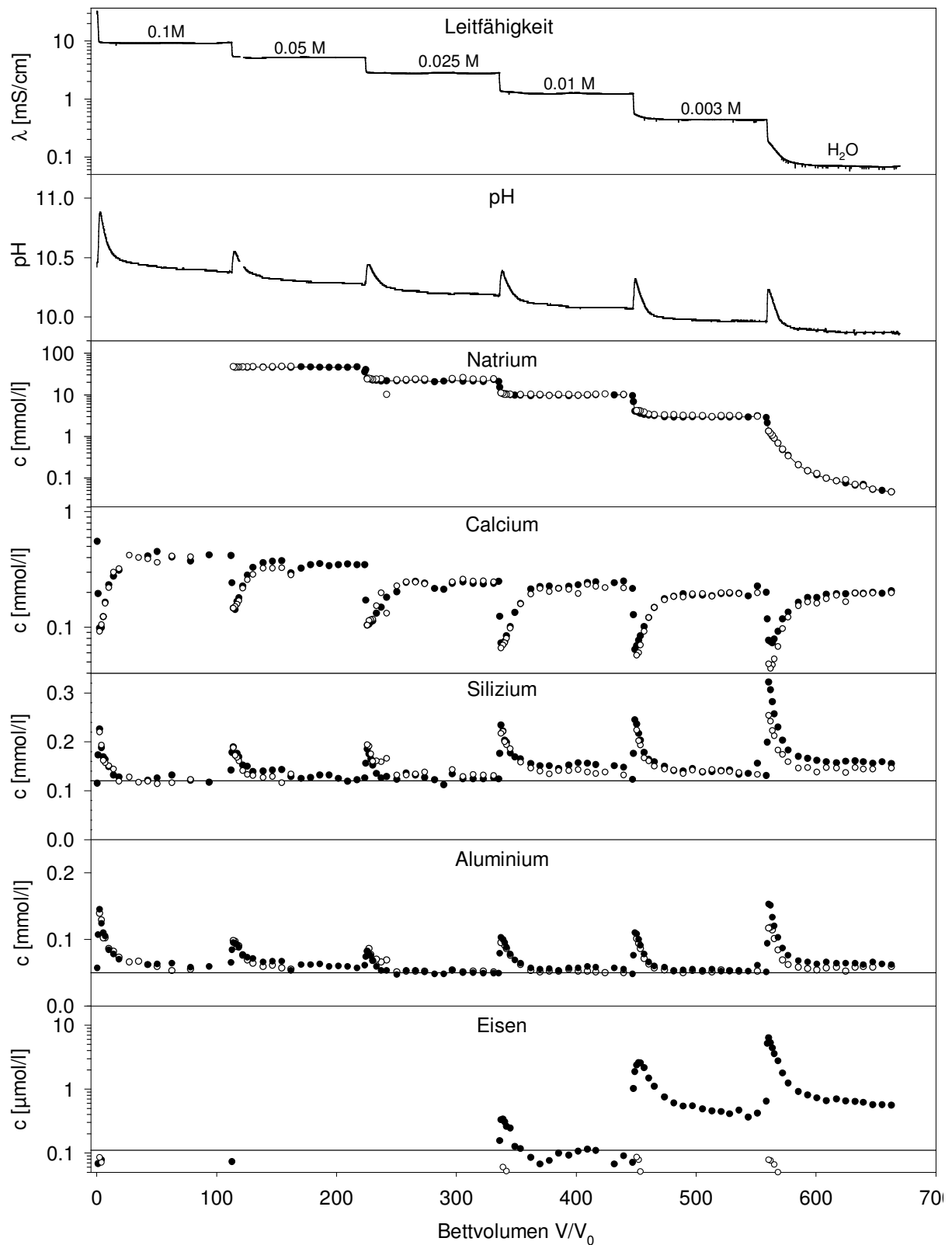


Abbildung 3-18: Mobilisierung der Kolloide durch stufenweises Absenken der Natriumkonzentration in Versuch S30. Nach anfänglichem Auswaschen mit 0.5 M NaCl wurde mit folgenden Lösungen eluiert: 0.1 M NaCl → 0.05 M NaCl → 0.025 M NaCl → 0.01 M NaCl → 0.003 M NaCl → Wasser. Die schwarzen Linien zeigen die Nachweisgrenzen. Eine erste meßbare Kolloidmobilisierung findet beim Übergang von 0.025 auf 0.01 M NaCl statt. Die geschlossenen Symbole repräsentieren die Konzentration in der Dispersion (Original), offene Symbole zeigen die Konzentrationen des Überstandes nach Zentrifugation. Parameter: Körnung 0.355-0.71 mm; Mittlere Verweilzeit: 0.430 h; Elution vor 1. Kolloidmobilisierung 7 Tage (ca. 390 Bettvolumina).

von 0.003 M NaCl zu Wasser können trotz der sehr geringen Konzentration keine nennenswerten Unterschiede festgestellt werden. Die Abweichungen lagen in der Regel unter 5 %.

Bei jedem Lösungsmittelwechsel gibt es einen kurzfristigen Einbruch in der **Calcium**konzentration, bis sich das Gleichgewicht an der Oberfläche wieder eingestellt hat. Entsprechende pH-Wert-Anstiege zeigen sich in diesem Bereich. Dies deckt sich mit den Erwartungen aus den bisher beschriebenen Experimenten. Erst nach Einstellung des neuen Gleichgewichts an der Oberfläche werden wieder konstante Werte erhalten. Das Plateau der Calciumkonzentration nach dieser Einstellung zeigt mit abnehmender Natriumchloridkonzentration ebenfalls abnehmende Tendenz. Auch hier liegt die gesamte Calciumkonzentration über den Erwartungen aus der Elution von granuliertem CaCO_3 . Literaturdaten von Säulenversuchen mit stark calcithaltigen Böden erreichen ebenfalls niedrigere, dem Löslichkeitprodukt von Calcit entsprechende Werte¹³¹. Vor allem beim letzten Übergang sind signifikante kolloidale Anteile an Calcium vorhanden.

Der Konzentrationsverlauf des **Siliziums** zeigt die typische pH-Abhängigkeit, zurückzuführen auf die Auflösung von silikatischen Verbindungen. Das Verhalten von Silizium beim Vergleich dispers/gelöst ist ungenau und wahrscheinlich auf Verunreinigungen zurückzuführen. Besonders Silizium, z.T. auch Aluminium sind hier problematische Elemente, da sie ubiquitär vorkommen und damit eine besonders leichte Kontaminationsgefahr besteht. Eine tatsächliche Aussage über die Höhe des kolloidalen Anteils am Gesamtsystem kann deshalb und wegen einer relativen Standardabweichung in der Größenordnung der Kolloidmenge nicht getroffen werden (Siehe auch Kapitel 3.1).

Eisen wird, wie in vorangegangenen Untersuchungen gezeigt werden konnte, unter diesen Bedingungen oberhalb der Nachweisgrenze ausschließlich in kolloidaler Form eluiert. Alle anderen hier betrachteten Elemente werden zusätzlich auch in größeren Mengen gelöst eluiert, so daß ein darin befindlicher geringer Kolloidanteil nicht detektierbar ist.

Aus diesem Grund ist Eisen am besten geeignet, um als Indikator für eine eintretende Kolloidmobilisierung zu fungieren. Auch hier liegt wie erwartet der gelöste Anteil an Eisen während der gesamten Untersuchung unterhalb der Nachweisgrenze. Eine bemerkenswerte Eisenelution tritt erst beim Absenken der NaCl-Konzentration im Eluenten von 25 mM auf 10 mM ein. Durch weitere Erniedrigung der NaCl-Konzentration bis hin zu reinem H_2O wird eine Erhöhung der eluierten Menge an Eisen erreicht. Aus diesem Ergebnis läßt sich schließen, daß ab einer NaCl-Konzentration von 10 mM im Eluenten eine Kolloidmobilisierung stattfindet und umgekehrt Kolloide ab einer Konzentration von 25 mM NaCl im Eluenten immobilisiert werden.

3.4.6 Änderungen des Phasenbestands der Schlacke

In Abbildung 3-19 sind Diffraktogramme von Schlacke (0.355-0.71 mm Korn) vor und nach einer Elution abgebildet. Die Phasenzusammensetzung verändert sich nicht wesentlich. Einzige Phase, die sich eindeutig auflöst, ist das in seinem Lösungsverhalten stark pH-abhängige **Calcit**. Bei längeren Elutionen konnte Calcit nicht mehr nachgewiesen werden.

¹³¹ GROLIMUND, D.: Mobile Colloidal Particles in Subsurface Systems: Release, Transport and their Role in Contaminant Transport. Dissertation. Zürich., 1998, S. 101

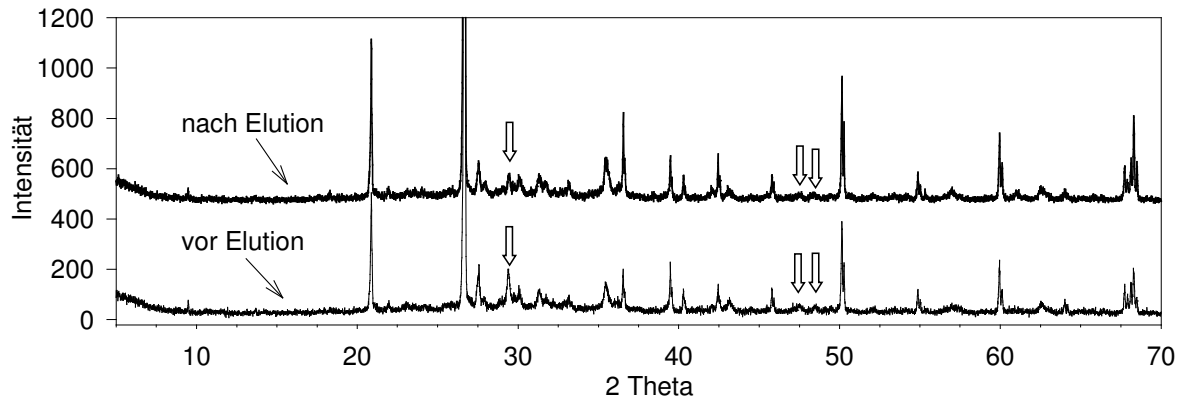


Abbildung 3-19: Durch die Elution findet eine Auflösung von Calcit statt. Die Pfeile zeigen den entsprechenden abnehmenden Reflex. Andere kristalline Phasen bleiben unverändert.

Alle anderen kristallinen Phasen unterliegen keiner sichtbaren Auflösung. Durch ihre kristalline Struktur sind Silikate wie Quarz oder Feldspäte erheblich weniger pH-abhängig in ihrem Lösungsverhalten als silikatische Gläser¹³². Dadurch werden bevorzugt amorphe Silikate gelöst, die wie bereits in Kapitel 2.2.3 ausgeführt wurde, pulverdiffraktometrisch nicht nachweisbar sind.

Die vorhandenen Eisenoxide Hämatit und Magnetit sind in oberen pH-Bereichen ebenfalls schlecht löslich¹³³. Auch hier sind deshalb keine Änderungen im Phasenbestand zu verzeichnen. Das gezeigte Bild ist deshalb sehr ähnlich zu den Ergebnissen aus dem Batchversuch.

3.4.7 Bedeutung des pH-Wertes für die Kolloidmobilisierung

Bisher konnte nicht eindeutig geklärt werden, ob die Kolloidproduktion während der pH-Erhöhung oder der pH-Erniedrigung stattfindet. In beiden Fällen werden Phasen aufgelöst, die kolloidale Fragmente beinhalten können. Es finden sich zum einen Phasen wie amorphe Silikate oder Aluminiumverbindungen, die im basischen eine erhöhte Löslichkeit aufweisen. Zum anderen liegen auch carbonatische Phasen wie Calcit vor, die bei pH-Erniedrigung verstärkt in Lösung gehen. Für eine Erklärung der Herkunft wäre eine Entkopplung von pH-Anstieg und -Abfall wünschenswert. Das ist durch Pufferung des Systems möglich. Aus einer Pufferung resultiert aber auch eine Erhöhung der Salzkonzentration, die ihrerseits einen negativen Einfluß auf die Mobilisierung ausübt. Untersuchungen mit Boratpuffern lieferten deshalb keine interpretierbaren Ergebnisse. Eine pH-Erhöhung bei möglichst niedriger Elektrolytkonzentration ist deshalb mit Hilfe einer Lauge am effektivsten.

Zu diesem Zweck wurde Versuch S29 (vgl. Abbildung 3-13) im Anschluß an eine Elution mit reinem Wasser mit **10 mM NaOH** eluiert. Die Säule wurde vor der erneuten Untersuchung nochmals 2 Monate mit 0.5 M NaCl ausgewaschen. Die Zykluszeit betrug 48 h. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3-20 dargestellt. Zum Vergleich der Elementverläufe und des pH-Verlaufes wird auch ein Zyklus zu Beginn der Elutionsperiode des vorangegangenen Versuches mit Säule S29 gezeigt.

¹³² YARIV, S.; CROSS, H.: *Geochemistry of Colloid Systems for Earth Scientists*. 1978, S. 247-282

¹³³ CORNELL, R.M.; SCHWERTMANN, U.M.: *The Iron Oxides; Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses* Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1996, S. 189-203

Bei der Betrachtung des **Elutionszyklus mit NaCl** vor der Elution mit NaOH können bereits in Kapitel 3.4.3 beschriebene Veränderungen auf Grund der langen vorherigen Elutionsdauer festgestellt werden. Die pH-, und Calciumverläufe folgen bei Wechsel zwischen hohen und niedrigen Elektrolytkonzentrationen den Erwartungen. Eine erhebliche Verarmung der löslichen Calciumphasen ist bereits eingetreten. Zusätzlich nimmt die Elution von Silizium und Aluminium als Folge der niedrigeren pH-Werte mit langer Elutionsdauer ab.

Aus der langen Auswaschperiode resultiert auch eine sehr niedrige Konzentration an **Calcium** in der Lösung. Der Anstieg an Calcium zu Beginn der Elution mit Wasser ist auf Kolloide zurückzuführen, anschließend fällt die Konzentration wieder ab. Eine erneuter Anstieg tritt auf Grund der Verarmung der auswaschbaren Calciumphasen nicht mehr auf.

Trotz dieser extrem langen vorangegangenen Elutionsdauer war eine Kolloidmobilisierung immer noch möglich und kann durch Wechsel der Elektrolytkonzentration wiederholt werden. Durch die niedrigeren Calciumgehalte in der Lösung und an der Matrixoberfläche erhält man eine Peakverbreiterung des kolloidalen Eisens.

Die **Erhöhung des pH-Wertes durch Natronlauge** verursacht erwartungsgemäß einen drastischen Anstieg an Silizium und Aluminium. Die Konzentrationen fallen aber trotz konstantem pH-Wert von 11.6 wieder langsam ab. Dies kann nur durch eine Verarmung dieser Phasen erklärt werden.

Gleichzeitig kommt es zu einer Mobilisierung an kolloidalem Eisen, obwohl die Elektrolytkonzentration ansteigt. Durch die Elution mit 10 mM NaOH nach einer Wasserelution wird die sonst beobachtete kurzfristigen pH-Erniedrigung abgefangen. Die Mobilisierung muß deshalb mit der pH-Erhöhung und der damit verbundenen Auflösung der silikatischen Phasen zusammenhängen! Darin befindliche schwerer lösliche Fragmente werden kolloidal ausgewaschen.

Der Calciumverlauf im hohen pH-Bereich ist vor allem kolloidal. Einen Hinweis darauf liefert der nur langsame Abfall nach dem Peakmaximum in diesem Bereich. Bei gelösten Calciumspezies fällt die Konzentration nach dem Peakmaximum stets schneller ab. Während dieser Elutionsperiode werden gegen Ende mit weniger als 5 $\mu\text{mol/l}$ die niedrigsten Calciumkonzentrationen während des gesamten Versuchszeitraums erhalten. Bei vorheriger Wasserelution betrug die niedrigste Konzentration 17 $\mu\text{mol/l}$. Dies zeigt, daß die Calciumphase bei diesen hohen pH-Werten schwerer gelöst wird. Dafür kann es zwei unterschiedliche Erklärungen geben. Zum eine besteht in diesem pH-Bereich eine noch geringere Calcitlöslichkeit. Zum anderen ist bekannt, daß C-S-H-Phasen in diesem Bereich eine höhere Stabilität aufweisen, da hier das bei niedrigen pH-Werten besser lösliche $\text{Ca}(\text{OH})_2$ innerhalb der C-S-H-Phasen stabilisiert wird¹³⁴.

Nach dem Übergang von 10 mM NaOH auf Wasser erhält man andererseits nach einer erneuten Kolloidmobilisierung verursacht durch die Erniedrigung der Elektrolytkonzentration wieder einen Anstieg der Konzentration an gelöstem Calcium. Mit diesem Anstieg geht auch eine leichte Erhöhung des pH-Verlaufes einher. Offensichtlich sind durch die basische Auflösung neue alkalische Spezies verfügbar.

¹³⁴ LOCHER, F.W.: *Zement: Grundlagen der Herstellung und Verwendung* Düsseldorf: Verlag Bau + Technik, 2000, S. 338-346

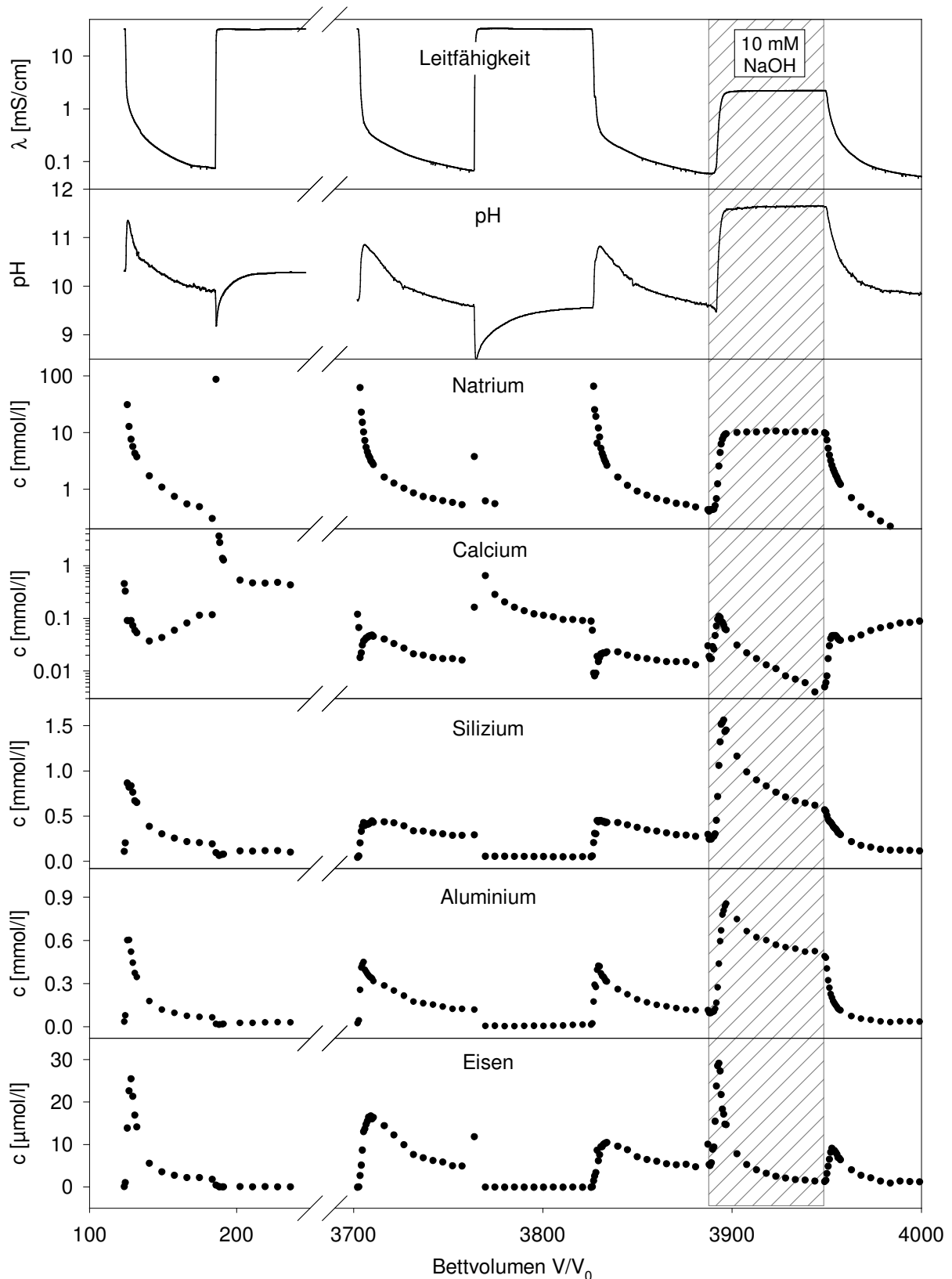


Abbildung 3-20 Einfluß der pH-Erhöhung auf Elementverlauf und Kolloidmobilisierung bei Säule S29. Die Säule wurde nach einem ersten Versuch (vgl. Abbildung 3-13) nochmals lange Zeit mit 0.5 M NaCl ausgewaschen. Nach einer Mobilisierung der Kolloide durch Änderung der Salzkonzentration wurde mit 10 mM NaOH eine pH-Erhöhung ermöglicht. Parameter: Körnung 0.71-1.4 mm; Mittlere Verweilzeit 0.389 h.

3.4.8 Modellvorstellung zum Mechanismus der Kolloidmobilisierung

Bei den durchgeführten Säulenexperimenten nimmt die Calciumkonzentration der Schlacke kontinuierlich ab. Die damit verbundenen in den vergangenen Kapiteln beschriebenen Effekte sind aus der Bauindustrie beim Einsatz von Schlacke als Bindemittel bekannt¹³⁵. Calciumsilikate aus Schlacken, sogenannte Schlackegläser bilden an ihrer Oberfläche bei zu geringer Menge an vorhandenem Calciumoxid einen Passivierungsfilm, der eine weitere Umwandlung des Kornes in eine C-S-H-Phase verhindert, dieser Film also aus einem silikatischen Netzwerk besteht. Wird der pH hoch gehalten, tritt dieser Passivierungseffekte nicht auf. Die silikatische Strukturen der Oberfläche lösen sich bei erneuter pH-Erhöhung wieder auf. Abbildung 3-21 zeigt die Modellabläufe während des Säulenversuches schematisch auf.

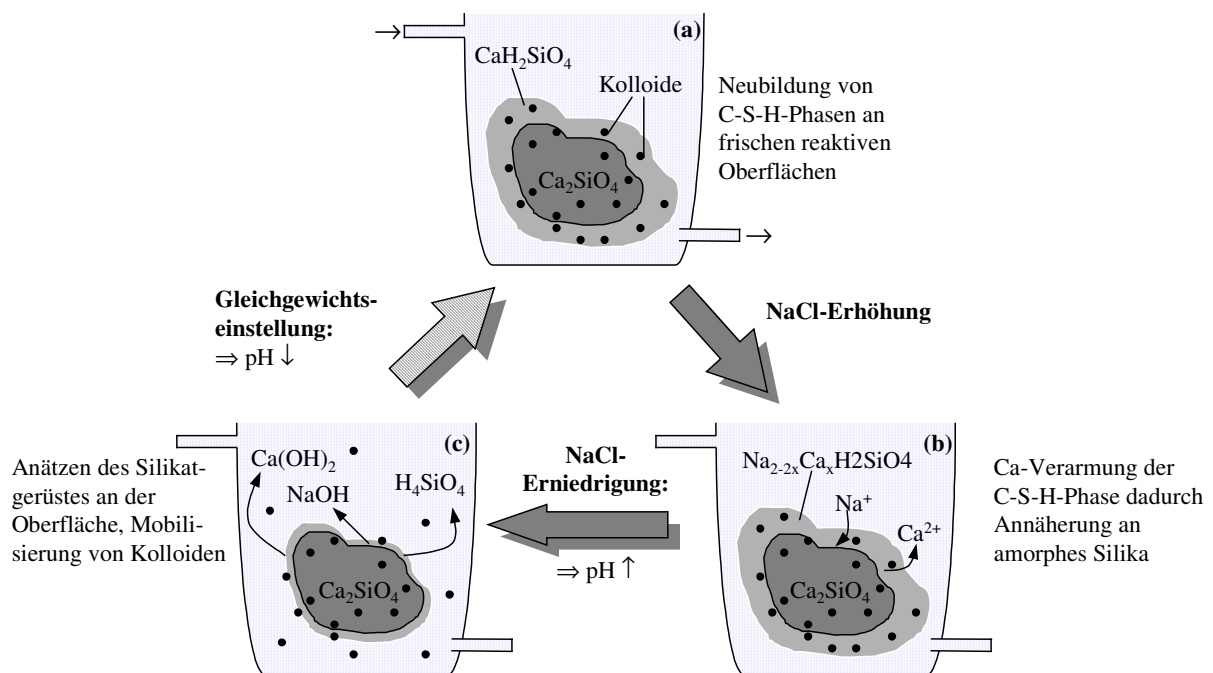
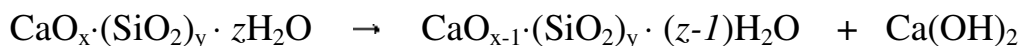
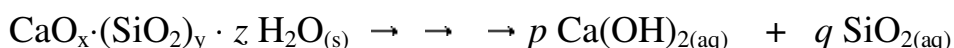


Abbildung 3-21: Modellvorschlag zu den Lösungsvorgängen in der Schlacke während eines Säulenversuches.

Beim Kontakt von Schlackegläsern mit Wasser können sich an der Oberfläche C-S-H-Phasen bilden (Abbildung 3-21, a). Durch kontinuierlichen Austausch mit dem Eluenten in der direkten Umgebung beginnt eine **inkongruente Auflösung** der Calciumsilikathydrate durch ein Auswaschen von Calciumhydroxid¹³⁶:



Insgesamt läßt sich die Auflösung der Phase (unstöchiometrisch) wie folgt schreiben:



wobei p und q auf Grund der Inkongruenz nicht definiert von x abhängen. Aus einem Verhältnis $x/y > 1$ resultiert $p/q > 1000$. Damit wird fast ausschließlich $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ausgewaschen und nur wenig $\text{SiO}_{2(aq)}$. Bei hohen Elektrolytkonzentrationen (z.B. NaCl) wird als Verdrän-

¹³⁵ TAYLOR, H.F.W.: *Cement Chemistry* London: Academic Press Limited, 1990, S. 287-288

¹³⁶ BERNER, U.R.: Evolution of Pore Water Chemistry during Degradation of Cement in a radioactive Waste Repository Environment. In: *Waste Manage.* 12 (1992), S. 201-219

gungsreaktion zusätzlich verstärkt Calcium ausgetragen, bis immer weniger Calcium in der Oberfläche vorhanden ist¹³⁷. Daraus resultiert eine passivierte calciumarme Oberflächenschicht, deren Verhalten verstärkt dem von amorphem Silika bzw. Natriumsilikat entspricht¹³⁸ (Abbildung 3-21, b). Die Charakteristik von C-S-H-Phasen ist nicht mehr gegeben. Bei einer pH-Erhöhung wird diese so neu gewonnene pH-empfindliche Silikatschicht je nach Elutionsdauer bei hohem pH-Wert ganz oder nur teilweise aufgelöst (Abbildung 3-21, c), Bedingungen, unter denen in der Schicht befindliche Kolloide bei ausreichend niedriger Elektrolytkonzentration mobilisiert werden. Darunter liegendes Calciumsilikat steht dann wieder zur Verfügung (Abbildung 3-21, a), wie in Kapitel 3.4.7 gezeigt.

In der Realität liegen die dargelegten Reaktionsschritte weniger klar getrennt vor. Die Verarmung an Calcium in der passivierten Schicht erfolgt auch, wenn kein NaCl im Eluenten vorliegt. Wie die Ergebnisse zeigen, ist das Auswaschen bei Anwesenheit hoher Elektrolytgehalte aber stärker (vgl. auch Kapitel 3.4.5). Ebenso findet zu jedem Zeitpunkt des Versuches eine Auflösung des silikatischen Netzwerkes statt. Bei höherem pH-Wert läuft diese aber erheblich schneller ab.

Bei den dargestellten Modellphasen handelt es sich um ein stark vereinfachtes System. Aluminium als weiteres Element, das ein ausgeprägtes pH-abhängiges Lösungsverhalten aufweist, wurde nicht berücksichtigt. Dessen Rolle bei der Kolloidmobilisierung bleibt unbekannt.

3.5 Abschätzung der Kolloidkonzentration

Neben den physikalisch-chemischen Randbedingungen für eine Mobilisierung von Kolloiden ist die Menge an mobilisierbaren Kolloiden von Interesse. Eine genaue Berechnung der Konzentrationen ist möglich, wenn die Zusammensetzung der Kolloide nicht variiert und bekannt ist. Aus Gründen, die in Kapitel 4.1 näher erläutert werden, ist die Konzentrationsbestimmung der Elemente im kolloidalen Feststoff schwierig. Durch den nötigen Aufschluß der Kolloide im Mikromaßstab (d.h. ca. 10 mg Trockensubstanz), kommt es zwischen Einzelmessungen zu Konzentrationsschwankungen von bis zu 100 % für verschiedene Elemente. Für eine Abschätzung zur Kolloidkonzentration ist das Ergebnis dennoch verwertbar. Zur Berechnung wurde Eisen als das Element gewählt, das praktisch ausschließlich kolloidal vorliegt. Ein zusätzlicher Fehler durch einen gelösten Elementanteil konnte so ausgeschlossen werden.

Da die Elementzusammensetzung der Kolloide im Säulenversuch variiert, wurden statistisch Proben aus einzelnen Säulenversuchen ausgewählt und mit Hilfe der Zentrifugation zweimal der Überstand über dem kolloidalen Bodensatz durch Reinstwasser ersetzt. Anschließend wurde zur Ermittlung der Trockenmasse eingedampft und wie in Kapitel 7.2.1 beschrieben aufgeschlossen. Die finale Lösung aus dem Batchversuch B6 wurde analog behandelt.

Aus den jeweils drei durchgeführten Einzelaufschlüssen für Batch- und Säulenexperimente sind zum Vergleich in Tabelle 3-12 die maximal und minimal erhaltenen Feststoffkonzentrationen an Eisen in den Kolloiden dargestellt. Weiterhin sind die daraus resultierenden mittlere

¹³⁷ SUZUKI, K.; NISHIKAWA, T.; IKENAGA, H.; ITO, S.: Effect of NaCl or NaOH on the Formation of C-S-H. In: *Cement. Concr. Res.* 16 (1986), S. 330-340

¹³⁸ BROWN, P.W.: The System Na₂O-CaO-SiO₂-H₂O. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (1990), S. 3457-3461

ren Kolloidkonzentrationen in Lösung, bzw. der kolloidal mobilisierbare Feststoffanteil der Schlacke gezeigt. Als Grundlage für die Berechnung wurde beim Batchexperiment der Eisen-gehalt des Zyklus mit der höchsten Trübung herangezogen (Zyklus 66, 759 ntu). Für den Säulenversuch wurde die Gesamtmasse an Eisen der Zyklen eins bis vier verwendet, wobei die Elutionphasen bei hohen Elektrolytkonzentrationen wegen der weitgehenden Kolloidfreiheit nicht mitgerechnet wurden.

Tabelle 3-12: Für eine Abschätzung wurde mit Hilfe der minimal und maximal erhaltenen kolloidalen Eisenanteile der kolloidale Feststoffgehalt bezogen auf Lösemittelvolumen bzw. Schlackemasse ermittelt. Als Bemessungsgrundlage galt im Batchversuch (B6) die Eisenkonzentration aus Zyklus 66, im Säulenversuch (S29) wurden die mittlere Eisenkonzentration aus den Zyklen 1 bis 4 ermittelt.

	Batchversuche B6, Zyklus 66		Säulenversuche S29, Zyklus 1-4	
	Minimaler Eisenanteil	Maximaler Eisenanteil	Minimaler Eisenanteil	Maximaler Eisenanteil
Massenanteil an Eisen im Kolloidfeststoff [mg/g]:	20	56	17	37
Lösemittelvolumen [l]:		0.35		5.01 ^a
Kolloidales Eisen [mg/l]:		15.3		0.45
≙ mittlere Kolloidkonzentration in Lösung [mg/l]:	760	270	27	12
Gesamtmasse an Schlacke [g]:		50.0		31.0
Gesamtmasse an Kolloiden im Beobachtungszeitraum [g]:	0.26	0.10	0.13	0.06
≙ Masseanteil der Kolloide an Schlacke [%]:	0.5	0.2	0.4	0.2

^a Volumen an Lösemittel bezieht sich ausschließlich auf die Elution mit Reinstwasser (siehe oben im Text)

Ein Vergleich der mittleren Kolloidkonzentrationen in Lösung zeigen, daß der Batchversuch erwartungsgemäß auf Grund des geringeren Verhältnisses von eingesetzter Schlackemasse zu Lösemittelvolumen einen erheblich höheren Wert liefert. Mit bis zu 760 mg/l wird die erhaltene mittlere Konzentration aus dem Säulenversuch von 12 bis 27 mg/l um ein vielfaches übertroffen.

Eine allgemein gültigere Aussage liefert die Betrachtung des Kolloidanteils an der Gesamtmasse der eingesetzten Schlacke. Hier liegen die Ergebnisse von Batch- und Säulenexperiment mit Werten zwischen 0.2 und 0.5 % im gleichen Größenbereich. Beim Säulenversuch zeigt sich, daß auch nach dem vierten Elutionszyklus eine Kolloidmobilisierung möglich war (vgl. Kapitel 3.4.2). Auch im Batchexperiment wurde kein Trübungsplateau erreicht, das als Hinweis für einen maximalen kolloidal mobilisierbaren Schlackeanteil gewertet werden könnte. Es kann deshalb davon ausgegangen werden, daß die maximal mögliche Kolloidkonzentration über den erhaltenen Werten liegt.

3.6 Zusammenfassung und Diskussion

Im Rahmen der durchgeführten **Säulenuntersuchungen** konnte eine Mobilisierung von Kolloiden festgestellt werden. Dabei sind die in der Schlacke befindlichen löslichen Calciumphasen in zweierlei Hinsicht für eine Kolloidmobilisierung verantwortlich. Zum einen wird die Mobilisierung bereits an der Oberfläche befindlicher Kolloide durch gelöstes und an der Oberfläche sorbiertes Calcium gegen Ende der Kolloidelution mit Wasser gehemmt. Zum anderen werden einzelne Mischphasen, die auch Calcium beinhalten, für eine Kolloidproduktion als Resultat ihrer Auflösung verantwortlich gemacht.

Im Gegensatz zu den Elementen Silizium und Aluminium, die durch die zwischenzeitliche pH-Erhöhungen in Lösung gehen und damit mit relativ konstanten Konzentrationen als gelöste Spezies ausgewaschen werden, verarmt Calcium in der Lösung im Beobachtungszeitraum. Untersuchungen mit XRD (X-Ray Diffraction, Röntgendiffraktometrie) haben gezeigt, daß die Menge an Calcit in der Matrix geringer wird. Calcit allein kann den hohen Anteil an Calcium in der Lösung auf Grund seines niedrigen Löslichkeitsproduktes bei entsprechendem pH-Wert aber nicht erklären. Als Ursache sind die im Material vorhandenen weiteren Calciumphasen anzusehen. Da die anderen identifizierten kristallinen Phasen neben Calcit keine röntgenographischen Veränderungen im Bestand aufweisen, ist eine Auflösung amorpher oder schlecht kristalliner Verbindungen wahrscheinlich. Denkbar sind bereits nachgewiesene C-S-H- bzw. C-A-S-H-Phasen der komplexen und stark variierenden Zusammensetzung $(\text{Na,Ca,K})_8(\text{Al,Si})_{12}\text{O}_{24}(\text{SO}_3,\text{CO}_2) \times 3\text{H}_2\text{O}$ ¹³⁹. Bei hohen Elektrolytkonzentrationen kann es neben dem Auswaschen von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ durch Wasser auf Grund des Überangebots an Salz aus dem Lösungsmittel zusätzlich zu einer Austauschreaktion von Calcium durch Natrium kommen. Wie die Experimente zeigen, hält dabei die Eluierbarkeit von Calcium aus den Phasen lange Zeit an. Die Konzentration nimmt, bedingt durch die immer wiederkehrende Auflösung passivierender Schichten, nur langsam ab. Beim Übergang zu niedrigen Konzentrationen wird durch die pH-Erhöhung das so entstandene silikatische Netzwerk zerstört. Kolloidale Fragmente aus den silikatischen Mischphasen, die schlechter löslich sind, können bei ausreichend niedriger Salzkonzentration ausgewaschen werden.

Bei XRD-Messungen sowie durch Sichtung wurde festgestellt, daß in der Schlacke vereinzelt auch elementares Aluminium in Form von Spänen zu finden ist, das wie die silikatischen Phasen in der Löslichkeit stark pH-abhängig ist. Ähnlich zum Calcium ist auch hier eine quantitative Bewertung der Herkunft kaum möglich.

Ein Vergleich zwischen dem kolloidalen Eisen und den Siliziumkonzentrationen bei äquidistanten Elutionsperioden zeigt ein ähnliches Verhältnis in der Gesamtkonzentration während der Elution mit Wasser (Tabelle 3-8). Eine sich auflösende silikatische Struktur, in der Eisenoxide eingeschlossen sind, ist damit auch auf Grund dieser Beobachtung zur Interpretation geeignet.

Ähnlich wie beim Säulenversuch ist auch beim **Batchversuch** eine Mobilisierung von Kolloiden die Herabsetzung der Elektrolytkonzentration ausschlaggebend. Erst bei ausreichend

¹³⁹ LAHL, U.: Schlackeaufbereitung durch Alterung und Laugung. In: *Müll Abfall* Beiheft 31 (1994), S. 86-91

niedriger Ionenstärke kommt es zu einer effektiven Freisetzung. Der Elektrolytgehalt der Lösung wird zu Beginn maßgeblich durch leicht lösliche Salze bestimmt. Mit fortschreitender Zyklenzahl werden vor allem schwerer lösliche Calciumsalze kontinuierlich eluiert. Ihre genaue Zusammensetzung bleibt unklar. Neben bedingt löslichem Calcit und Gips lassen Anteile an Silizium und Aluminium in der Lösung auf Silikat- und Aluminatspezies schließen. Diese existieren unter anderem in Form von Ettringit ($3\text{CaOAl}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$) sowie von C-S-H- und C-A-S-H-Phasen¹⁴⁰. Diese Verbindungen weisen aber eine amorphe bzw. schlecht oder mikrokristalline Struktur auf. Ihr Nachweis mittels XRD und eine damit verbundene Veränderung des Schlackediffraktogramms ist deshalb in der Regel nicht möglich. Gefundene kristalline Verbindungen wie Gehlenit, Anortit oder Plagioklase, die die genannten Elemente beinhalten, weisen keine derart starke pH-Abhängigkeit auf. Auch die Pulverdiffraktometrieuntersuchungen zeigen keine Abnahme der genannten Verbindungen im vorliegenden pH-Bereich.

Da das Calcium auf Grund seiner Ladung, Wertigkeit und Konzentration in der Lösung das ausschlaggebende Ion für die Kolloidmobilität darstellt, konnte bei S(ab) eine kritische Freisetzungskonzentration von etwa 0.6 mmol/l an Calcium bestimmt werden. Erst wenn diese Konzentration unterschritten wird, ist eine Kolloidmobilisierung möglich. Durch die Anwesenheit entsprechend schwer löslicher Calciumsalze ist ein Absenken auf diesen Wert erst nach extrem intensivem und langem Auslaugen der Matrix erreichbar. Eine erste Mobilisierung konnte erst nach 20 Elutionszyklen erreicht werden.

Ein Vergleich von S(Lys) und S(ab) zeigt, daß die stark gealterte Schlacke S(Lys) ein deutlich anderes Verhalten aufweist als S(ab). Eine nachweisbare Kolloidmobilisierung war trotz niedrigerer Leitfähigkeit nicht möglich. Kolloidal eluierbare Bestandteile wurden hier entweder bereits während der Lagerung ausgewaschen, oder durch Umwandlung in stabilere, nicht eluierbare Phasen überführt. Zum besseren Verständnis wären hier Langzeituntersuchungen von Schlacken in Lysimetern nötig, um eventuelle Veränderungen des Phasenbestandes der Matrix sowie die Elementzusammensetzung des Eluates bestimmen zu können.

Ein **Vergleich** der zwei unterschiedlichen experimentellen Ansätze zeigt, daß die Masse an eluierbaren Kolloiden bezogen auf die Gesamtmasse an Schlacke in einer ersten Beurteilung sehr ähnliche Werte aufweist. Im Beobachtungszeitraum wurden hier in beiden Fällen bis zu 0.5 % der Schlackematrix kolloidal mobilisiert.

Ein wesentlicher Unterschied findet sich in der zeitweisen Elution mit NaCl im Säulenversuch und der damit verbundenen Veränderung des pH-Wertes. Da diese zyklischen Prozesse im Batchversuch nicht auftreten, sind die daraus resultierenden Effekte einer Kolloidproduktion unwahrscheinlich. Sollten hier dennoch Kolloide nachgebildet werden, so kann dies auf Grund des experimentellen Ablaufs nicht festgestellt werden, da keine Unterscheidung getroffen werden kann, ob eine Erhöhung der Trübung und damit der Kolloidkonzentration auf eine Auflösung der Zementphase, oder auf eine Erniedrigung der Leitfähigkeit zurückzuführen ist. Der im Vergleich zu den Batchexperimenten erhöhte experimentelle Aufwand für die Säulenexperimente wird durch die zusätzlichen Ergebnisse gerechtfertigt.

¹⁴⁰ REICHELT, J.: Mineralogische Aspekte bautechnischer und umweltrelevanter Eigenschaften von Müllverbrennungsschlacken. Dissertation. Institut für Straßen und Eisenbahnwesen der Universität Karlsruhe, 1996

4 Zusammensetzung und Morphologie der Kolloide

Für die Beurteilung möglicher Konsequenzen der Kolloidmobilisierung aus Schlacke bei der Wiederverwertung als Recyclingbaustoff ist vor allem deren Schwermetallbeladung von Bedeutung. Deshalb war ein wesentlicher Aspekt die Untersuchung der Kolloidmobilisierung im Hinblick auf den Schwermetalltransport. Es sollte beurteilt werden, ob die strengen Richtlinien für die Einteilung in die Deponieklassen I und II sowie für die Wiederverwertung entsprechend des Merkblattes der LAGA auch auf längerfristige Sicht durch einen kolloidalen Transport überschritten werden.

Zu diesem Zweck wurde die Schwermetallbeladung der aus den zwei bereits beschriebenen experimentellen Methoden erhaltenen Kolloiden bewertet. Da vor allem die Schwermetalle Blei, Chrom, Kupfer und Zink teilweise stark angereichert in Schlacke vorkommen, wurden besonders diese Elemente und ihr Anteil an der Kolloidverteilung eingehend untersucht. Des Weiteren kann eine exakte Bestimmung der Hauptelemente und der Phaseninformationen Auskunft über die Herkunft der Teilchen liefern, und so bereits erhaltene Ergebnisse durch weitere Resultate stützen.

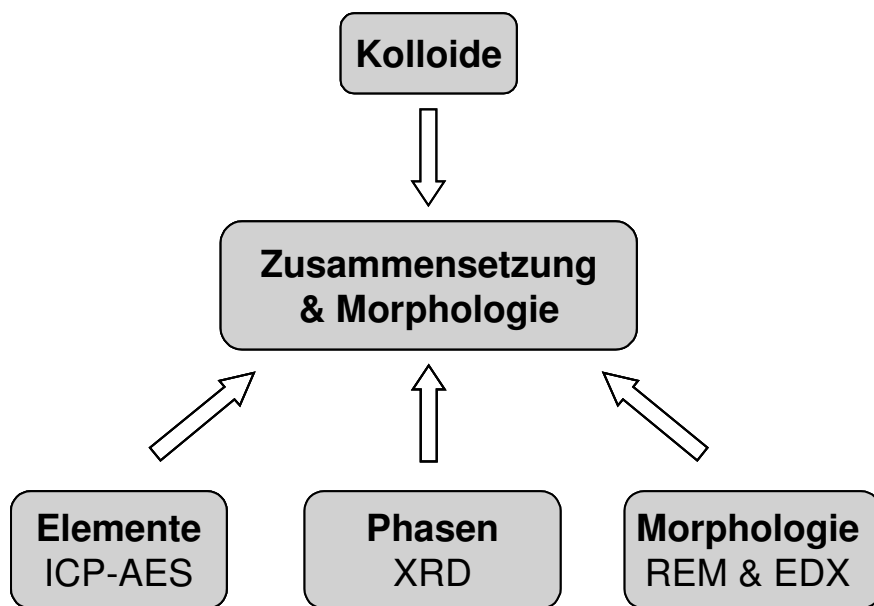


Abbildung 4-1: Untersuchte Parameter zu Zusammensetzung und Morphologie der Kolloide.

Zur Beurteilung der mikroskopischen Zusammensetzung stand ein Rasterelektronenmikroskop (REM) zur Verfügung. Neben der Morphologie der Kolloide konnten mit Hilfe einer Mikrosondenanalyse (EDX, Energy Dispersive X-Ray) einzelne Spots einer getrockneten Kolloidprobe hinsichtlich der Elemente charakterisiert werden¹⁴¹. Vor allem bei Realproben kann die Elementzusammensetzung einzelner Kolloide variieren. Dies gilt besonders dann, wenn es sich um amorphe Teilchen handelt, die keine definierten Strukturen aufweisen.

¹⁴¹ Die Untersuchungen am REM wurden gemeinsam mit Herrn HABICHT, Institut für Technische Chemie, Abteilung Chemisch-physikalische Verfahren, bzw. mit Herrn Dr. Beuchle, Institut für Technische Chemie, Abteilung Wasser- und Geotechnologie, FORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE, durchgeführt..

4.1 Elementzusammensetzung der Kolloide

4.1.1 Allgemeines

Die Bestimmung der kolloidalen Elementzusammensetzung erweist sich bei den **Batchexperimenten** als vergleichsweise einfach. Durch die ständige Erneuerung des Lösungsmittels werden die gelösten Bestandteile zu größtenteils aus dem System entfernt. Besonders gegen Ende des Experimentes erhält man eine große Differenz zwischen den Elementkonzentrationen von gelöstem und dispersem System. Dieser Unterschied entspricht dem kolloidalen Anteil der Probe. Ist dieser groß im Vergleich zu den gelösten Bestandteilen, so erhält man gut reproduzierbare Werte.

Die Charakterisierung der elementaren Kolloidzusammensetzung im **Säulenversuch** stellte sich als schwieriger heraus. Anders als beim Batchexperiment sind vor allem bei den Hauptelementen Aluminium und Silizium die Anteile an gelösten Spezies bedeutend höher als kolloidal vorliegende Bestandteile. Die Differenz zwischen in dispersem und gelöster Probe existierenden Elementen liegt in der Größenordnung der Standardabweichung der durchgeführten ICP-AES-Messungen (Kapitel 3.4.2). Auch kommt es schnell zu Verfälschungen, da besonders die Hauptelemente Silizium, Aluminium und Calcium ubiquitär zu finden sind. Wenn keine Vorkehrungen getroffen werden (z.B. Arbeiten im Reinraum), sind erhaltene Messungen deshalb sehr ungenau.

Aus diesem Grund war es für eine genauere Bestimmung der Kolloidzusammensetzung in diesen Konzentrationen nötig, die Proben einer Elutionsperiode zu einer Gesamtprobe zu vereinen und den kolloidalen Anteil vom gelösten Anteil zu trennen. Durch Einengen mit Hilfe von Zentrifugation ist es möglich, die Konzentration des kolloidalen Anteiles zu erhöhen und dadurch den relativen Fehler von eventuellen gelösten Verunreinigungen zu verringern. Gleichzeitig kann durch Verwerfen des Überstandes und anschließendem Ersatz mit entionisiertem Wasser ein Großteil der gelösten Bestandteile abgetrennt werden. Eine erneute Zentrifugation erlaubt einen geringen Teil des Überstandes mit nun wenig gelösten Spezies abzunehmen und als Blindwert zu verwenden. Die restlichen Kolloide können durch Ultraschallbehandlung wieder redispergiert und einer Elementanalyse mittels ICP-AES zugeführt werden. Die Kolloidkonzentration selbst wurde bei dieser Methode etwa um das 15-fache erhöht.

Während der Batch- bzw. Säulenversuche wurden einige wesentliche Elemente gemessen. Es handelte sich dabei um Al, Ca, Cr, Cu, Fe, Na, Pb, S, Si und Zn. Nach dem letzten Elutionszyklus wurden die Kolloidpartikel zusätzlich auf die Elemente B, Ba, Cd, K, Li, Mn, Ni, P, Sn, Sr, Ti hin untersucht. Zur Beurteilung der dabei gemessenen Konzentrationen eignet sich der Bezug zum Feststoff (z.B. mg/kg) am besten. Zu diesem Zweck ist eine Isolierung der Kolloide aus der Lösung sowie deren Totalaufschluß nötig. Da aus den Untersuchungen nur Kolloidmengen im Milligrammbereich erhalten wurden, mußte hier ein Mikroansatz für den Aufschluß gewählt werden. Die erhaltenen Ergebnisse aus dem Aufschluß brachten Standardabweichungen von bis zu 90 % für einzelne Elemente mit sich und konnten deshalb für eine sinnvolle Betrachtung nicht herangezogen werden.

Daher wurde ein Ansatz verfolgt, bei dem die mittels ICP-AES in Dispersion untersuchten Elemente auf ein Referenzelement bezogen wurden. Als Referenzelemente wurden je nach Fragestellung Silizium oder Eisen gewählt. Diese Methode erleichtert den Vergleich der Zusammensetzung einzelner Systeme. Da die kolloidal vorliegenden Elemente in der Dispersion ermittelt wurden, war ein Aufschluß im Mikromaßstab entbehrlich. Die Standardabweichungen von Vergleichsmessungen lagen in der Regel unter 5 %. Alternativ wurden die untersuchten Elemente auf 100 % normiert.

4.1.2 Ergebnisse und Diskussion

Ein Vergleich der Elementzusammensetzungen von Kolloiden aus Batch- und Säulenexperimenten ist in Tabelle 4-1 zu finden. Die Verhältnisse von kolloidalem Aluminium und Calcium zu kolloidalem Silizium (Si) wurden bei den **Batchversuchen** durch Auftragung der entsprechenden Konzentrationen gegeneinander Abbildung 4-2 ermittelt. Es konnte eine gute Linearität vor allem gegen Ende der Zyklen festgestellt werden. Die Zusammensetzung der Elemente ist in allen Versuchen nahezu gleich (Tabelle 4-1). Ebenso ist das Verhältnis zwischen den untersuchten Schwermetallen ab einer nennenswerten Kolloidfreisetzung konstant (Abbildung 4-3). Eine solche Konstanz ist dann gegeben, wenn die Kolloide entweder aus einer Phase bestehen, oder wenn zu jedem Zeitpunkt unterschiedliche kolloidale Phasen zu gleichbleibenden Anteilen eluiert werden.

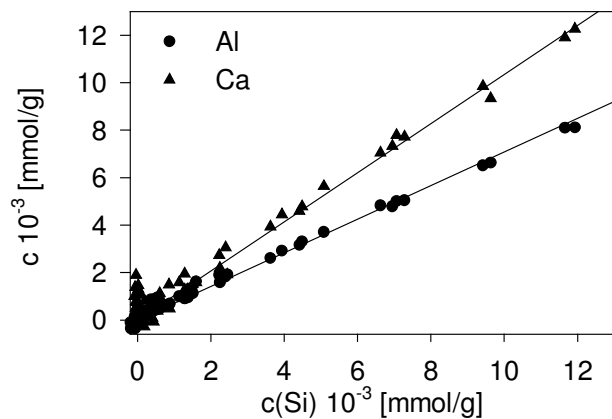


Abbildung 4-2: Konzentrationsverlauf Al und Ca in Abhängigkeit von der Siliziumkonzentration bei Versuch ZV6. Die Grafik zeigt ein lineares Verhältnis. Die Konzentrationen sind auf mmol pro Gramm Schlacke bezogen.

Tabelle 4-1: Molares Verhältnis von Metall zu Silizium der kolloidal vorliegenden Elemente bei Batch- und Säulenexperiment. Die Batchexperimente sind sich in ihrer Zusammensetzung sehr ähnlich. Vor allem die Hauptelemente stimmen bei beiden Versuchen gut überein. Beim Säulenversuch wurde die Kolloidzusammensetzung zu unterschiedlichen Zeitpunkten untersucht. Hierzu wurde die Säule für 24 h mit Wasser eluiert. Die restliche Zeit wurde mit 0.5 M NaCl ausgewaschen.

Metall (Me)	Batchversuche			Säulenversuch S115					
	ZV4	ZV6	ZV8	5 Tage	19 Tage	21 Tage	35 Tage	37 Tage	51 Tage
Ca/Si	1.05	1.04	1.23	0.78	0.62	0.58	0.61	0.58	0.48
Si/Si	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Al/Si	0.74	0.71	0.70	0.60	0.51	0.48	0.53	0.53	0.52
Mg/Si	0.25	0.23	0.24	0.22	0.16	0.16	0.16	0.16	0.13
Fe/Si	0.23	0.18	0.21	0.19	0.16	0.15	0.16	0.16	0.18
Zn/Si	0.071	0.064	0.065	0.061	0.051	0.050	0.052	0.049	0.047
Ti/Si	0.042	0.041	0.045	0.060	0.041	0.039	0.052	0.049	0.042
Cu/Si	0.019	0.016	0.019	0.018	0.017	0.017	0.018	0.018	0.017
Pb/Si	0.010	0.009	0.009	0.015	0.015	0.016	0.017	0.016	0.016
Cr/Si	0.006	0.005	0.006	0.006	0.005	0.004	0.005	0.004	0.004

Die Konzentrationsverhältnisse der Matrixelemente aus dem **Säulenversuch** wurden wie oben beschrieben aus Einzelmessungen für je eine Elutionsperiode ermittelt. Nachteil dieser Methode der Aufkonzentrierung ist der deutlich höhere Probenverbrauch. Für jede Elutionsperiode konnte nur ein Wert ermittelt werden. Die kolloidale Konzentrationserhöhung und die Erniedrigung von gelösten Spezies im Vergleich zu einer einfachen Differenzbildung der einzelnen Proben zwischen dispers (nicht zentrifugiert) und gelöst (zentrifugiert) machen die Methode aber erheblich reproduzierbarer.

Anders als beim Batchexperiment wurden Veränderungen im Elementverhältnis zwischen den einzelnen Metallen und Silizium mit zunehmender Zahl der Elutionszyklen und damit der Zeit festgestellt (vgl. Tabelle 4-1). Auch der Unterschied der Hauptelementzusammensetzung verglichen mit den Batchversuchen ist beträchtlich. Sowohl Calcium als auch Aluminium haben bereits nach 5 Tagen einen geringeren Anteil an der Zusammensetzung der Schlackekolloide. Für Aluminium läßt sich dies auf die zyklisch ansteigenden pH-Werte während einer Elutionsperiode beim Säulenversuch zurückführen, die eine teilweise Auflösung der kolloidalen Aluminiumspezies durch Bildung eines Tetrahydroxokomplexes bewirken. In der anschließenden Zentrifugation bleibt diese Komponente im Überstand und wird den löslichen Bestandteilen zugeordnet. Da eine derartige pH-Erhöhung im Batchversuch nicht auftritt, ist der verbleibende Aluminiumanteil in den Kolloiden höher. Bereits ab der 3. Messung (bei 21 Tagen) bleibt das Verhältnis Al/Si jedoch konstant. Das Ca/Si-Verhältnis jedoch weiter ab, auf Grund der Verarmung der Calciumphasen in der Schlacke.

Eisen mit dem größten Kolloidanteil unter den Schwermetallen zeigt im Vergleich mit Silizium kein signifikantes Muster. Der Anteil der übrigen Schwermetalle ist zu niedrig, um eindeutige Tendenzen festlegen zu können. Setzt man die Schwermetalle mit Calcium oder Aluminium ins Verhältnis, werden ebenfalls keine konstanten Werte erhalten. Erst ein Vergleich der Schwermetalle untereinander zeigt eine Konstanz, wie sie bei den Batchversuchen für alle Elemente auftrat. Da der Unterschied der Schwermetallkonzentrationen für die untersuchten Elemente Cu, Fe, Zn, Pb und Cr zwischen gelöster und disperser Phase auch bei den Säulenversuchen sehr groß war, konnte hier durch einfache Differenzbildung der Proben die kolloidale Konzentration ermittelt werden. Dadurch konnten anders als bei den Hauptelementen Ca, Si und Al die Verhältnisse zueinander bestimmt und mögliche Tendenzen sichtbar gemacht werden. In Abbildung 4-3 ist exemplarisch ein Ausschnitt der Schwermetallmobilisierung aus Säulenversuch S29 dargestellt. Neben den kolloidalen Schwermetallkonzentrationen ist auch das Verhältnis der Schwermetalle zu Eisen gezeigt. Mit Ausnahme von Blei sind auch die Verhältnisse $[Me]/[Fe]$ mit denen aus den Batchexperimenten vergleichbar. Dies belegt, daß es sich bei den eluierten Kolloiden um dieselben Bestandteile in der Matrix handelt.

Neben der kontinuierlichen Untersuchung der oben dargestellten Elemente wurde die finale Lösung des Batchexperimentes und eine Probe aus dem Säulenversuch auf die Gesamtzusammensetzung hin überprüft und in Stoffmengenanteile umgerechnet. Aus Tabelle 4-2 ist ersichtlich, daß es sich bei den Hauptelementen im **Batchversuch** in erster Linie um Verbindungen der Elemente Calcium, Silizium und Aluminium handelt, die vor allem oxidisch vorliegen¹⁴⁰. Diese drei Elemente repräsentieren etwa 80 % der experimentell ermittelten Elemente (Sauerstoff wird hier nicht berücksichtigt). Es werden ebenfalls hohe Anteile an

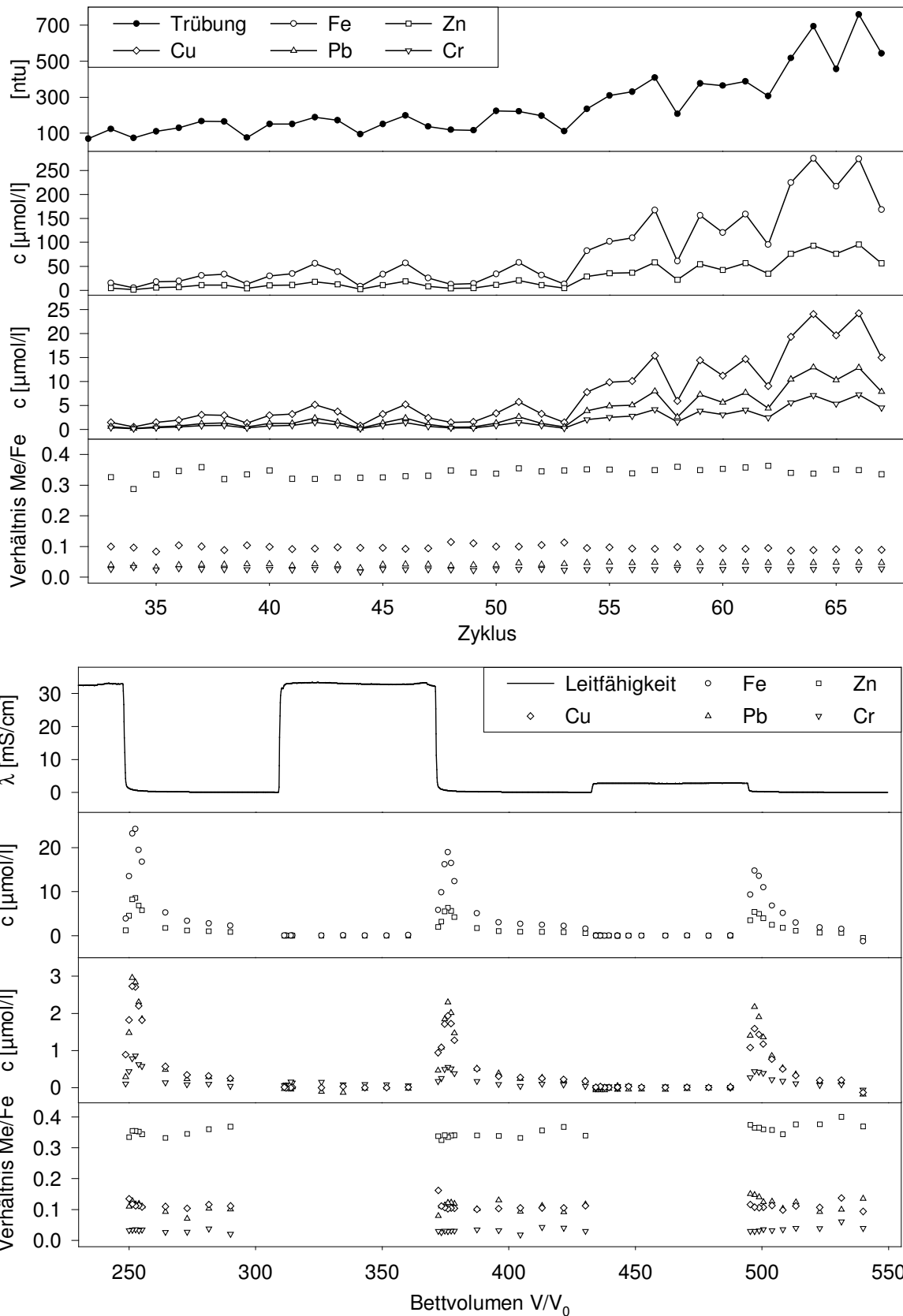


Abbildung 4-3: Verlauf der kolloidalen Schwermetallkonzentrationen bei Batch- (ZV6, oben) und Säulenversuch (S29, unten). Ihr Verhältnis zu Eisen verändert sich nicht während einer Elutionsperiode, und auch nicht zwischen den Zyklen. Eine unterschiedliche Anhebung des Elektrolytgehaltes in den Säulenversuchen spielt dabei keine Rolle. Ein Vergleich zwischen Säulen- und Batchexperiment weist mit Ausnahme von Blei sichtbare Unterschiede bei den gezeigten Verhältnissen auf.

Magnesium und Eisen erhalten. Zink und Phosphor weisen noch Anteile größer einem Mol-% auf, die restlichen Elemente liegen darunter. Andere umweltrelevante Elemente wie Cadmium und Nickel lagen in allen Fällen unterhalb der Nachweisgrenze.

Von den Schwermetallen besitzt Eisen den höchsten Konzentrationsgehalt in der Lösung, gefolgt von Zink. Ähnliche Konzentrationen besitzen Pb und Cu. Den niedrigsten Anteil weist Chrom auf. Die Verhältnisse bleiben innerhalb der Elutionsperioden konstant.

Tabelle 4-2: Prozentuale Molmengenanteile der Elemente an der Gesamtstoffmenge aller nachgewiesenen Elemente der finalen Lösung von ZV4 sowie der im Säulenversuch nach fünf und nach 51 Tagen Elution erhaltenen Dispersion.

Mol-%											
Element	ZV4	S115		Element	ZV4	S115		Element	ZV4	S115	
		5 Tage	51 Tage			5 Tage	51 Tage			5 Tage	51 Tage
Ca	29.8	26.0	19.3	Zn	2.0	2.0	1.9	Pb	0.3	0.5	0.6
Si	28.9	33.5	40.2	P	1.1	1.2	1.5	Ba	0.3	0.1	0.1
Al	21.4	20.0	20.9	Ti	1.0	2.0	1.7	Mn	0.2	0.1	0.2
Mg	7.1	7.2	5.3	S	0.6	0.1	0.0	Cr	0.2	0.2	0.2
Fe	6.4	6.3	7.4	Cu	0.5	0.6	0.7	Sn	0.1	0.0	0.0
gesamt									100.0	100.0	100.0

Im **Säulenversuch** wurde an 2 Proben (nach 5 und nach 51 Tagen Elution) die Gesamtzusammensetzung ermittelt. Wesentliche Unterschiede ergeben sich vor allem für die Hauptelemente Silizium und Calcium. Silizium nimmt auf Kosten des Calciums einen zunehmend höheren Anteil ein. Magnesium verhält sich ähnlich wie Calcium. Die immer wiederkehrende Behandlung mit NaCl-Lösung verursacht eine teilweise Verdrängung des Calciums durch Natrium aus Silikatphasen. Außerdem nimmt der Anteil an kolloidalem Calcit an der Gesamtkonzentration ab.

Schwermetalle wie Cu, Pb und Zn sind in beiden Experimenten in nennenswerten Mengen vorhanden. Durch die sukzessive Aufkonzentrierung des kolloidalen Materials werden im Batchversuch die entsprechend höheren Konzentrationen erreicht. Die Konzentrationen im Peakmaximum des Säulenversuchs sind relativ gering, da hier keinerlei Aufkonzentrierungen durch die konstante Flußgeschwindigkeit entstehen. Dennoch übersteigt der Gehalt der Elemente in der Dispersion vor allem im Batchversuch die Grenzwerte der LAGA (Tabelle 4-3).

Tabelle 4-3: Maximal gemessene Konzentrationsgehalte an Schwermetallen der in Abbildung 4-3 gezeigten Verläufe: Batch: Zyklus 66, ZV6, Säule 29. Zum Vergleich, die für die Verwendung der Schlacke als Sekundärrohstoff von der LAGA einzuhaltenen Grenzwerte für Schwermetalle.

Element	c [mg/l]		Grenzwerte LAGA
	ZV6, Zyklus 66	S 29,	
Fe	15	1.4	-
Zn	6.1	0.5	0.3
Cu	1.5	0.2	0.4
Pb	2.7	0.6	0.05
Cr	0.4	0.1	0.2

4.2 Phasenbestand der Kolloide

Um weitere Aufschlüsse über die Vorgänge in der Schlacke zu erhalten, bzw. um den Ursprung der Kolloide auf die entsprechende Phase der Schlacke zurückführen zu können, wurden Untersuchungen mittels Röntgendiffraktometrie an den Kolloiden durchgeführt. Zu diesem Zweck wurden die Kolloide abzentrifugiert, der Überstand fast vollständig abgenommen und die Reste getrocknet. So sollte verhindert werden, daß noch lösliche Bestandteile vorhanden sind, die kristallin ausfallen und das Ergebnis verfälschen. Auf Grund der geringen Menge wurden die Proben auf einem Si-Einkristall als Ethanol-Suspension aufgebracht. Abbildung 4-4 zeigt das Diffraktogramm von Kolloidproben aus Säulenversuch und Batchversuch. Im Gegensatz zur Standardmethode der Pulverdiffraktometrie wurde nicht mit der $\text{CuK}\alpha$ -Linie gearbeitet, sondern eine Mo-Kathode verwendet, um die Überdeckung der Reflexe durch eine Fluoreszenzstrahlung aus den vorhandenen Eisenverbindungen zu reduzieren.

In beiden Fällen konnte Calcit als Phase eindeutig detektiert werden. Es ist aber unklar, ob es sich dabei um ein Artefakt handelt. Es kann entweder aus der Schlacke kolloidal in Lösung gehen, oder sich durch externes Kohlendioxid und gelöstes Calcium kolloidales Calcit bilden. Quantitative Messungen des anorganischen Kohlenstoffs der Probe aus dem Batchversuch haben ergeben, daß etwa 1 % an anorganischem Kohlenstoff vorhanden ist. Das entspräche einem maximalen Anteil von 9 % Calcit am gesamten kolloidalen Feststoffgehalt.

Beim Säulenversuch wurde zudem Halit (NaCl) als Produkt der Ausfällung während des Einengens der Probe gefunden. Wegen der Leichtlöslichkeit handelt es sich hierbei eindeutig um ein Artefakt aus dem Lösungsmittel.

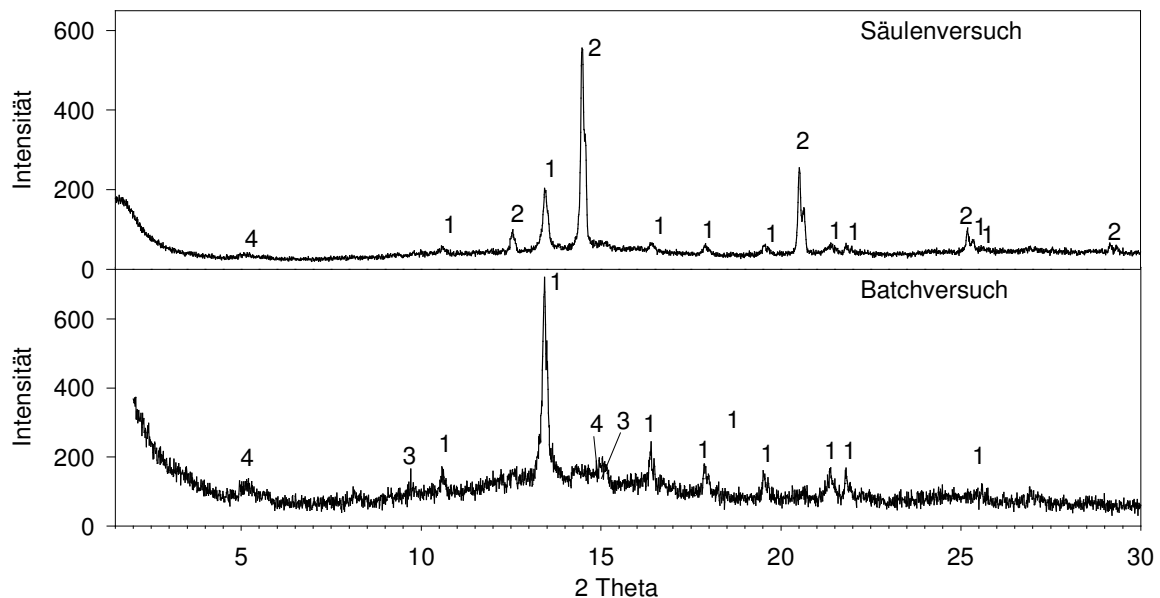


Abbildung 4-4: Vergleich der Phasenzusammensetzung der eingetrockneten Kolloidproben aus Säulenversuch und Batchversuch. 1: Calcit, 2: Halit, 3: Goethit, 4: konnte nicht zugeordnet werden.

Im Batchversuch können 2 Reflexe dem Goethit ($\alpha\text{-FeOOH}$) zugeordnet werden. Die identifizierten Anteile an Eisen in der Elementzusammensetzung sprechen ebenfalls für ein Vorliegen einer Eisenoxidphase.

Beide Proben zeigen einen Peak bei $2\theta = 5.25^\circ$, $d = 8.070 \text{ \AA}$. Möglicherweise handelt es sich hier um die gleiche Phase. Der große Gitterabstand ist typisch für Zeolithe oder Gele, in denen Wasser eingelagert ist. Das Fehlen von weiteren Reflexen sowie der langgezogene Bauch der Diffraktogramme weisen auf einen Bestand von entweder schlechtkristallinen bis amorphen Phasen hin, in denen keine Fernordnung auftritt. Falls kristallisiertes Material vorhanden ist, liegt sein Anteil unterhalb der Nachweisgrenze, die je nach Phase etwa zwischen 1 und 5 % des Feststoffanteils liegen.

4.3 Morphologie und orts aufgelöste Elementzusammensetzung

4.3.1 Methodik

Im REM wurden die Kolloide als Filtrerrückstand auf einem goldbeschichteten Polycarbonatfilter mit einer nominellen Porengröße von 80 nm untersucht. Mit Hilfe von EDX können nur sehr große Kolloide oder größere Kolloidaggregate analysiert werden. Eine Untersuchung von kleinen, getrennt vorliegenden Kolloiden ($< 1 \mu\text{m}$), stellt sich deshalb als schwierig heraus. Bei dieser Größe wird systembedingt durch die Eindringtiefe des Elektronenstrahls überwiegend der Untergrund erfaßt. Ebenso können die Elemente Kohlenstoff und Sauerstoff nicht quantifiziert werden, da deren Untergrundsignale auf Grund des verwendeten Filtermaterials viel höher als die Werte aus der Probe sind.

4.3.2 Ergebnisse und Diskussion

Aufnahmen von Kolloiden aus **Batchexperimenten** sind in Abbildung 4-5 beispielhaft dargestellt. Bei den Batchversuchen finden sich Kolloide mit stark anisometrischen Formen mit unterschiedlicher Morphologie. Neben ansatzweise sphärischen Partikeln wurden auch Plättchen und Stäbchen gefunden. Die Kanten der Teilchen wirken teilweise ausgefranst.

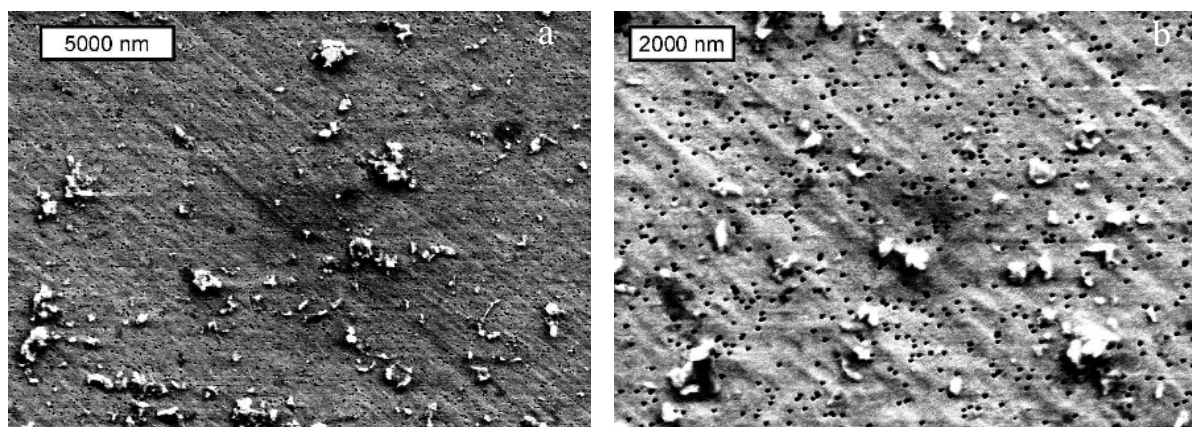


Abbildung 4-5: REM-Aufnahmen von Kolloiden aus Batchversuchen. Die Bilder zeigen willkürliche Formen von Teilchen. Die sichtbaren schwarzen Punkte sind die Löcher des mit goldbeschichteten Polycarbonatfilters.

Ähnliche Formen konnten auch bei den **Säulenversuchen** gefunden werden (Abbildung 4-6,c). Gleichzeitig wurden auch schwarze schattige Felder auf dem Filter beobachtet. Zusammensetzung und Herkunft konnten nicht durch EDX-Messungen geklärt werden. Möglicherweise handelt es sich hierbei um Kolloide mit sehr geringer Ausdehnung, die auch mit der zur Verfügung stehenden Feldemissionskathode nicht aufgelöst werden können.

Neben den klaren Strukturen konnten auch diffusere Formen beobachtet werden (Abbildung 4-6,d), die bei den Batchversuchen nicht gefunden wurden. Diese diffusen Partikelgrenzen sind typisch für Gele¹⁴². Derartige Strukturen traten aber sehr selten auf. Typisch waren vielmehr Formen wie sie in Abbildung 4-6,c gezeigt sind.

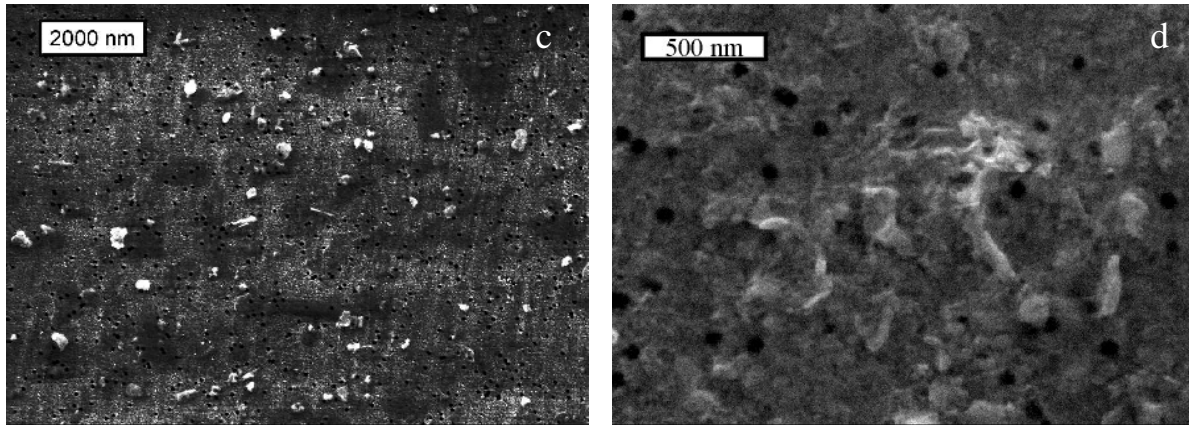


Abbildung 4-6: Morphologie der kolloidalen Teilchen aus Säulenversuchen. Die meisten Partikel weisen klare Phasengrenzen auf (c). Diffuse, gelartige Strukturen waren die Ausnahme (d).

Ergebnisse aus den EDX-Messungen sowie die dazugehörigen REM-Aufnahmen sind in Tabelle 4-4 bzw. Abbildung 4-7 und Abbildung 4-10 dargestellt. Im **Batchexperiment** wurden Aggregate von Kolloiden auf ihre Elementzusammensetzung hin untersucht. Es zeigt sich, daß die makroskopisch homogene Zusammensetzung im mikroskopischen Maßstab stark schwankt. Die Hauptelemente Aluminium und Calcium weisen z.T. trotz einer Mittelung über mehrere Partikel zum Teil große Unterschiede auf. Stark erhöhte Werte an Calcium könnten von kolloidalem Calcit stammen.

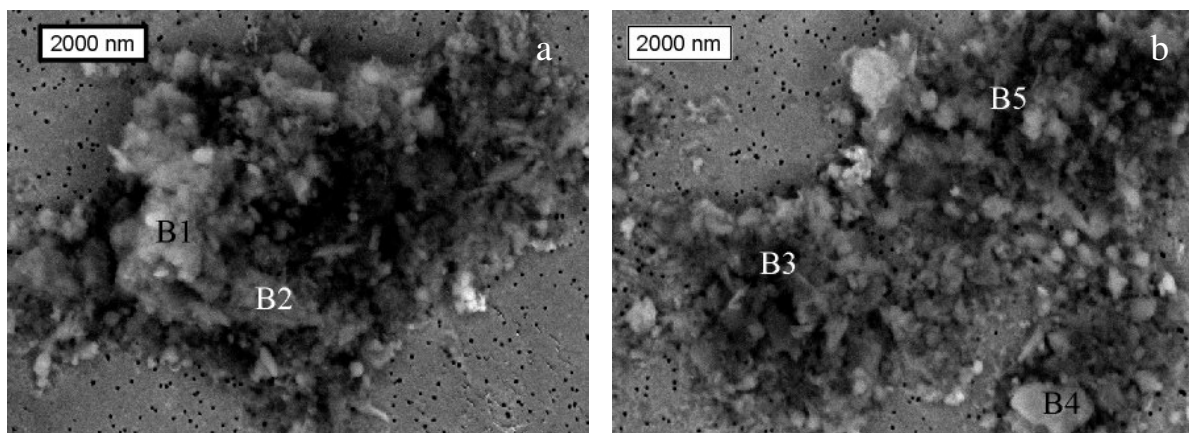


Abbildung 4-7: REM-Aufnahmen von Kolloiden aus Batchversuchen und deren Agglomerate. Es wurden an unterschiedlichen Punkten EDX-Messungen durchgeführt. Die schwarzen Punkte ähnlicher Größe sind die Löcher des mit Gold gecoateten Polycarbonatfilters (nomineller Durchmesser 80 nm).

In der Literatur finden sich REM-Untersuchungen, von gealterten Schlacken, die auf eine Neubildung von C-S-H-Phasen hindeuten. Das Ca/Si-Verhältnis lag hier zwischen 0.8 und 1.5

¹⁴² JOVANOVIĆ, I.: Langzeitverhalten von Schmelzgranulataus dem Siemens Schmelz-Brenn-Verfahren in aquatischen Systemen. In: FORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE: Wissenschaftliche Berichte. FZKA 6007. Karlsruhe, 1997.

vergleichbar zu den hier erhaltenen Werten. Weiterhin wurde bereits festgestellt, daß diese Phasen auch Schwermetalle enthalten können¹⁴².

Auch Aluminium variiert nennenswert. Die größten Unterschiede finden sich bei Eisen. Bei einem [Fe]/[Si]-Verhältnis von 11.85 (Punkt 8) könnte es sich um ein Eisenoxid innerhalb des Agglomerates handeln. Punktuell erhöhte Konzentrationen an Cr und Ti treten ebenfalls vereinzelt auf. Die übrigen Elementkonzentrationen liegen unterhalb der Nachweisgrenze.

Beim **Säulenversuch** sind noch größere Unterschiede zu erkennen. Die Kolloide wurden im wesentlichen isoliert auf der Probe erhalten, und liefern deshalb keine Mittelwerte über mehrere Kolloide wie beim Batchexperiment. Die Verhältnisse von Aluminium und Calcium zu Silizium als typische Hauptelemente zeigen deshalb ausgeprägtere Schwankungen als bei den bisher gezeigten Resultaten. Bezüglich Eisen konnten bei den Punktanalysen keine Ausreißer beobachtet werden. Die Schwankungsbreite ist hier vergleichsweise gering. Tendenziell bestätigen die Aluminium- und Calciumanteile, daß sie bei den Säulenversuchen niedrigere Werte aufweisen als bei den Batchexperimenten.

Tabelle 4-4: EDX-Untersuchung von Aufnahmen im Rasterelektronenmikroskop. Für ein genügend großes Signal wurden vor allem Aggregate und größere Kolloide punktuell auf ihre Elementzusammensetzung hin untersucht. Zur besseren Vergleichbarkeit wurde die prozentuale Molzusammensetzung in Verhältnisse zu Si als makroskopisch dominierendes Element umgewandelt.

	Na/Si	Mg/Si	Al/Si	Si/Si	Ca/Si	Fe/Si	Ni/Si	Zn/Si	Ti/Si	Cr/Si
Batchexperiment, Abbildung 4-7										
B1	0.08	0.21	0.79	1	0.89	0.23	--	--	--	--
B2	0.07	0.26	0.65	1	0.98	0.17	--	--	0.04	--
B3	0.13	0.31	0.79	1	1.14	0.68	--	--	--	0.28
B4	0.31	0.23	1.05	1	0.98	11.85	--	--	--	--
B5	0.13	0.15	0.60	1	1.67	0.57	--	--	--	--
Säulenversuche, Abbildung 4-10										
S1	0.13	0.35	0.36	1	0.08	0.11	--	--	--	--
S2	0.36	0.39	0.60	1	0.35	0.29	--	--	--	--
S3	0.16	0.17	0.67	1	0.67	0.05	--	--	--	--
S4	0.05	0.03	0.06	1	0.04	0.03	--	--	--	--
S5	0.88	0.36	1.21	1	0.43	0.25	--	--	--	--
S6	0.25	0.81	0.69	1	0.25	0.11	--	--	--	--
S7	0.19	0.21	0.59	1	0.67	0.04	--	--	--	--
S8	0.49	0.47	0.71	1	1.27	0.28	--	--	--	--
S9	--	0.19	0.58	1	2.25	0.23	--	0.11	1.76	--
S10	--	0.27	0.51	1	0.43	0.16	--	0.11	--	--
S11	--	0.12	0.61	1	0.72	0.16	0.17	0.09	--	--
S12	0.12	0.17	0.49	1	0.74	0.18	--	--	--	--

Auch wenn die Anzahl der Untersuchungen nicht ausreicht, um eine statistische Beschreibung der Zusammensetzung zu gewährleisten, so läßt sich dennoch feststellen, daß sowohl bei Batch- als auch bei Säulenversuchen die mikroskopische Zusammensetzung der Partikel z.T. drastischen Schwankungen ausgesetzt ist. Eine Interpretation der Herkunft der Partikel sowie der Auflösung einer potentiellen Phase oder Bindung, die eine wiederholte Freisetzung der Kolloide ermöglichen können, wird durch die Vielfalt der Elemente und ihrer stark variieren-

den Zusammensetzung erschwert. Es handelt sich offensichtlich um verschiedene Mischphasen, die in ihrer Zusammensetzung stark variieren, bei mikroskopischer Betrachtung aber ähnliche Eigenschaften hinsichtlich der Kolloidmobilisierung aufweisen. Dies erklärt die relativ einheitliche makroskopische Zusammensetzung der Elemente aus der ICP-AES-Analyse.

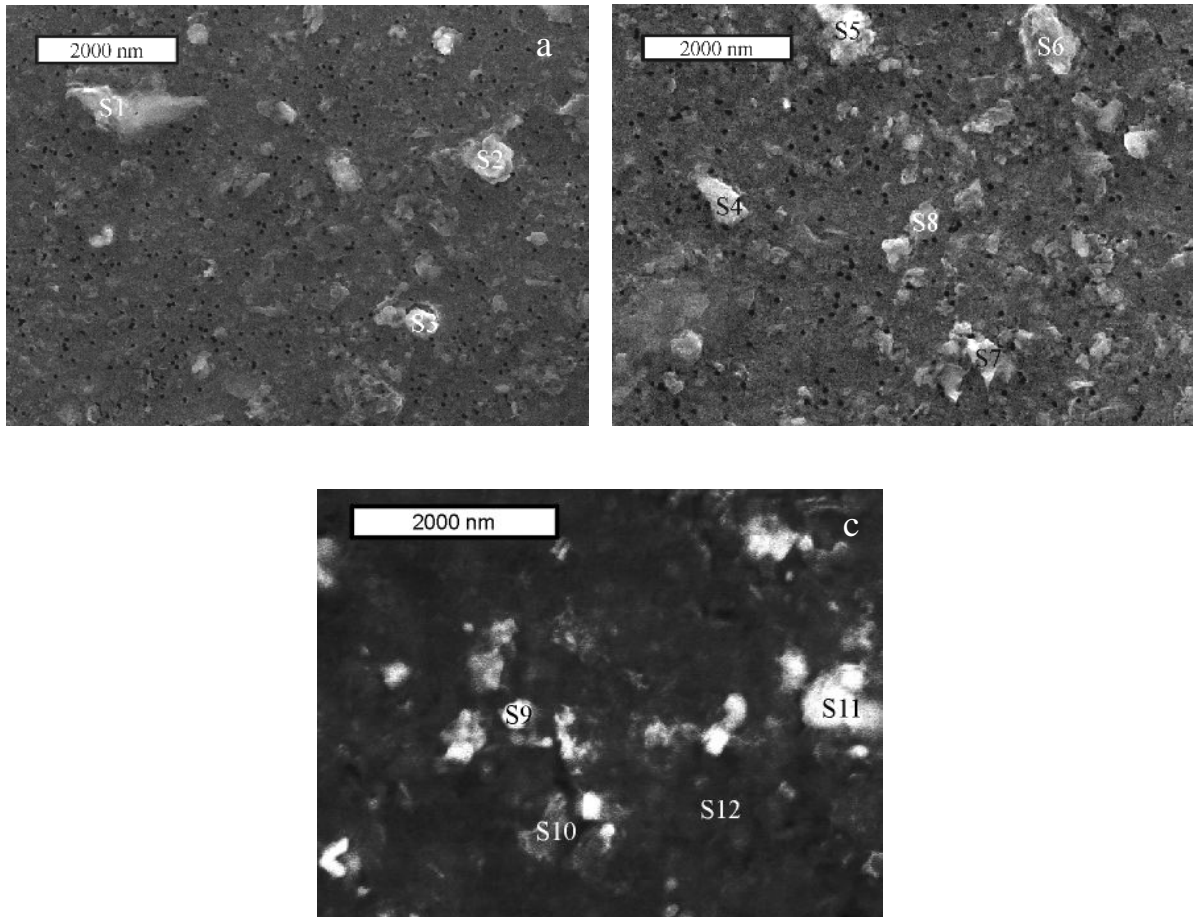


Abbildung 4-10: REM-Aufnahmen von Kolloiden aus Säulenversuchen. Die schwarzen Punkte ähnlicher Größe sind die Löcher des mit Gold gecoateten Polycarbonatfilters (nomineller Durchmesser 80 nm). Bild (a) und (b) sind mit Hilfe von Sekundärelektronen, Bild (c) mittels Rückstreuelektronen aufgenommen worden.

4.4 Zusammenfassung und Diskussion

Die angewandte Analytik ermöglicht einen Vergleich der Kolloide zwischen Batch- und Säulenversuch. Daraus geht hervor, daß die Zusammensetzung der dominierenden Elemente im Säulenexperiment im Gegensatz zum Batchexperiment variiert. Diese Veränderung wird dem permanenten Auslaugen bei starker Variation des pH-Wertes zugeschrieben. Das Verhältnis der Schwermetalle zueinander hingegen verhält sich in beiden Fällen sehr ähnlich, was darauf hindeutet, daß die Kolloide aus den gleichen Matrixbestandteilen eluiert werden.

Die Pulverdiffraktometrie zur Identifizierung kristalliner Phasen zeigte, daß der größte Anteil der Probe eine geringe Fernordnung aufweist. Sowohl bei Batch- als auch im Säulenexperiment konnte keine Phase den ursprünglichen Kolloiden zugeordnet werden. Die in den Schlacken vorhandenen C-S-H-Phasen sind durch röntgenographische Untersuchungen nur sehr bedingt zugänglich. Calcit hingegen ist mit großer Wahrscheinlichkeit zu einem unbekanntem Teil ein Artefakt, hervorgerufen durch das atmosphärische Kohlendioxid, das während der Versuche nicht vollständig ausgeschlossen wurde.

Aus den erhaltenen Ergebnissen der mikroskopischen Analyse läßt sich feststellen, daß die kolloidale Zusammensetzung sowohl morphologisch als auch in der Elementzusammensetzung stark variiert. Dennoch handelt es sich in den meisten Fällen um Calcium-Aluminium-Silikate, die mehr oder weniger mit Eisen durchsetzt sind. Partikel mit einer vollständig unterschiedlichen Zusammensetzung sind die Ausnahme. Es wurde festgestellt, daß Nanopartikel vorhanden sind, die eine erheblich höhere Schwermetallkonzentration aufwiesen als andere. Dies läßt den Schluß zu, daß die Schadstoffe zum einen an Kolloiden sorbiert vorliegen können und zum anderen selbst Teil der Kolloide sind. In C-S-H-Phasen aus Schlacken wurden bereits Schwermetalle wie Eisen, Chrom, Kupfer und Zink gefunden¹⁴².

5 Stabilität und Größencharakterisierung der Kolloide

Die Stabilität von Kolloiden stellt ein wichtiges Kriterium für die Möglichkeit eines beschleunigten Schadstofftransports über Kolloide dar. Sie ist vor allem abhängig vom Oberflächenpotential der Partikel, das durch die Oberflächenladung ausgebildet wird, sowie von der Reichweite der daraus resultierenden diffusen Schichtdicke bei gegebenem Elektrolytgehalt. Ein Maß für diese Oberflächenladung in Abhängigkeit von der Elektrolytkonzentration ist das Zetapotential.

In kolloidalen Systemen spielt weiterhin die Kolloidgröße eine entscheidende Rolle. Da das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen mit abnehmender Größe drastisch zunimmt, können unter Betrachtung gleicher Masse an kleineren Kolloiden auch mehr Schadstoffe sorbieren. Die potentielle Gefährdung durch Schwermetalle, die an der Oberfläche von Kolloiden sorbieren, nimmt damit mit abnehmender Größe der Kolloide zu.

Des weiteren ist die Transportreichweite abhängig von der Partikelgröße. Nach der Filtertheorie werden vor allem Kolloide mittlerer Größe (i.d.R. ca. 200-500 nm) besonders stark ausgetragen^{143,144}. Entscheidend für die Reichweite ist der Transport der Kolloide zur Kollektoroberfläche. Diese wird bei kleinen Teilchen durch Brown'sche Diffusion, bei großen Teilchen verstärkt durch Interzeption und Sedimentation bestimmt.

5.1 Auswahl der Methoden

Eine detaillierte Größencharakterisierung erweist sich vor allem bei Realproben schwierig. Neben starken Inhomogenitäten hinsichtlich Form und Zusammensetzung der Kolloide (vgl. Kapitel 4.3) und geringer Kolloidkonzentrationen ist vor allem eine meist breite Größenverteilung für eine ausreichende Beschreibung problematisch. Um eine adäquate Aussage treffen zu können ist es deshalb sinnvoll Untersuchungen zum mittleren Durchmesser und der Größenverteilung mit mehreren unabhängigen Methoden durchzuführen. Je nach Meßprinzip werden Dispersionen unterschiedlich interpretiert. Abbildung 5-1 faßt die verwendeten Methoden zusammen.

Zu diesem Zweck wurden im Rahmen dieser Arbeit unterschiedliche Instrumente angeschafft. Die Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS) stellt eine anerkannte Methode zur Interpretation intensitätsgewichteter mittlerer Durchmesser dar. Ein im Gegensatz dazu anzahlgewichteter mittlerer Durchmesser kann durch das Verfahren der Laserinduzierten Breakdown Detektion (LIBD) ermittelt werden. Es handelt sich hierbei um eine noch nicht kommerziell erhältliche Methode, die im Institut zur Detektion von Partikeln in Umweltproben aufgebaut wurde.

Für eine detaillierte Auftrennung der Partikel nach Massen zur Bestimmung der Größenverteilung stand eine Sedimentations-Feld-Fluß-Fraktionierung zur Verfügung. Als Detektoren

¹⁴³ TIEN, C: *Granular Filtration of Aerosols and Hydrosols* Stoneham: Butterworth, 1989.

¹⁴⁴ ELIMELECH, M.; GREGORY, J.; JIA, X; WILLIAMS, R.A.: *Particle Deposition and Aggregation: Measurement, Modelling and Stimulation*. Colloid and Surface Engineering Series. Oxford: Butterworth-Heinemann Ltd, 1995.

wurden neben einem UV-Photometer auch die Elementspur aus dem ICP-AES sowie die statische Lichtstreuung (MALLS, Multi-Angle-Laserlight Scattering) untersucht.

Neben der Größenmessung konnte mit Hilfe des PCS unter Verwendung einer anderen Meßzelle auf Basis der Laser-Doppler-Anemometrie auch das Zetapotential als Maß für die Stabilität der Kolloide gemessen werden.

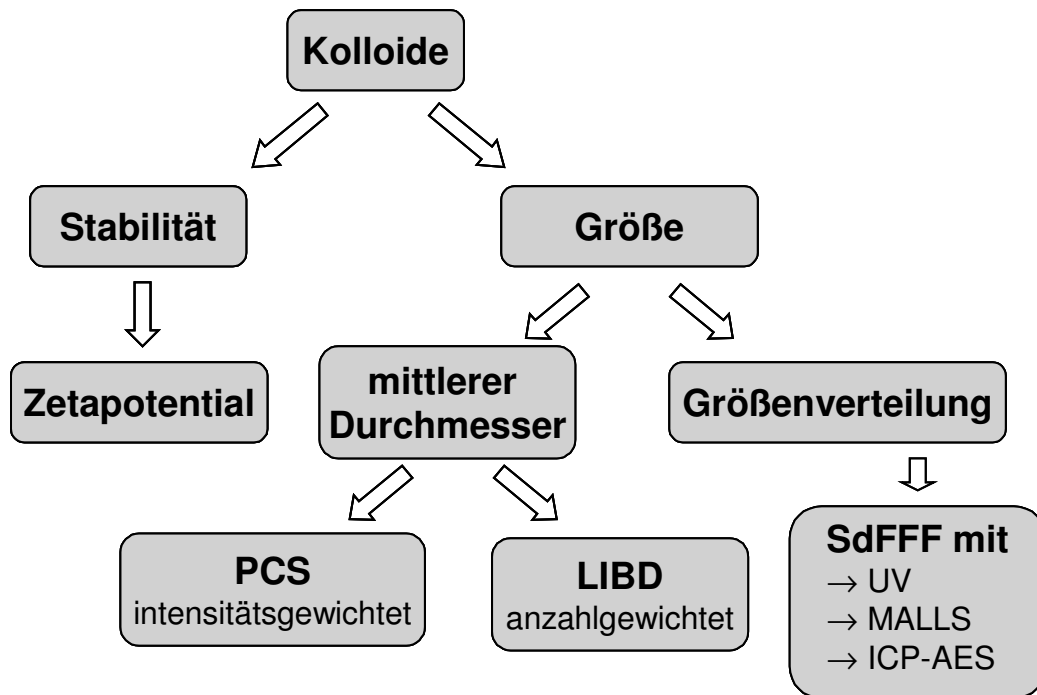


Abbildung 5-1: Eingesetzte Methoden zur Untersuchung von Stabilität und Größe der Kolloide.

5.2 Stabilitätsbeurteilung durch das Zetapotential

5.2.1 Prinzip des Zetapotentials

Als Zetapotential bezeichnet man das Potential an einer Scherebene, bis zu der durch Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes die diffuse Schicht abgestreift wird. Es kann aus der elektrophoretischen Mobilität errechnet werden. Wie aussagekräftig der absolute Wert des Potentials ist, ist vor allem bei Realproben schwer abzuschätzen. Das erhaltene Zetapotential ist eine sehr komplexe Größe, die unter anderem auch durch die Elektrolytkonzentration sowie die Wertigkeit der Salze in der Lösung beeinflusst wird. Weiterhin ist der Wert κa von Bedeutung (κ Debye-Hückel-Parameter, a Teilchendurchmesser)¹⁴⁵. Das gemessene Zetapotential sollte deshalb nicht überbewertet werden. Häufig wird deshalb auch nur die elektrophoretische Mobilität als primäres Meßergebnis angegeben, das bei gegebenen Parametern proportional zum Zetapotential ist. Relative Potentialänderungen und ermittelte isoelektrische Punkte sind hingegen realistisch. Diese werden durch Titration und gleichzeitige Zetapotentialmessung bestimmt.

¹⁴⁵ LAGALY, G.; SCHULZ, O.; ZIMEHL, R.: *Dispersionen und Emulsionen* Darmstadt: Dr. Dietrich Steinkopf Verlag, 1997, S. 347-400

Das Zetapotential kann bei pH-sensitiven Oberflächen, wie zum Beispiel bei oxidischen Oberflächen genutzt werden, um die Stabilität gegenüber einer Koagulation der Teilchen in Abhängigkeit vom pH-Wert qualitativ beurteilen zu können. Ein hoher Potentialbetrag deutet auf eine hohe Stabilität hin. Weiterhin kann der Verlauf der Titrationskurven verglichen werden. Zu diesem Zweck wurden die Suspensionen aus Batch- und Säulenexperiment mit 0.002 M NaOH ausreichend verdünnt und anschließend mit 0.05 M HCl titriert. Für einen Vergleich der Verläufe wurden Standards von amorphem Silica sowie Hämatit als Modellsubstanzen untersucht.

5.2.2 Ergebnisse und Diskussion

Neben den Ergebnissen der eigentlichen Untersuchungen zu den Schlackekolloiden aus Batch- und Säulenexperiment sind in Abbildung 5-2 auch Standards von amorphem Silica sowie von Hämatitkolloiden zum Vergleich dargestellt. In dem für Schlackeeluate typischen pH-Bereich von 8-11 besitzen beide Dispersionen aus der Schlackeelution einen ähnlichen Potentialbetrag (~ -40 mV). Der weitere Potentialverlauf in Abhängigkeit vom pH-Wert ist jedoch unterschiedlich.

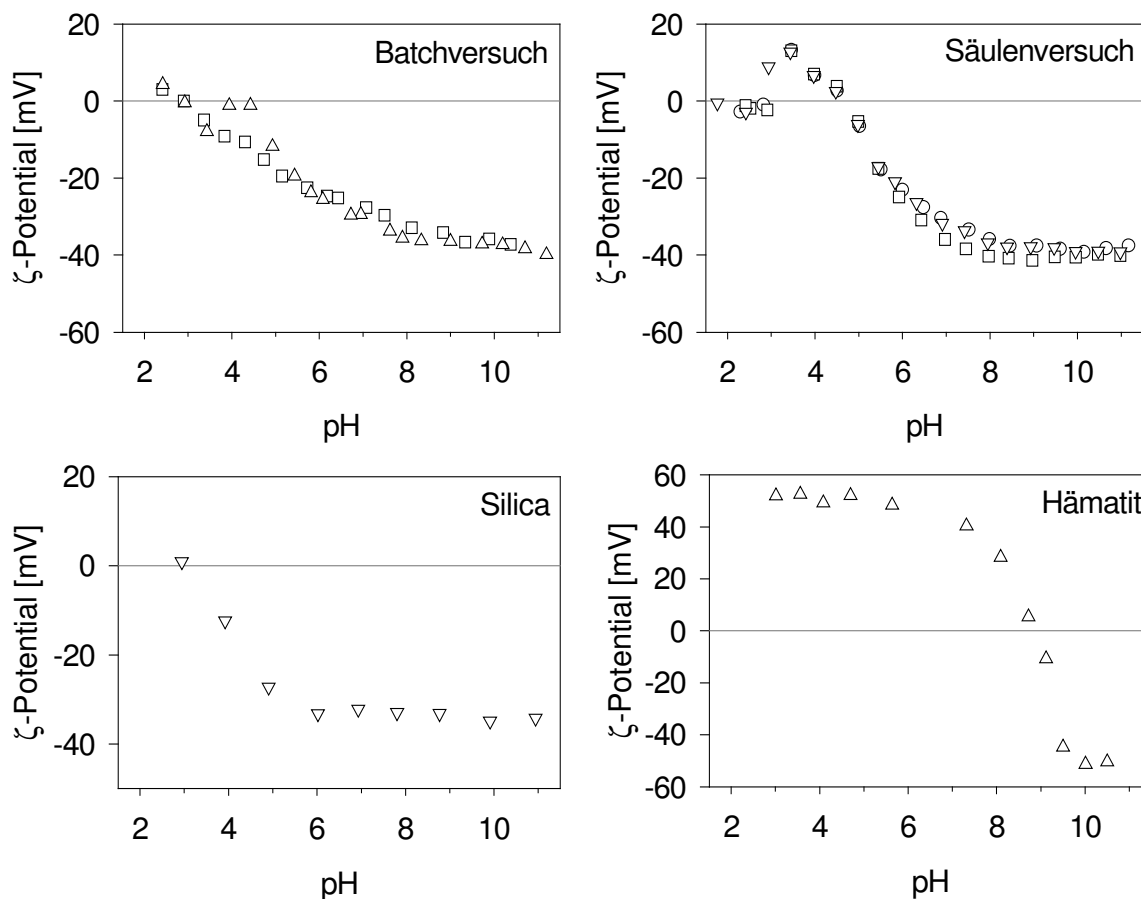


Abbildung 5-2: Titrations zur Zetapotentialbestimmung bei Batch- (ZV8, 2 Titrations) und Säulenexperiment (S112, 3 Titrations). Beide zeigen einen ähnlichen Verlauf im für Schlacken typischen pH-Bereich von 11-8. In diesem Gebiet ist auch die größte Stabilität zu finden. Anschließend ändert sich der Verlauf. Zum Vergleich sind auch Titrationskurven eines amorphen Silica-Standards (mittlerer Durchmesser 400 nm) sowie von Hämatit (90 nm) dargestellt. Zur Titration wurde 5 mM HCl verwendet.

Für Kolloide des **Batchversuches** findet ab pH 8 ein linearer Potentialanstieg statt. Der isoelektrische Punkt wird bei einem pH-Wert von 3 durchlaufen. Dieser liegt damit im Bereich der für silikatische Strukturen typischen Nullpunktüberschreitungen bei pH 2 bis 3.

Im Vergleich mit der für das amorphe Silica erhaltenen Steigung ist Anstieg für die Schlackekolloide geringer, setzt jedoch früher ein (Silica: pH=6; Kolloide Batch: pH=8).

Der Grund liegt im vielschichtigen Aufbau der Realprobe im Vergleich zum Standard. Die in Kapitel 4.3 gezeigten Ergebnisse bestätigen eine sehr komplexe Zusammensetzung der Schlackekolloide. Beobachtet werden nur Mittelwerte des Zetapotentials. Bei Kolloiden, die hinsichtlich ihrer Elementzusammensetzung unterschiedlich aufgebaut sind (vereinfacht z.B. Hämatit und Silika), erhält man daraus ein Mischpotential. Weiterhin können spezifisch an die Oberfläche sorbierte Ionen eine Veränderung der Oberflächenladung bewirken.

Für Kolloide des **Säulenversuches** steigt das Potential erst ab einem pH von 7 an und überschreitet den Nullpunkt schon bei einem pH-Wert von 4.5. Nach einem kurzen Anstieg mit positivem Oberflächenpotential fällt der Wert dann wieder auf null (Maximum bei 3.5). Für diese Beobachtung gibt es zwei Erklärungen:

- Der niedrige pH-Wert begünstigt Auflösungserscheinungen einiger Kolloidbestandteile. Anteile, die den Anstieg des Oberflächenpotentials bewirken, gehen in Lösung und üben keinen Einfluß mehr auf die Ergebnisse aus. Viele Aluminium- und Eisenphasen sind hier tatsächlich nicht mehr stabil (siehe auch Kapitel 2.3.2.2).
- Bei der Existenz von positiven und negativen Oberflächenladungen in einem heterogenen Kolloidgemisch gibt es keine abstoßenden Kräfte mehr. Eine kinetische Stabilisierung des Systems ist nicht mehr möglich und es treten Koagulationen und auch Oberflächensorptionen auf. Die Kolloide stehen der Messung nicht mehr zur Verfügung.

Die beiden unterschiedlichen Titrationsverläufe lassen auf eine prinzipiell verschiedene Kolloidzusammensetzung schließen. Die Annahme wird durch die Ergebnisse der Elementanalyse der Kolloide bestärkt, die gezeigt hat, daß sich die Kolloide aus Batch- und Säulenexperiment stark in ihrer Calciumkonzentration unterscheiden.

Entsprechend des hohen Potentialbetrages weisen beide Kolloidsuspensionen eine ausgeprägte Stabilitätsregion im oberen pH-Bereich zwischen 11 und 8 auf. Die Abnahme des Zetapotentialbetrages zu kleineren pH-Werten hin bewirkt eine Destabilisierung des Systems.

Für eine Einschätzung des Gefahrenpotentials durch einen beschleunigten kolloidalen Schadstofftransports ist es wichtig, das Pufferverhalten der Böden, in denen die Schlacke verbracht wird, zu kennen. Denn dies bestimmt maßgeblich das Koagulationsverhalten und die damit verbundene Transportreichweite. Bei alkalischen Böden ist unter sonst konstanten Bedingungen qualitativ eine größere Transportreichweite zu erwarten, als bei sauren. Je niedriger der pH-Wert, desto geringer ist die Möglichkeit eines beschleunigten kolloidalen Transports.

5.3 Größenuntersuchungen

Das Verständnis der Funktionsweise der angewandten Techniken ist ausschlaggebend für die Interpretierbarkeit der Ergebnisse. Zu ihrer Überprüfung wurden die Methoden an Hand einfacher Systeme untersucht. Im folgenden wird ein kurzer Überblick über die Methoden am Beispiel von Meßergebnissen mit Partikelstandards definierter Größe gegeben. Eine weitergehende Beschreibung zur Funktionsweise der Meßgeräte und der zugrundeliegenden Theorie ist im experimentellen Teil (Kapitel 7.3.1) sowie in der dort angegebenen Literatur zu finden.

5.3.1 Methoden und Ergebnisinterpretation am Beispiel einfacher Systeme

5.3.1.1 Dynamische Lichtstreuung (PCS)

Die dynamische Lichtstreuung basiert auf dem Prinzip der Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS). Es können aus den zeitlichen Streulichtfluktuationen eines eingestrahnten Lasers auf Grund der Brown'schen Molekularbewegung Rückschlüsse auf die Diffusion der Teilchen gezogen und damit Größen berechnet werden. Man erhält aus den Werten einen **intensitäts-gewichteten** z-Average-Wert sowie den Polydispersitätsindex als Maß für die Größenverteilung (vgl. Anhang). Eine tatsächliche relative Massenverteilung liefert der Polydispersitätsindex aber nicht. Da der Durchmesser der Partikel mit der 6. Potenz in die Streuintensität eingeht, kann es in einem polydispersen System mit breiter Verteilung zu einer Überdeckung des Streulichtes kleiner Teilchen kommen. Eine Unterbewertung dieser Teilchen ist damit leicht möglich.

Andererseits liefert die Methode ein falsches Ergebnis, wenn im System gerichtete Teilchenbewegungen vorliegen. Nennenswerte Sedimentationsgeschwindigkeiten können die ungegerichtete Brown'sche Molekularbewegung der Teilchen überlagern und begrenzen die Methode zu großen Durchmessern hin. Mögliche beeinflussende Konvektionsströme lassen sich hingegen durch Temperieren verhindern.

5.3.1.2 Laserinduzierte Breakdown Detektion (LIBD)

Während sich die PCS-Messung mittlerweile als eine Standardmeßmethode etabliert hat, sind im Bereich der Laserinduzierten Breakdown Detektion noch keine kommerziellen Geräte erhältlich. Gegen Ende der Untersuchungen stand diese neue Methode dennoch für erste Messungen zur Verfügung. Das Prinzip ist in Abbildung 5-3 gezeigt. Sie basiert auf der Erzeugung eines Plasmas (Breakdown) innerhalb eines auf 20 Hz gepulsten und fokussierten Laserstrahls, und wurde im Forschungszentrum speziell für die Untersuchung von Dispersionen weiterentwickelt^{146,147}.

¹⁴⁶ KITAMORI, T.; YOKOSE, K.; SAKAGAMI, M.; SAWADA, T.: Detection and Counting of Ultrafine Particles in Ultrapure Water Using Laser Breakdown Acoustic Method.. In: *Jpn. J. Appl. Phys.* 28 (1989), S. 1195

¹⁴⁷ SCHERBAUM, F.J., Knopp, R. Kim, J.I.: Counting of Particles in Aqueous Solutions by Laser Induced Breakdown Photoacoustic Detection. In: *Appl. Phys. B* 63 (1996), S. 299-306

Da die minimal notwendige kritische Leistungsdichte zum Erzeugen eines Breakdownereignisses beim Vergleich der Aggregatzustände im Feststoff am niedrigsten ist, kann die eingestrahelte Energie so reguliert werden, daß ein Breakdownereignis nur im (kolloidalen) Feststoff, nicht aber in der umgebenden Flüssigkeit erzielt wird. Die Anzahl der Plasmaereignisse pro Laserpulszahl resultiert in einer Breakdownhäufigkeit (Wahrscheinlichkeit), welche abhängig ist von der Partikelkonzentration und -größe. Wie experimentell erwiesen ist, läßt sich durch Kalibriergeraden aus Polysty-

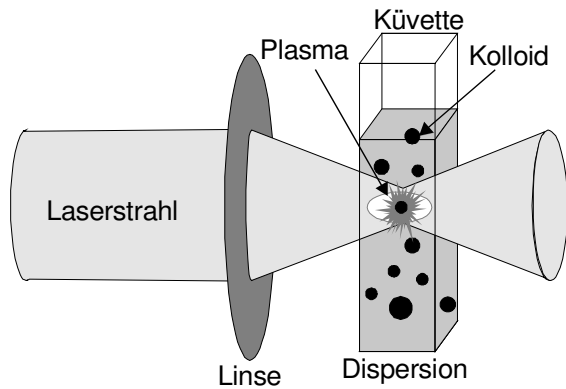


Abbildung 5-3: Prinzip der LIBD. Im Fokusvolumen ist die Laserenergie groß genug, um ein Plasma an einem Feststoff zu erzeugen.

rolstandards die Größe der Teilchen aus der Verteilung der Plasmaereignisse längs der Laserstrahlachse ermitteln (sogenannte Zündlänge)¹⁴⁸.

Anders als bei einer PCS-Messung werden nicht intensitätsgewichtete sondern **anzahlgewichtete** mittlere Durchmesser erhalten. Die Abhängigkeit der Nachweisgrenze vom Durchmesser geht dabei nur linear ein. Die Methode ist hoch sensitiv und erlaubt Messungen im ppt-Bereich (ng/l) bei Durchmessern von nur wenigen Nanometern.

5.3.1.3 Sedimentations-Feld-Fluß-Fraktionierung (SdFFF)

5.3.1.3.1 Prinzip der SdFFF und Methoden zur Konzentrationsbestimmung

Mit Hilfe einer Sedimentations-Feld-Fluß-Fraktionierung (SdFFF) ist eine Auftrennung der Kolloide möglich. Das Prinzip basiert auf dem Gleichgewicht zwischen Sedimentations- und Diffusionseigenschaften der kolloidalen Partikel im Gravitationsfeld. Die Teilchen werden auf Grund ihrer Masse sowie des angelegten Feldes und der Brown'schen Diffusion räumlich im Kanal angeordnet. Beim Anlegen eines senkrecht zum Feld liegenden Flusses der mobilen Phase werden in einem parabolischen Flußprofil je nach Masse und daraus resultierender Lage die Kolloide unterschiedlich stark retardiert. Kleine Teilchen werden zuerst, große später eluiert. Aus den Retentionszeiten lassen sich dann bei bekannter Dichte Rückschlüsse auf die Größe ziehen. Als mobile Phase wird meist Wasser mit einem geringem Zusatz an Elektrolyt gewählt. Das Salz hat das Ziel die Ausdehnung der diffusen Schicht zu minimieren. Sterische Abstoßungen der Kolloide mit der Akkumulationswand können eine Verfälschung der berechneten Größen mit sich bringen. Die Stabilität der Probe sollte durch die Elektrolytzugabe noch nicht beeinflusst werden.

Zur Detektion wird in der Regel ein UV-Photometer verwendet. Aus UV-Signal ($\lambda=254$ nm) und Retentionszeit können bei bekannter Dichte sphärische hydrodynamische Äquivalentradien berechnet werden (Kapitel 7.3.1.4). Die Methode hat gegenüber der klassischen Größen-

¹⁴⁸ BUNDSCHUH, T.; KIM, J.I.: Entwicklung und Anwendung der Laser-induzierten Breakdown-Detektion zur Quantifizierung aquatischer Kolloide und Actinidenkolloide. In: FORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE: Wissenschaftliche Berichte. FZKA 6273. Karlsruhe, 1999

ausschlußchromatographie den Vorteil, daß es keine Wechselwirkungen mit einer stationären Phase gibt. Zu erwartende Probenverluste während der Analyse können dadurch minimiert werden. Der Aufbau und das Trennprinzip einer SdFFF ist schematisch in Abbildung 5-4 dargestellt.

Alternativ zur Berechnung aus der Retentionszeit läßt sich die Größe auch online nach der Auftrennung mittels der statischen Lichtstreuung ermitteln. Diese Methode basiert auf der Rayleigh-Debye-Gans-Näherung, die unter bestimmten Voraussetzungen eine absolute Berechnung der Gyrationradien von Partikeln aus der anisotropen Streustrahlung der Kolloide ermöglicht. Das Streulicht wird hier an 16 unterschiedlichen Winkeln gemessen (MALLS: Multi Ange Laserlight Scattering). Vor allem die Größe im Verhältnis zur Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes ist hier der limitierende Faktor (vgl. Kap. 7.3.1.1). Vorteil der vorherigen massespezifischen Auftrennung ist, daß die Kolloide eine sehr enge Größenverteilung aufweisen. Im Idealfall liegen sie monodispers vor. Es kommt deshalb zu keinen oder nur geringen Überlagerungen der Streusignale einzelner Kolloidklassen. Neben einer absoluten Berechnung der Gyrationradien ist es auch möglich, bei bekannter Partikelform einen gegebenen Formfaktor a-priori in die Rechnung einzufügen, und so iterativ eine höhere Ergebnisgenauigkeit zu erzielen. Eine derartige Berechnung ist mit sphärischen Partikeln möglich, führt aber bei Anwesenheit anderer Partikelformen zu unkalkulierbaren Fehlern.

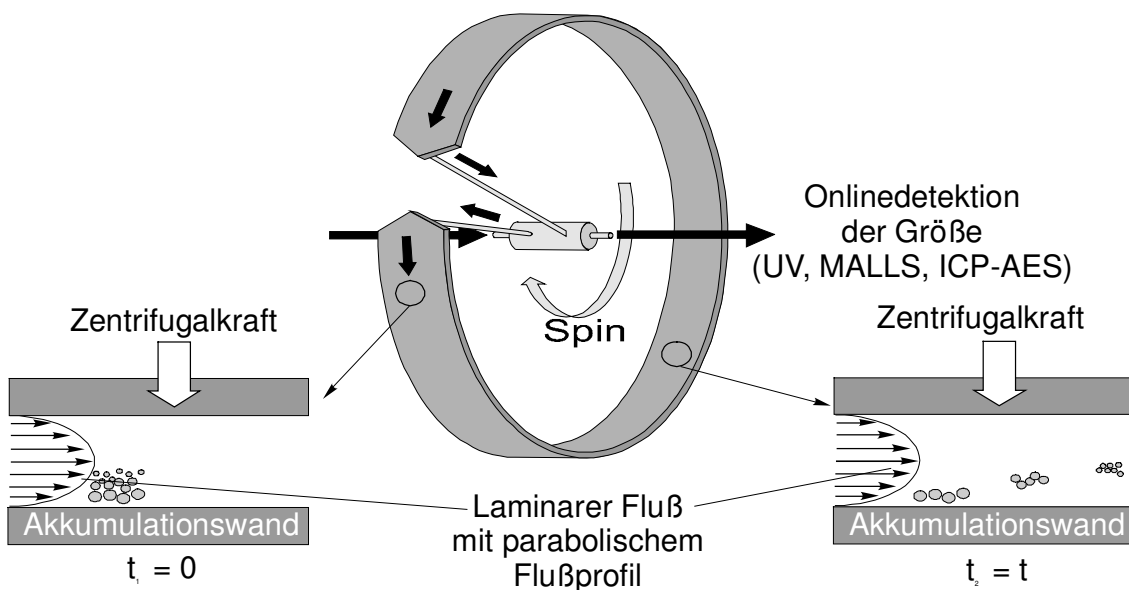


Abbildung 5-4: Aufbau und Trennprinzip einer SdFFF. Die schwarzen Pfeile symbolisieren den Flußverlauf der mobilen Phase. Das parabolische Flußprofil und die Anordnung der Teilchen im Zentrifugalfeld bewirken die Trennung zwischen kleinen (schnelle Elution) und großen Partikeln (langsame Elution).

Als dritte Möglichkeit wurde als online-Detektor die Methode der ICP-AES-Analyse eingesetzt. Durch die Elementanalyse kann eine spezifische Untersuchung einzelner Elemente durchgeführt werden. Alternativ zu den Ergebnissen des UV-Signals kann eine Elementspur verwendet werden, um aus der Retentionszeit eine Größenverteilung zu erhalten. Untersucht wurden dabei Silizium, Aluminium, Calcium und Eisen als Hauptelemente, sowie Magnesium auf Grund seiner extrem niedrigen Nachweisgrenze. Wie bereits in Kapitel 3.3 dargelegt, ist die Injektion kolloidaler Partikel zur quantitativen Elementanalyse gut geeignet.

5.3.1.3.2 Konzentrationsbestimmung durch Lichtstreuung und UV-Photometer

Ein grundsätzliches Problem stellt die Auswahl eines Konzentrationsdetektors dar, der eine genaue Quantifizierung der aufgetrennten Probe ermöglicht. Die Linearität von photometrischen Detektoren ist durch die Vielzahl der Wechselwirkungen zwischen eingestrahltm Licht und Partikeln häufig nicht gegeben¹⁴⁹. Die Detektion mit Hilfe eines gewöhnlichen Absorptionsphotometers wird durch Abschattung als Überlagerung von Absorption und Streuung beeinflusst. Andere Strahlungsarten wie Fluoreszenz oder Phosphoreszenz spielen in der Regel eine untergeordnete Rolle. Wenn die stark größenabhängige Streuung überwiegt, ist diese Näherung der Konzentrationen bei Größen, die sehr viel kleiner sind als die eingestrahlte Wellenlänge nicht mehr gewährleistet. Eine genaue Beschreibung einer Volumengröße ist nur mit Hilfe der exakten Mie-Theorie aus der Lichtstreuung zu ermitteln¹⁵⁰. Für derartige Berechnungen müssen physikalische Kenngrößen wie Brechungsindex und Absorptionsverhalten der Teilchen berücksichtigt werden. Häufig sind diese in Realproben unbekannt. Deshalb muß bei Anwesenheit eines UV-Detektors zur Abschätzung der Massenverteilung eine Näherung ausreichen. Bei Realproben hat sich in Vergleichen des Detektorsignals mit dazugehörigen Elementkonzentrationen herausgestellt, daß das Signal häufig in erster Näherung einem Massenkonzentrationsdetektor entspricht¹⁵¹. Die Richtigkeit dieser Aussage muß aber im Einzelfall geprüft werden.

Abbildung 5-5 zeigt den Verlauf der Streuintensität in Abhängigkeit vom Streuwinkel und vom Durchmesser der eingesetzten sphärischen Polystyrolstandards aus dem MALLS während eines SdFFF-Versuches. Die Verwendung von nur einem Winkeldetektor ist auf Grund der starken Winkel- und Partikelgrößenabhängigkeit der anisotropen Streustrahlung für ein Konzentrationssignal nicht möglich. Aus der Winkelabhängigkeit läßt sich aber neben einem absoluten Durchmesser bei einheitlicher Dichte auch eine Massenverteilung herleiten.

In Abbildung 5-6 sind die beiden Methoden zur Auswertung der Massenzusammensetzung vergleichend dargestellt. Die Massenkonzentrationen der einzelnen Standards waren in beiden

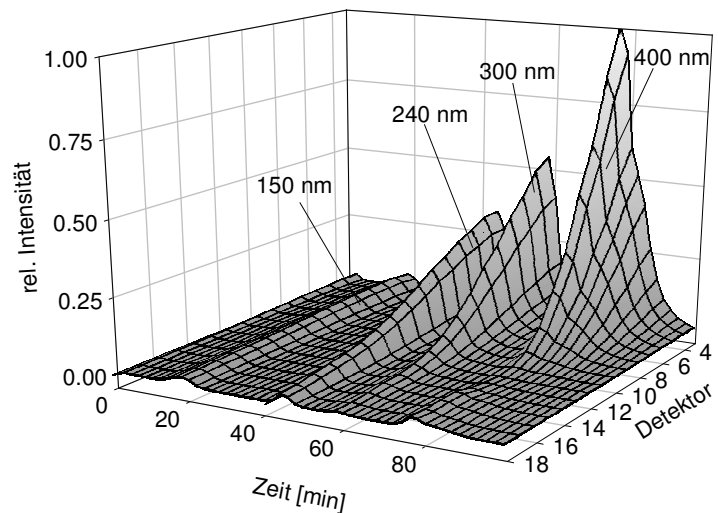


Abbildung 5-5: Dreidimensionale Darstellung der normalisierten Detektorsignale eines Versuchsverlaufes mit sphärischen streng monodispersen Polystyrolpartikeln in der SdFFF. Durch die starke Abhängigkeit des Streuverhaltens eignet sich das Signal nicht als Konzentrationsdetektor. Es wurden die oben gezeigten Durchmesser aufgetrennt. Detektor 3 besitzt den kleinsten, Detektor 18 den größten Streuwinkel. Die Massen der injizierten Teilchen betragen $m_{150}=m_{240}=m_{300}=m_{400}=10 \mu\text{g}$.

¹⁴⁹ JANCA, J.: Field-Flow-Fractionation: Analysis of Macromolecules and Particles. In: MARCEL DEKKER: Chromatographic Science Series; Bd. 39. New York: Marcel Dekker Inc., 1988, S. 156-159

¹⁵⁰ MIE, G.: Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. In: *An. Phys.* 25 (1908), S. 377-445

¹⁵¹ ANONYMOUS: *Instrument Manual for Model S-101 Particle / Colloid Fractionator*, FFFractionation, S. 29

Fällen für alle Standards gleich. Größe und Masse der eingesetzten Partikel stimmen mit denen von Abbildung 5-5 überein.

UV-Detektor: Bei der Berechnung der Größe aus der Retentionszeit erhält man einen monotonen Anstieg des Durchmessers. Eventuelle systembedingte Peakverbreiterungen werden nach dieser Auswertung nicht berücksichtigt. Entsprechend flach ist der Anstieg der kumulativen Massenverteilung bei den einzelnen Standards. Die errechneten Größen entsprechen hierbei sehr gut den nominellen Werten der Standards. Die prozentualen Anteile der Standards an der Gesamtverteilung sollten hier etwa 25 % betragen. Dieser Wert wird beim kleinsten Polystyrolpartikel (150 nm) nicht vollständig erreicht. Insgesamt, unter Berücksichtigung der schwierigen Verhältnisse ist die Konzentrationsverteilung in erster Näherung akzeptabel.

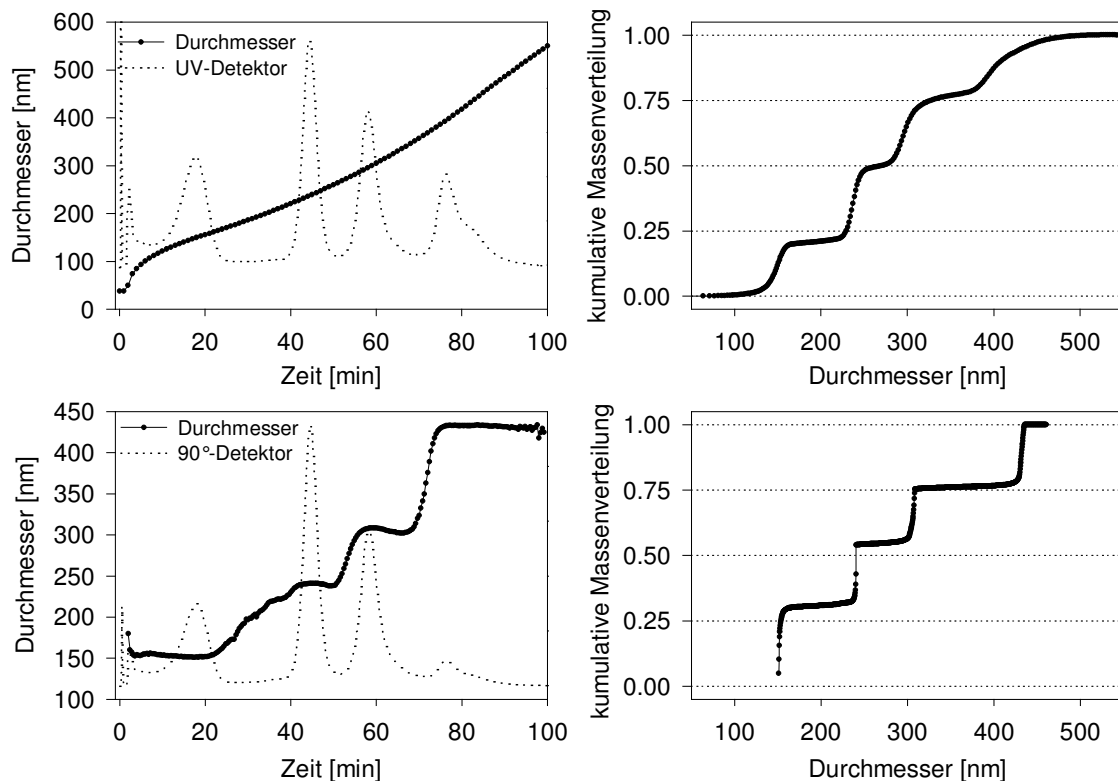


Abbildung 5-6: Ergebnisse unterschiedlicher online-Methoden zur Charakterisierung der Kolloidfracht am Beispiel eines Versuches mit Polystyrolstandards. Berechnung von Größe und relativer Massenverteilung aus der Retentionszeit mit Hilfe des UV-Signal (oben), sowie durch die Berechnung aus der winkelabhängige Lichtstreuung unter a-priori Annahmen mittels Sphere-Fit der Auswertesoftware ASTRA (unten, siehe Text).

MALLS: Die Grundlage der Auswertung einer Massenverteilung aus der statischen Lichtstreuung war zunächst der Sphere-Fit. Da für sphärische Partikel der winkelabhängige Formfaktor bekannt ist, kann dieser zur Berechnung a-priori eingesetzt werden. Die Berechnungen unterliegen dann einer geringeren Schwankung. Da die Partikelgrößenverteilung hier nicht direkt aus der Retentionszeit sondern auf einer eigenständigen Theorie aufbauend errechnet wird, haben Peakverbreiterungen keinen Einfluß auf die Größe. Entsprechend schärfer ist der Anstieg bei der Massenverteilung.

Trotz der genaueren Beschreibung der Größenverteilung, ist die anteilige Zusammensetzung der einzelnen Latices an der Gesamtkonzentration anders gewichtet als bei der Berechnung aus dem UV-Signal. Der Standard mit 150 nm Durchmesser wird hier überbewertet.

Bisherige Untersuchungen mittels der statischen Lichtstreuung basieren auf der Kenntnis des Formfaktors von sphärischen Partikeln. Ist die Form – wie bei Kolloiden aus Realproben häufig der Fall – nicht bekannt, kann der Durchmesser durch Extrapolation der Streusignale bei einem Winkel von null Grad aus der Steigung ermittelt werden (vgl. Kapitel 7.3.1.1). Die Richtigkeit der Extrapolation hängt dabei stark von der Gültigkeit der zugrunde liegenden Theorie und Auswertemethode ab. Unter anderem ist die Größe dafür entscheidend. Nur wenn der Durchmesser bedeutend kleiner ist als die eingestrahlte Wellenlänge, ist eine Berechnung nach den absoluten Auswertemethoden Debye, Zimm oder Berry möglich. Ein Anhaltspunkt für die Gültigkeit des Bereiches ist die Abwesenheit von Streuminima. Abbildung 5-7 zeigt die Winkelabhängigkeit einzelner Standards. Demnach müßten Standards mit 155 nm bzw. 240 nm über den gesamten Winkelbereich gültig sein. Nach KERKER¹⁵² ist diese Theorie zu kleinen Winkeln hin bei zunehmender Größe länger gültig. Ein Ausklammern größerer Winkel aus der Berechnung kann deshalb hilfreich sein. Der 300 nm-Standard sollte dann ebenfalls gemessen werden können.

Als Konsequenz muß auch die erhaltene Steigung bei null Grad richtig sein. Um dies zu erreichen, werden zum einen unterschiedliche Auswertemethoden angeboten, zum anderen kann die Ordnung des zur Extrapolation nötigen Polynomialfits verändert werden.

Die erhaltenen Ergebnisse aller 3 zugrunde liegenden Fitmethoden konnten über den untersuchten Größenbereich bis 400 nm nicht überzeugen. Die Ergebnisse waren vor allem zu großen Partikeln hin falsch, oder konnten nicht berechnet werden. Aber auch Standards mit 150 nm und 240 nm Durchmesser, die mit ihrer Größe im Fitbereich liegen sollten, konnten nicht zufriedenstellend berechnet werden. Ein Ausklammern der großen Winkel brachte wie die Änderung der Fitordnung zusätzlich extrem starke Schwankungen in der Größenberechnung mit sich. Diese Schwankungen stellen außerdem die Richtigkeit von Realproben mit unbekanntem Größen in Frage, da die Auswahl eines geeigneten Fits nicht immer nachvollziehbar ist. Die Ergebnisse für die Durchmesser unter Variation der einzelnen Parameter sind in Anhang 7.3.1.1 zu finden.

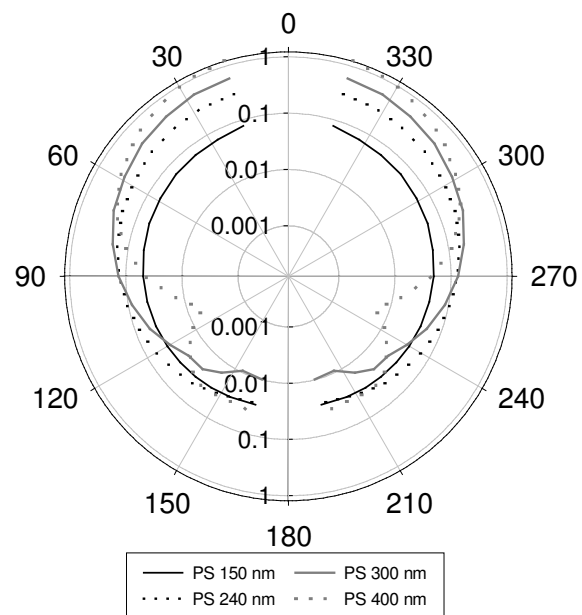


Abbildung 5-7: Ermittelte Winkelabhängigkeit der Streuintensität. Bei Anwesenheit von Minima ist die Theorie zur Größenbestimmung nach Rayleigh, Gans und Debye nicht mehr richtig.

Für die Bestimmung der kolloidalen Größenverteilung sind diese Methoden der absoluten Größenbestimmung nicht geeignet. Dennoch lassen sich mit Hilfe der Mehrwinkelstreuung im Zusammenhang mit der SdFFF-UV-Detektion einige unterstützende Feststellungen treffen:

¹⁵² KERKER, M: *The Scattering of Light and other Electromagnetic Radiation* New York: Academic Press, 1969, S 414-486.

- Durch die Lichtstreuung werden primär Partikel gestreut. Die Streustrahlung von gelösten Stoffen ist zu gering, um fälschlich als Partikel detektiert zu werden. Es kann so festgestellt werden, ob das UV-Signal primär ein Absorptionssignal gelöster Spezies ist, oder ein Partikelsignal.
- Die anisotrope Lichtstreuung über 16 Winkel ergibt einen qualitativen Eindruck der Partikelgröße. Auch wenn die Größe nicht berechnet werden kann, ist es dennoch möglich festzustellen, wie der relative Größenverlauf bei der FFF-Trennung ist. Mögliche sterische Effekte, durch die große Teilchen schneller eluiert werden, können durch eine Auftragung von Zeit gegen Größe ausgeschlossen werden, wenn die erhaltene Kurve monoton ansteigt.

Mit diesen Beobachtungen ist das Mehrwinkelstreulichtgerät eine Ergänzung zur Partikelgrößenbestimmung der SdFFF. Für eine eigenständige Größenmessung von Realproben, deren Größenbereich bis zu 1 µm reicht, ist diese Methode durch die limitierenden Grenzbedingungen nicht geeignet.

5.3.1.3.3 Vergleich zwischen UV-Signal und der Elementspur aus ICP-AES

Bisherige Untersuchungen zur Größenbestimmung mit Hilfe eines UV-Signals setzten voraus, daß es sich um einen Massenkonzentrationsdetektor handelt. Bei bekannten Konzentrationen kann dies durch einen Vergleich der kumulativen Massenverteilungen auch beurteilt werden. Diese Abschätzung muß dennoch für die untersuchte Probe verifiziert werden. Bei obigem Beispiel (Abbildung 5-6) handelt es sich um eine definierte Probe. Da die Massenanteile der Standards an der Probe bekannt sind, kann man hier die Richtigkeit der Berechnungen aus der kumulativen Massenverteilung bewerten. Bei Realproben, deren Zusammensetzung meist unbekannt ist, kann dies nicht durchgeführt werden. Je nach Partikeleigenschaften sind deutliche Fehler möglich. Ein tatsächlicher Konzentrationsverlauf der Partikel läßt sich nur durch online-Detektion eines oder mehrerer Elemente als Volumengröße erhalten. Geeignet dafür ist die online-Analytik mittels ICP-AES. Ein Vergleich stellt sicher, ob das UV-Signal als Konzentrationsdetektor zulässig ist. Abbildung 5-8 zeigt die Bedeutung dieses zwingenden Vergleiches an 2 Beispielen. Bei der Untersuchung von amorphen Silica-Standards definierter Größe zeigt sich, daß hier ein drastischer Unterschied zwischen dem UV-Signal und der tatsächlichen Massenkonzentration vorliegt. Zu kleinen Größen nimmt die Empfindlichkeit der photometrischen Detektionsmethode drastisch ab. Durch den hohen Anteil an gestreutem Licht herrscht hier eine erheblich größere Abhängigkeit zwischen Durchmesser und Intensität der Abschattung.

Im unteren Beispiel sind sphärische Hämatitkolloide dargestellt, die teilweise aggregiert vorliegen. Der Vergleich zwischen den beiden Konzentrationsdetektoren fällt hier erheblich besser aus. Es liegt ein sehr ähnlicher Trend zwischen UV- und Elementspur vor. Er ist für Eisenoxidsysteme typisch und bekannt¹⁵³.

Damit zeigt sich, daß nicht immer ein Photometer als Konzentrationsdetektor für Kolloide analog zum Lambert Beer'schen Gesetz eingesetzt werden kann. Das Signal beinhaltet eine

¹⁵³ persönliche Mitteilung, Herr VON DER KAMMER, Technische Universität Hamburg Harburg, Arbeitsbereich Umweltschutztechnik

zu starke Abhängigkeit von den Kolloideigenschaften hinsichtlich Streu- und Absorptionsverhalten, um eine hinreichend gute Linearität zwischen Intensität und Massenkonzentration a-priori annehmen zu können. Trotz der Komplexität der Realproben aus der Umweltanalytik konnten bei diesen aber derartige Beziehungen festgestellt werden^{149,157}. Voraussetzung ist vor allem, daß sich die Elementzusammensetzung in Abhängigkeit von der Größe nicht oder nur minimal ändert, da sonst auch eine Veränderung bezüglich der Eigenschaften der Lichtabschattung zu erwarten ist. In jedem Fall ist es zwingend, die Gültigkeit mit Hilfe eines tatsächlichen Konzentrationsdetektors zu bestätigen.

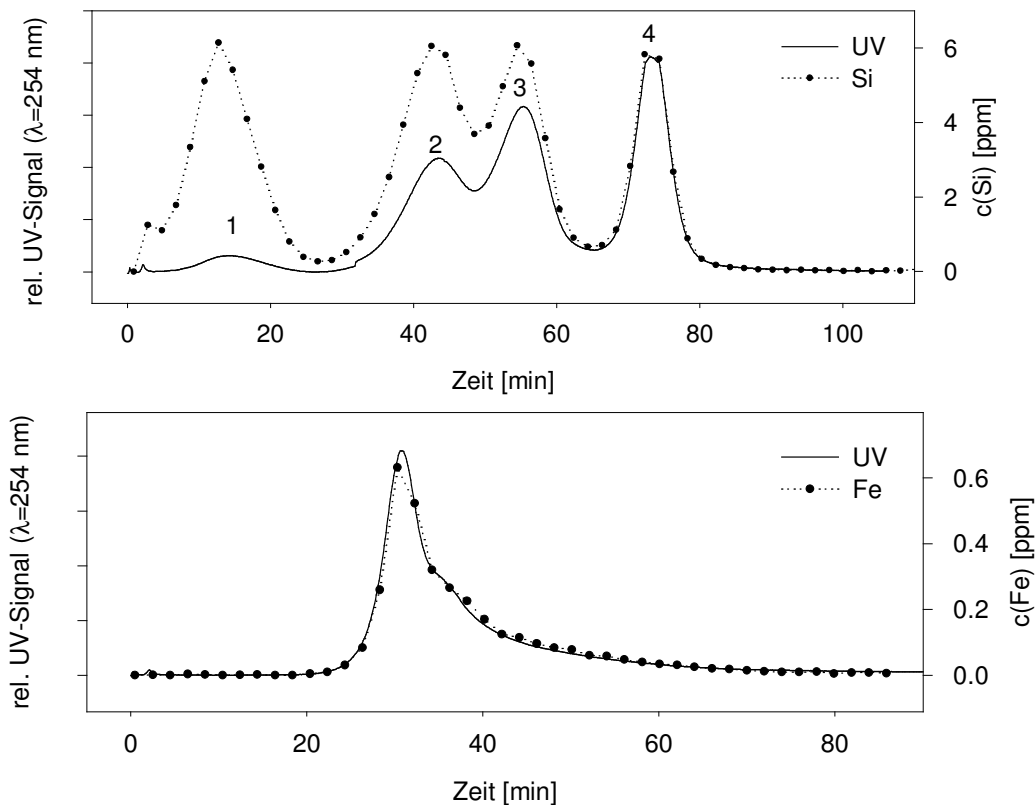


Abbildung 5-8: Vergleich des UV-Signals und der Elementspur des ICP-AES bei unterschiedlichen sphärischen Partikeln. Oben: 4 Standards aus amorphen Silica nominelle Größen: 1 = 50 nm, 2 = 200 nm, 3 = 300 nm, 4 = 500 nm. Unten: Hämatit das teilweise koaguliert ist. Größe der nicht aggregierten Teilchen: 80-100 nm. Die Lichtabschattung erweist sich bei den amorphen Silica-Standards als völlig ungeeignet. Beim Hämatit stimmen Verlauf von UV-Signal und Elementspur erheblich besser überein¹⁵³.

5.3.1.4 Zusammenfassung und Vergleich der Methoden

Die Untersuchung mittlerer Kolloidgrößen an sphärischen Standardpartikeln liefert bei der dynamischen Lichtstreuung (PCS) realistische mittlere Durchmesser. Die vorhandenen Ergebnisse der LIBD liegen etwas unter den Erwartungen, sind aber für eine erste Bewertung der Methode ausreichend. Besonders bei Auswertemethoden des MALLS nach Kopplung ans SdFFF muß aber die Gültigkeit der angewandten Auswertung bewertet werden. Durch Vorgabe eines bekannten Formfaktors läßt sich der Bereich zu großen Teilchen erweitern. Die absoluten Methoden ohne Vorgabe einer Partikelform erlauben dagegen keine wirklichkeitsnahen Ergebnisse im untersuchten Größenbereich. Die Berechnung der Größen aus der Retentionszeit ist wesentlich zuverlässiger, da die zugrunde liegende Theorie einen breiteren

Größenbereich zuläßt¹⁴⁹. Allerdings können Fehler aus der Systemauflösung nicht differenziert betrachtet werden.

Bei Betrachtung der relativen Größenverteilung bei polymodalen Proben müssen die erhaltenen Größen einer kritischen Beurteilung zugeführt werden. PCS-Messungen erlauben systembedingt eine nur sehr eingeschränkte Untersuchung der Größenverteilung. Mathematische Auswertemethoden beschränken sich häufig auf mono- oder bimodale Verteilungsfunktionen, deren Auflösungsvermögen aber bedingt durch das physikalische Lichtstreuverhalten von Partikeln schnell an seine mathematischen Grenzen stößt. Mischungen mit mehreren monomodalen Standards können in der Regel nicht aufgelöst werden.

Tabelle 5-1: Vergleich verschiedener Meßmethoden für unterschiedliche Partikeldurchmesser anhand von monodispersen Polystyrolstandards. Bei den absoluten Auswertemethoden mit MALLS wurde willkürlich der Debye-Fit 3. Ordnung gewählt, da er im Beispiel die besten Ergebnisse liefert (vgl. Tabelle 7-7).

Nominell	Durchmesser [nm]				
	PCS	LIBD	SdFFF-UV	SdFFF-MALLS, iterativ (sphärischer Fit)	SdFFF-MALLS, nach Debye Fit: 3. Ordnung
155	156	131	151	151	182
240	238	---	238	241	244
300	305	---	296	308	298
404	404	371	395	430	364

Wesentlich besser eignet sich die Größenbestimmung nach Auftrennung der Proben mittels SdFFF. Hier ist die Wahl eines geeigneten Konzentrationsdetektors ein maßgebliches Problem. Je nach den physikalischen Eigenschaften der Probe sind die Ergebnisse eines UV-Detektors nutzbar oder nicht. Eine allgemein gültige Aussage läßt sich vor allem bei Unkenntnis des optischen Kolloidverhaltens vorher nicht treffen. Da dies vor allem bei Realproben unbekannt ist, muß die Gültigkeit von Fall zu Fall geprüft werden. Am besten eignet sich eine Untersuchung einer oder mehrerer Massenspuren. Häufig stellt sich aber die Frage der örtlichen und zeitlichen Verfügbarkeit des Analysengerätes. Die Messung eines vollständigen Fraktogrammes benötigt etwa 2 Stunden. Für ausgedehnte Untersuchungen wird deshalb viel kostbare Analysenzeit benötigt.

Eine Peakverbreiterung bei der Analyse muß ebenfalls diskutiert werden. Die endliche ermittelte Größenverteilung der eigentlich monodispersen Standards bei Berechnungen aus der Retentionszeit steht im Kontrast zu den wesentlich enger berechneten Verteilungen aus den Iteration Berechnungen der statischen Lichtstreuung. Bei den breiten Größenverteilungen typischer Realproben relativiert sich diese Problematik.

Untersuchungen mittels statischer Lichtstreuung sind bereits bei Standardpartikeln im untersuchten Größenbereich fraglich. Die quantitative Beurteilung unbekannter Realproben ist deshalb faktisch nicht durchführbar. Als Indikator zur qualitativen Beurteilung von FFF-Auftrennungen kann die Methode aber unterstützend herangezogen werden.

5.3.2 Größencharakterisierung der Realproben

Wie bei den morphologischen Untersuchungen festgestellt, handelt es sich bei den untersuchten Kolloiden aus der Schlacke um Teilchen mit unterschiedlicher Struktur. Die Untersuchungen liefern deshalb keine tatsächliche Größe, sondern einen sogenannten sphärischen Äquivalentdurchmesser. Dieser Äquivalentdurchmesser kann je nach Form und angewandter Meßmethode erheblich vom ermittelten Wert abweichen. Entscheidend hierfür ist die Abhängigkeit der untersuchten physikalischen Eigenschaft von der Form (d.h. bei PCS die translatorische Diffusion, bei SdFFF Diffusion und Stokes'sche Bewegung)¹⁵⁴. Da die Formen unterschiedlichen Einfluß auf die jeweiligen Eigenschaften ausüben, können deshalb auch bei monodispersen Systemen je nach Meßmethode unterschiedliche Äquivalentradien bei nicht-sphärischen Partikeln berechnet werden. Untersuchungen zur Partikelform sind nur dann möglich, wenn die Realproben eine homogene Morphologie aufweisen. Nur, wenn ausschließlich eine Partikelform vorhanden ist (z.B. Kaolinit: Plättchen, oder Goethit: Nadeln), ist eine Umrechnung der Äquivalentradien möglich. Da bei den untersuchten Schlackekolloiden unterschiedlichste Formen gefunden wurden, sind hier diese Umrechnungen nicht durchführbar.

Die kolloidale Auftrennung mittels SdFFF ist zu kleinen Größen hin durch die erreichbare Zentrifugalkraft limitiert. Ab etwa 30 nm richten sich die Kolloide auch bei höchster Umdrehungszahl nicht mehr im Trennkanal aus. Durch Ultrazentrifugation der Dispersion wurden die Kolloide niedriger Größe nochmals in Kolloidgrößen aufgetrennt. Untersucht wurde der Überstand nach unterschiedlicher Zentrifugationsintensität. Als gelöst wurden alle Anteile angesehen, die unter einen cut-off von 3.5 nm fielen.

5.3.3 PCS- und LIBD-Untersuchungen von Realproben¹⁵⁵

Für die PCS-Untersuchungen müssen die erhaltenen Proben nicht aufbereitet werden. Der Eluent kann direkt im Anschluß vermessen werden. Das hat vor allem beim Säulenversuch den Vorteil, daß, anders als bei den FFF-Untersuchungen, ein Aufkonzentrieren von mehreren Proben, um eine genügend hohe Konzentration an Kolloiden zu erhalten, nicht notwendig ist. Somit können die interessantesten Proben im Elutionspeak analysiert und gleichzeitig ein Auftreten von Artefakten vermieden werden.

Die Untersuchungen im **Batchversuch** zeigen, daß vor allem bei niedrigen Trübungen, und damit vorwiegend bei den ersten Elutionen größere Kolloide auftreten. Dies liegt an den zu diesem Zeitpunkt vergleichsweise ho-

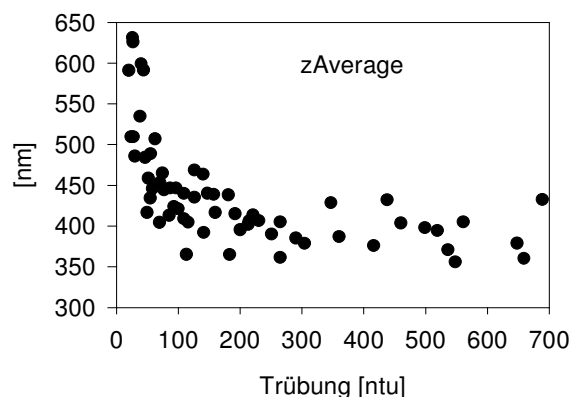


Abbildung 5-9: *zAverage*-Werte in Abhängigkeit von der Trübung der Lösung beim Batchversuch. Bei niedrigen Trübungen sind die Durchmesser größer.

¹⁵⁴ JENNINGS, K.R.: Size and Thickness Measurement of Polydisperse Clay Samples. In: *Clay Min.* 28 (1993), S. 137-149

¹⁵⁵ Die Untersuchungen mittels LIBD wurde von Herrn WAGNER, Institut für Technische Chemie, Abteilung Wasser- und Geotechnologie, FORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE, durchgeführt.

hen Calciumkonzentrationen. Dies bedingt zum einen eine Destabilisierung des dispersen Systems. Die dabei erhaltenen Aggregate besitzen einen größeren Durchmesser. Zum anderen besitzen größere Partikel laut DLVO-Theorie bei gegebener Salzkonzentration von vornherein höhere Potentialbarrieren. Ihre Empfindlichkeit gegenüber Koagulation ist deshalb niedriger.

Ab einer Trübung von 200 ntu ist dann keine weitere Tendenz zu erkennen. Die relativ starke Streuung der Ergebnisse ist auf die schwierige Probenaufbereitung zurückzuführen. Bereits geringe Erschütterungen verursachen ein zusätzliches Aufschlämmen von bereits sedimentierten, größeren Partikeln. Die Polydispersität als Varianz des zAverage-Wertes und damit als Maß für die Größenverteilung lag in der Regel zwischen 0.3 und 0.5. Ein Trend konnte bei der Polydispersität nicht beobachtet werden.

Im **Säulenversuch** steigen im Gegensatz zum Batchversuch die erhaltenen zAverage-Werte während einer Wasserelution immer an (Abbildung 5-11). Dieses Verhalten ist ungewöhnlich für Kolloidmobilisierungen in Böden. Dort bleiben typischerweise die mittleren Durchmesser während einer Elution konstant¹⁵⁶. Es konnte nicht eindeutig geklärt werden, woher diese Anstiege kommen. Eine Artefaktbildung auf Grund von Konzentrationsveränderungen konnte mit Hilfe einer Verdünnungsreihe ausgeschlossen werden. Auch die Tatsache, daß die Größe

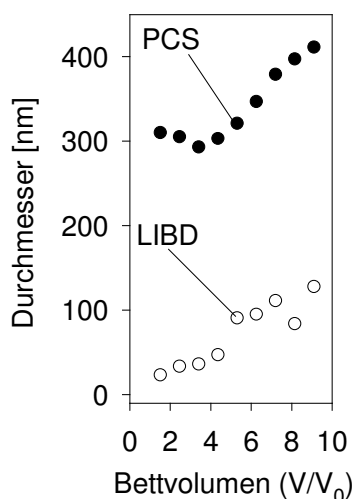


Abbildung 5-10: Vergleich der ermittelten mittleren Durchmesser aus PCS (intensitätsgewichtet) und LIBD (anzahlsgewichtet). In beiden Fällen ist ein Anstieg zu erkennen (S31).

vor und nach dem Konzentrationsmaximum ansteigt spricht gegen eine derartige Vermutung. Ein Vergleich der Meßergebnisse in Abbildung 5-10 aus dem PCS mit erhaltenen Daten aus der LIBD zeigt, daß in beiden Fällen der mittlere Durchmesser der Kolloide mit zunehmender Elutionsdauer tendenziell ansteigt.

Es muß sich folglich um eine tatsächliche Größenänderung handeln. Der gelöste Anteil an Calcium, der eine Koagulation herbeiführen könnte, kann ebenfalls ausgeschlossen werden. Wie aus Abbildung 5-11 ersichtlich ist, hat der Abfall im Konzentrationsverlauf von Calcium mit zunehmender Zyklenzahl keinerlei Auswirkungen auf den beobachteten Effekt. Auch der Abfall der Natriumkonzentration spricht gegen eine verstärkte Koagulation in der Probe mit zunehmender Elutionszeit. Möglicherweise handelt es sich um einen Effekt, der durch die Auflösungserscheinungen der Matrix hervorgerufen wird. Scheinbar werden zu Beginn bevorzugt im Mittel kleinere Kolloide freigesetzt.

In Abbildung 5-10 ist weiterhin der signifikante Unterschied der absoluten Werte zwischen den unterschiedlichen Untersuchungsmethoden auffallend. Es handelt sich hierbei nicht um einen Widerspruch, sondern liegt in der unterschiedlichen Gewichtung der Ergebnisse be-

¹⁵⁶ GROLIMUND, D.: Mobile Colloidal Particles in Subsurface Systems: Release, Transport and their Role in Contaminant Transport. Dissertation. ETH Zürich., 1998, S. 82-88

gründet und ist ein Indiz für eine sehr breite Größenverteilung. Es zeigt sich, daß nach LIBD-Messung der mittlere Anzahldurchmesser mit Werten zwischen 30 und 130 nm sehr niedrig liegt.

Durch die Veränderungen während eines Zyklus wird ein Vergleich mit dem Ergebnis des Batchversuches schwierig. In den Peakspitzen der Streuintensität sind die Ergebnisse mit Werten zwischen 360 und 400 nm laut PCS aber sehr ähnlich.

Bei den bisher erhaltenen mittleren Durchmesser handelt es sich zum einen um einen intensitätsgewichteten, zum anderen um einen anzahlgewichteten Durchmesser. Da bei der SdFFF eine Auftrennung durch die Masse erfolgt, erhält man als primäres Maß einen massengewichteten mittleren Durchmesser, der somit zwischen den beiden oben genannten liegen sollte.

5.3.4 SdFFF-Untersuchungen von Realproben

Zur Untersuchung der Realproben mittels Feld-Fluß-Fraktionierung wurden die erhaltenen Kolloide aus den Batchversuchen nochmals um den Faktor fünf mittels Zentrifugation aufkonzentriert, die aus den Säulenversuchen erhaltenen Suspensionen um den Faktor 100, um akzeptable detektierbare Elementkonzentrationen für eine ICP-AES-Messung zu erhalten. Der nominelle cut-off der Zentrifugation betrug 38 nm. Der daraus resultierende Überstand wurde als Blindwert für die Proben verwendet. Der kolloidale Bodensatz konnte mittels Ultraschallbad wieder aufgeschlämmt werden. Derartige Methoden bergen die Gefahr der Artefaktbildung. Untersuchungen zu unterschiedlichen Aufkonzentrierungsmethoden für Bodenkolloide vor einer FFF-Analyse haben aber gezeigt, daß die Größenverteilung bei den unterschiedlichen Methoden der Aufkonzentrierung vergleichbar ist¹⁵⁷.

Durch pyknometrische Dichtebestimmungen der Kolloide aus den Batchversuchen wurde eine mittlere Kolloiddichte von 2.65 g/ml ermittelt. Das entspricht einer Dichte, wie sie auch für Böden typisch ist. Da aus den Säulenversuchen zur Dichtebestimmung nicht ausreichend kolloidales Material isoliert werden konnte, wurde auch hier von der gleichen Bulkdicke ausgegangen. Durch die zur Verfügung stehende SdFFF können bei dieser Dichte Teilchen mit Durchmessern von wenigstens 30 nm aufgetrennt werden. Alle Partikel, die kleiner sind, werden wie gelöste Spezies nicht retardiert und im sogenannten Voidpeak zu Beginn der Elution ausgewaschen.

Für Untersuchungen von Bodenkolloiden^{157,158,159} werden üblicherweise Elutionsmittel verwendet, die im neutralen pH-Bereich zusätzlich mit Tensiden versetzt sind. Kolloide mit (hinsichtlich des Vorzeichens) potentiell heterogenen Oberflächenladungen können dadurch sterisch oder durch teilweise Ladungsumkehr stabilisiert werden. Auf Grund des basischen Charakters der hier zu untersuchenden Dispersionen wurde 1 mM NaOH als Eluent verwendet. Bei dem so erhaltenen pH-Wert von nahezu 11 ist eine homogene Oberflächenladung

¹⁵⁷ BECKETT, R.; NICHOLSON, G.; HART, B.T.; HANSEN, M.; GIDDINGS, J.C.: Separation and Size Characterization of Colloidal Particles in River Water by Sedimentation Field-Flow Fractionation. In: *Water Research* 22 (1988), S. 1535-1545

¹⁵⁸ RESCHIGLIAN, P.; PASTI, L.; DONDI, F.: Simulation and Optimization of Power-Programmed SdFFF: Applications for Fractionating and Characterizing Submicrometer Particulate Matter in River Water. In: *J Chromatogr. Sci.* 30 (1992), S. 217-227

¹⁵⁹ MURPHY, D.M.; GARBARINO, J.R.; TAYLOR, H.E.; HART, B.T.; BECKETT, R.: Determination of Size and Element Composition Distributions of Complex Colloids by Sedimentation Field-Flow Fractionation-Inductively Coupled Plasma Mass-Spectrometry. In: *J. Chromatogr.* 642 (1993), S. 459-467

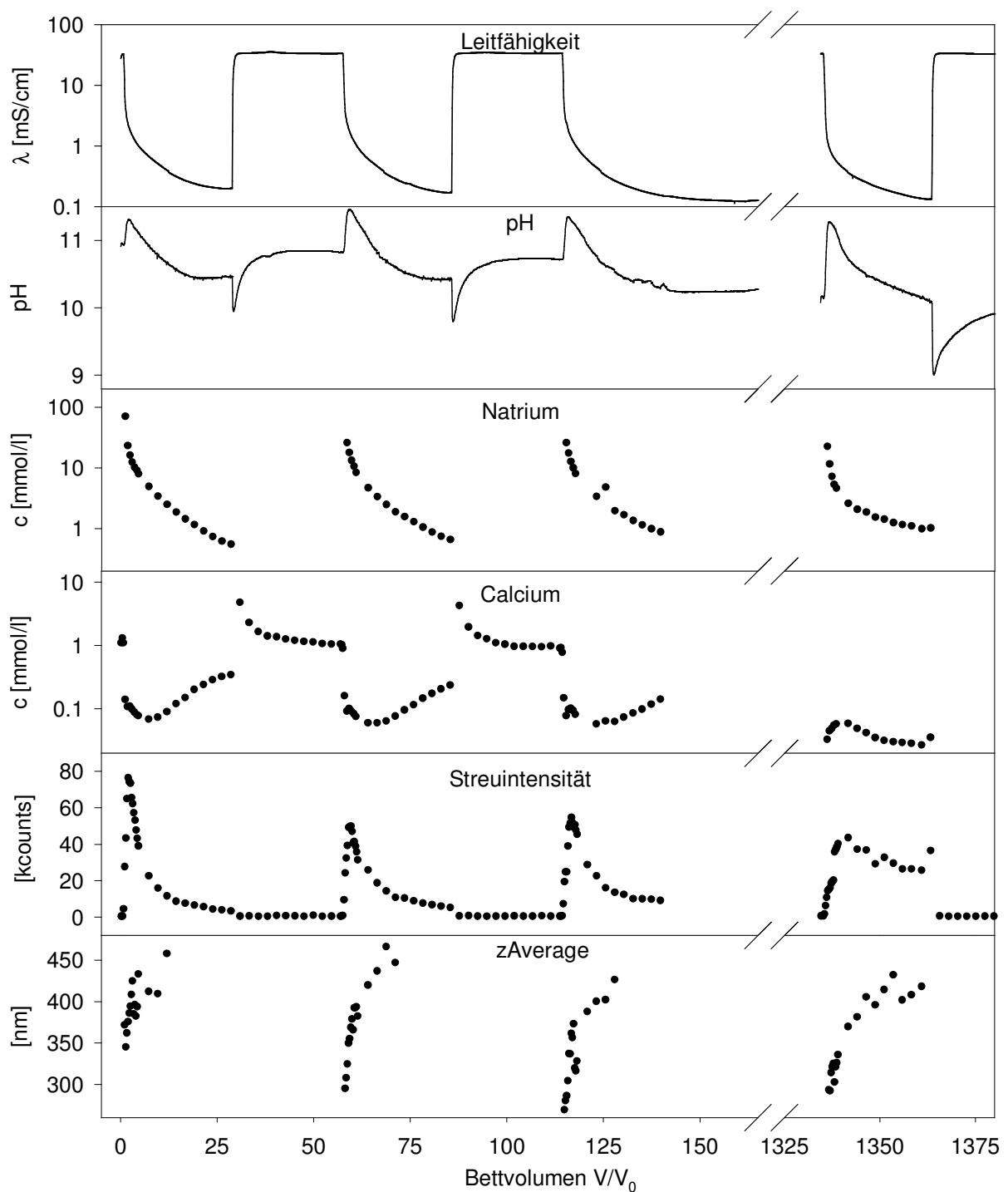


Abbildung 5-11: Typischer Verlauf der PCS-Messungen im Säulenversuch (S115). Während eines Elutionszyklus scheinen die mittleren Durchmesser anzusteigen. Parameter: Körnung 0,71-1,4 mm; Mittlere Verweilzeiten: 0,844 h; Elution vor 1. Kolloidmobilisierung: 5 Tage.

gewährleistet. Die Ionenstärke gewährleistete eine Ausdehnung der diffusen Schicht, die zum einen groß genug ist, um die Stabilität der Kolloide zu erhalten und zum anderen klein genug ist, um die für die SdFFF ungünstigen sterischen Effekte zu vernachlässigen¹⁶⁰. Weitere Parameter sind im experimentellen Teil aufgelistet.

5.3.4.1 Größenverteilung und Beurteilung der Konzentrationssignale

Zur Beurteilung der Konzentrationssignale des UV-Detektors im Vergleich mit den Elementkonzentrationen sowie zur Ermittlung der Größenverteilung wurden die in Batch- und Säulenversuch erhaltenen Dispersionen mittels SdFFF aufgetrennt und online mittels UV-Detektor und ICP-AES untersucht. Der Verlauf der Elementkonzentrationen sowie das erhaltene UV-Signal aufgetragen gegen die Retentionszeit sind in Abbildung 5-12 dargestellt. Je höher die Retentionszeit desto größer die Masse der Kolloide. Andere Schwermetalle als Zink und Eisen konnten nicht oder nur weit unterhalb der Nachweisgrenze gefunden werden.

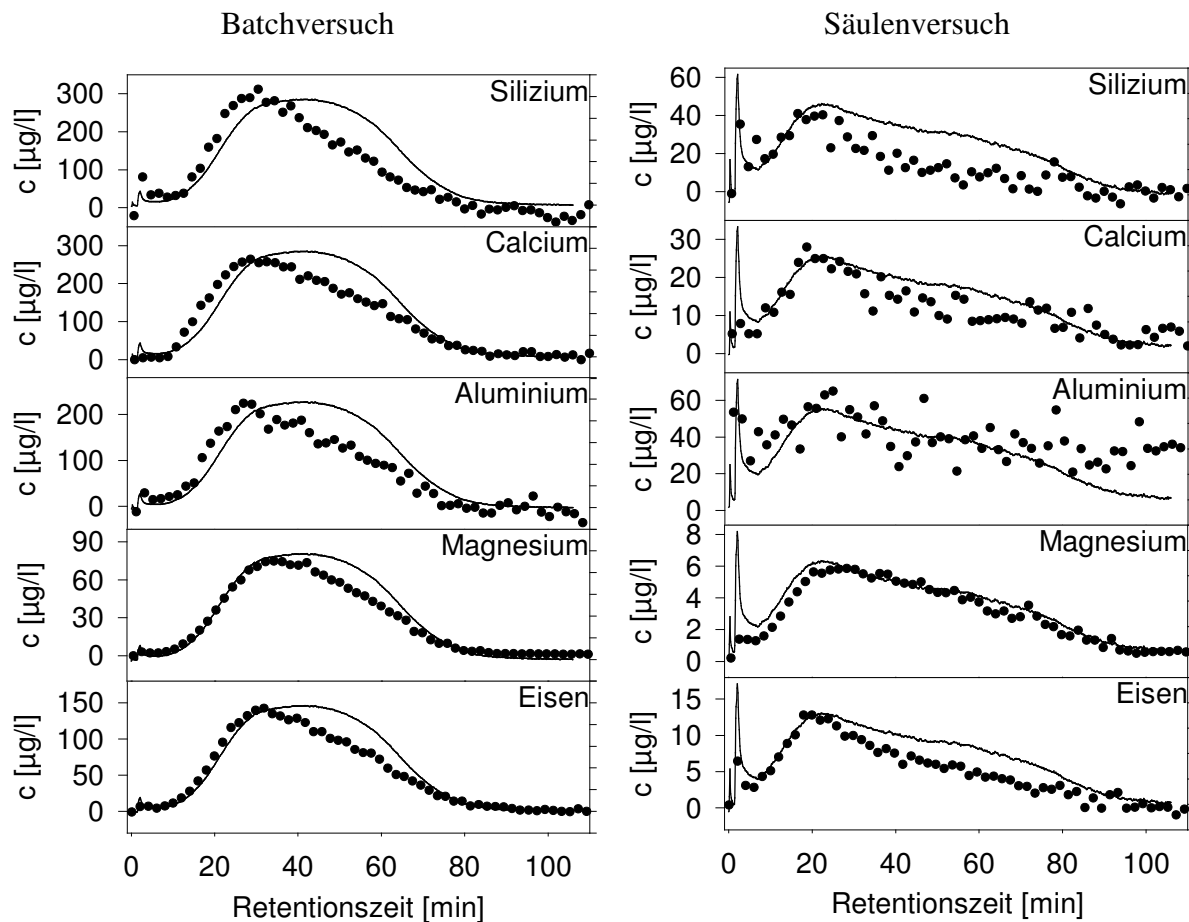


Abbildung 5-12: Verlauf von UV-Signal (durchgezogene Linie, willkürliche Einheiten) und einzelnen Elementspuren (geschlossene Symbole) im Batch- und Säulenexperiment B4 und S115.

Die für die Proben des Batchexperimentes erhaltenen Konzentrationen sind um eine Größenordnung höher als für die des Säulenexperimentes. Dadurch unterliegt bei den Proben des Batchexperimentes ein Vergleich der einzelnen Elementspuren mit dem UV-Signal einer grö-

¹⁶⁰ MORI, Y.; SCARLETT, B.; MERKUS, H.G.: Effects of Ionic Strength of Eluent on Size Analysis of Submicrometre Particles by Sedimentation Field-Flow Fractionation. In: *J. Chromatogr.* 515 (1990), S. 27-35

ßeren Reproduzierbarkeit. Vor allem bei Messungen zum Säulenversuch wurde nahe der Nachweisgrenze gemessen.

Auf den ersten Blick sind die Konzentrationsverläufe der unterschiedlichen Elemente in Abhängigkeit von der Retentionszeit im **Batchexperiment** sehr ähnlich. Ein Vergleich zwischen Elementkonzentrationen und UV-Intensität zeigt, daß das UV-Signal zu großen Kolloiden (d.h. hohe Retentionszeit) hin die tatsächliche Konzentration überbewertet. Die Abweichungen machen sich durch ein überhöhtes UV-Signal nach einer Laufzeit von größer 30 Minuten bemerkbar. Dies ist auf die nicht-linearen Eigenschaften des UV-Signals zurückzuführen.

Bei genauerer Betrachtung des Versuches finden sich Unterschiede im Konzentrationsverlauf der Elemente, vor allem im Voidpeak zu Beginn des Fraktogramms, der nicht retardierte Anteile enthält. Ausgewaschen werden gelöste Spezies sowie Kolloide, die auf Grund ihrer niedrigen Masse keiner Retention unterliegen. Die Elutionszeit des Voidpeaks entspricht bei gegebener Fließgeschwindigkeit dem Kanalvolumen. Der niedrige Voidpeak ist in seiner Zusammensetzung vor allem durch Anteile an Silizium und Aluminium stark geprägt. Calcium, Magnesium und Eisen treten dagegen kaum auf. Ähnlich verhält es sich direkt nach dem Voidpeak: Während Aluminium und Silizium im Vergleich zum ersten Meßpunkt noch erhöht vorliegen, kommt es in den anderen Fällen zu einer geringeren Erhöhung. Ein absoluter Vergleich der Elemente im Voidpeak ist unter den gegebenen apparativen Verhältnissen unrealistisch. Besonders in diesem Bereich finden sich in kurzer Zeit starke Konzentrationschwankungen, die sich durch die sequentielle Elementmessung nicht mehr auflösen lassen, da die Messung eines Elementes im Durchschnitt 10 Sekunden dauert. Dies ist der Nachteil des zur Verfügung stehenden sequentiellen ICP-AES gegenüber einem Simultangerät, bei dem sämtliche Elemente parallel gemessen werden.

Zur besseren Beurteilung des Zusammenhanges von Elementzusammensetzung und Größe der Kolloide wurden die Elementkonzentrationen zur Calcium- bzw. Magnesiumkonzentration ins Verhältnis gesetzt und gegen die Retentionszeit aufgetragen. Abbildung 5-13 (a) bzw. (b) zeigen die entsprechenden Ergebnisse für die Dispersionen des Batchexperimentes. Diese Art der Auftragung zeigt eine uneinheitliche Elementzusammensetzung über den gesamten Größenbereich. Weiterhin weisen die Werte für Aluminium und Silizium auf Grund mangelnder Empfindlichkeit des Meßgerätes (ICP-AES) eine große Streuung auf. Trotzdem zeigt Abbildung 5-13 (a) eine kontinuierliche Abnahme des Calciumanteils (\Rightarrow Me/Ca steigt) bis zum Peakmaximum (bei ca. 40 min. Retentionszeit) mit anschließendem erneutem Anstieg im Verhältnis zu Aluminium, Silizium und Magnesium. Das Fe/Ca- sowie Zn/Ca-Verhältnis bleibt ab ca. 35 min. nahezu konstant.

Annähernd konstante Verhältnisse wurden über das gesamte Fraktogramm zwischen Eisen bzw. Zink und Mg gefunden. Silizium, Aluminium und Calcium hingegen nehmen im Verhältnis zu Magnesium bis zu einer Retentionszeit von ca. 40 min ab. Silizium und Aluminium bleiben dann nahezu konstant, wogegen das Verhältnis Calcium zu Magnesium ab einer Laufzeit von 60 min wieder ansteigt. Diese Vergleiche für die Kolloide der Batchexperimente zeigen, daß die Schwermetalle Eisen und Zink zu größeren Partikeln hin einen höheren Anteil an der Gesamtzusammensetzung einnehmen. Die Elemente Silizium, Aluminium und Calcium bleiben jedoch über den gesamten Größenbereich als Hauptbestandteile bestehen. Der Calciumanteil der Kolloide ist im Vergleich zu Aluminium und Silizium bei Retentionszeiten

(< 20 min) und großen Retentionszeiten (> 60 min) am höchsten und besitzt ein Minimum bei ca. 35 min.

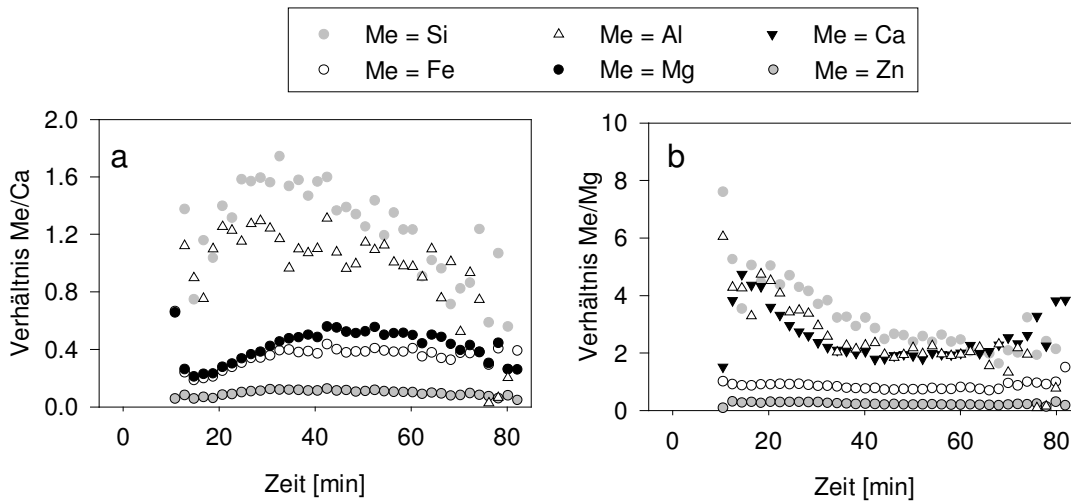


Abbildung 5-13: Molare Verhältnisse Element zu Calcium (a) bzw. Magnesium (b) für Suspensionen aus dem Batchversuch. Der Calciumanteil nimmt vor allem zu kleinen Retentionszeiten hin überdurchschnittlich zu. Magnesium weist ein ähnliches Verhältnis wie Eisen und Zink auf. Ihr Anteil an der Elementzusammensetzung ist bei großen Kolloiden höher.

Bei den **Säulenversuchen** waren die Konzentrationen trotz der 100-fachen Aufkonzentrierung der eluierten Dispersion um bis zu eine Größenordnung niedriger! Die Ergebnisse in Abbildung 5-14 zeigen, daß vor allem der Verlauf der Hauptelemente Silizium, Aluminium und Calcium eine hohe Streuung aufweist, da die Konzentrationen nahe der Nachweisgrenze des Gerätes liegen. Dennoch läßt sich sagen, daß auch im Fall der Säulenversuche die Maxima der Elementspuren mit dem des UV-Signals übereinstimmen. Dies gilt nicht für Magnesium, das etwas später sein Elutionsmaximum erreicht.

Weitere Vergleiche und Aussagen analog der Dispersionen des Batchexperimentes lassen sich jedoch auf Grund der großen Streuung der Konzentrationen der Hauptbestandteile nicht machen. Auffällig ist der im Vergleich zum Batchexperiment wesentlich stärker ausgeprägte Voidpeak, der einen nennenswerten Anteil an Eisen enthält. Dies weist auf einen hohen gelösten Anteil oder sehr kleine Eisen enthaltende Kolloide hin. Dieser Voidpeak wird später eingehender untersucht (Kapitel 5.3.4.2).

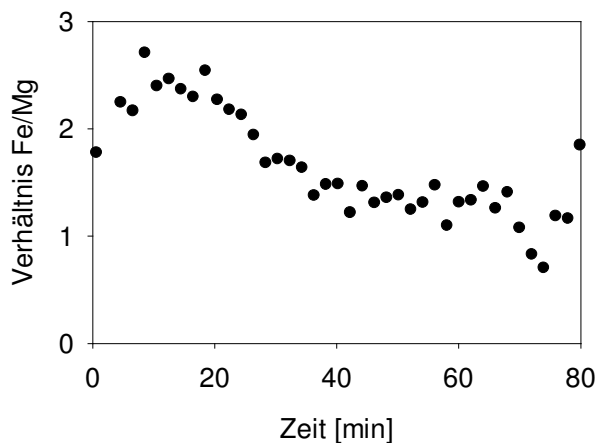


Abbildung 5-14: Verhältnis Eisen zu Magnesium im Säulenversuch (S115). Anders als beim Batchversuch ist hier kein konstantes Verhältnis zu finden.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß sowohl im Batch- als auch im Säulenversuch die Elementzusammensetzung der Kolloide über den gesamten Größenbereich variiert. Daraus resultiert ein unterschiedliches Retentionsverhalten der Elemente bei der Auftrennung der Kolloide, das sich an den Konzentrationsmaxi-

ma bei unterschiedlichen Retentionszeiten zeigt. Eine Überprüfung der Konzentrationslinearität des UV-Detektors mit Elementkonzentrationen erweist sich als schwierig.

Eine bessere Beurteilung ermöglicht die für die Elementspuren und das UV-Signal aus den Fraktogrammen berechnete Kolloidgröße. In Abbildung 5-15 ist für den Batchversuch die errechnete relative Masse gegen den Kolloiddurchmesser für die Elemente Magnesium, Calcium, Silizium und Eisen im Vergleich mit dem UV-Signal aufgetragen. In Abbildung 5-16 ist die entsprechende Darstellung für die auswertbaren Elemente Magnesium und Eisen des Säulenversuches zu finden.

Als Konzentrationsdetektor eignet sich aus analytischer Sicht beim Batch- wie auch beim Säulenexperiment die Elementspur des Magnesiums auf Grund der hohen Empfindlichkeit bei der Atomemissionsspektroskopie am besten. Sämtliche Konzentrationen von Magnesium liegen deutlich oberhalb der Nachweisgrenze. In beiden experimentellen Methoden liefern UV-Signal und Magnesiumkonzentration die beste Übereinstimmung. Eine reine Betrachtung von Magnesium verfälscht allerdings das Ergebnis. Den bereits erwähnten Unterschieden in der Elementzusammensetzung in Abhängigkeit von der Retentionszeit wird bei nur einer Elementuntersuchung keine Rechnung getragen. Die Auswahl des Elementes sollte von der Fragestellung der Untersuchung abhängig gemacht werden. Es kann z.B. von Interesse sein, daß vor allem die Elemente berücksichtigt werden, die einen großen Massenanteil an der Gesamtzusammensetzung aufweisen. Schwierig ist jedoch, daß Elemente, für die die Empfindlichkeit des Gerätes zu niedrig ist (z.B. Aluminium und Silizium) vor allem bei den Säulenversuchen nicht auswertbar sind. Calcium ist von den Hauptelementen der Schlacke am besten geeignet. Hintergrund der Arbeit ist jedoch der Transport toxikologisch relevanter Schwermetalle, die allerdings mit Ausnahme von Zink über den gesamten Größenbereich nicht in nennenswerten Konzentrationen meßbar sind. In bisherigen Ergebnis-

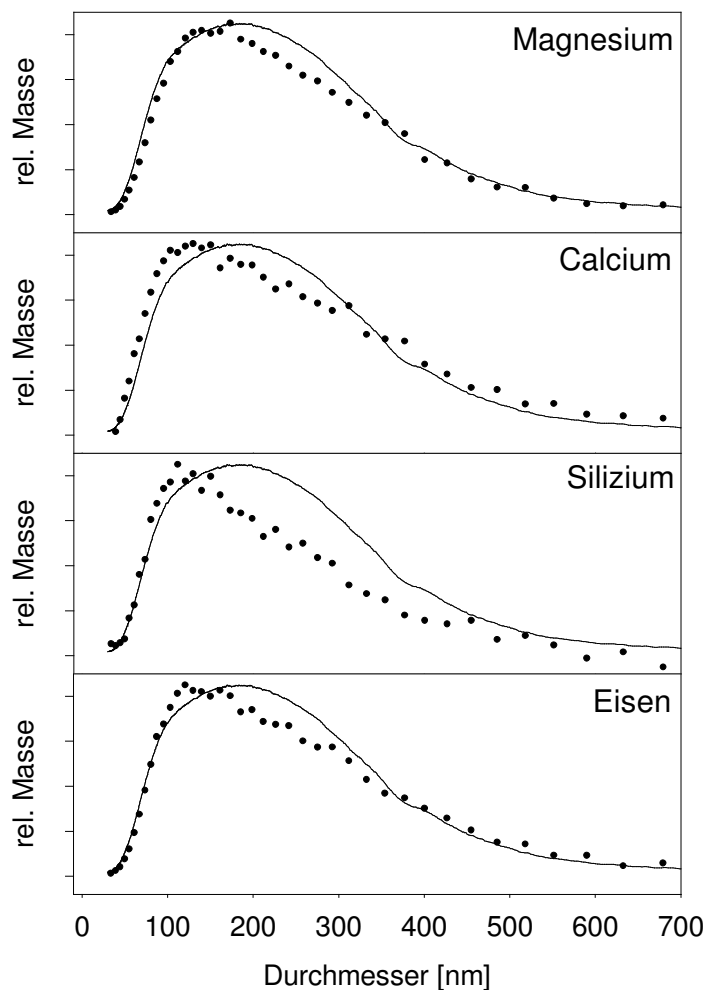


Abbildung 5-15: Für die Konzentrationssignale berechnete Kolloidgrößen (rel. Masse und Durchmesser), der Dispersionen des Batchexperimentes B4. Angenommene Teilchendichte: 2.65 kg/l.

sen haben sie ein ähnliches Verhalten wie Eisen gezeigt (Kapitel 4.1.2). So liegt es nahe bei dieser Fragestellung vor allem Eisen zu untersuchen.

Ein Vergleich der mittleren Durchmesser d_m berechnet für die verschiedenen Konzentrations-signale (UV, sowie Elementspuren, Tabelle 5-2) zeigt, daß sie mit Ausnahme von Silizium im Batchexperiment nahezu übereinstimmen. Der Säulenversuch weist eine leichte Überbewertung des mittleren Durchmessers bei Verwendung von Magnesium als Konzentrationssignal auf, die durch die spätere Elution des Elementes nach dem Voidpeak hervorgerufen wird.

Trotz der unterschiedlichen Größenverteilung zwischen Batch- und Säulenexperiment sind diese mittleren Durchmesser in den hier gezeigten Beispielen sehr ähnlich. Die Größenordnung ist typisch für Kolloide wie sie auch in natürlichen Systemen mit Hilfe der Feld-Fluß-Fraktionierung gefunden werden¹⁶¹.

Der Vergleich der mittleren Durchmesser in Tabelle 5-2 zeigt, daß trotz Abweichungen zwischen den Elementspuren und UV-Signal letzteres als Konzentrationsdetektor in erster Näherung als ausreichend angesehen werden kann. Meist ist es jedoch nicht ausreichend, den mittleren Durchmesser alleine als Maßstab zu nehmen. Trotz ähnlicher Werte können die tatsächlichen Verläufe sehr unterschiedlich sein.

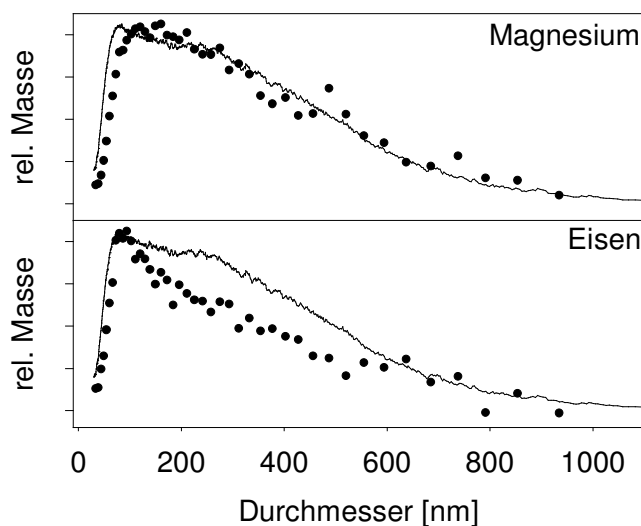


Abbildung 5-16: Für die auswertbaren Konzentrations-signale UV, Magnesium und Eisen in Abhängigkeit von der berechnete Kolloidgröße (rel. Masse und Durchmesser) der Dispersion eines Säulenversuche (S115).

Tabelle 5-2 häufigster und mittlere Durchmesser (d_h bzw. d_m) aus UV-Signal und Elementspur als unterschiedliche Berechnungsgrundlage. d_h wurde graphisch ermittelt, d_m aus den Ergebnissen berechnet.

Signal/Element	d_h [nm]	d_m [nm]
Batchversuch		
UV	185	203
Mg	148	206
Ca	128	211
Si	115	170
Fe	130	206
Säulenversuch		
UV	85	214
Mg	145	237
Fe	90	207

Beim Vergleich zwischen den Elementspuren und UV-Signal erweist sich erstere Methode als die exaktere. Je nach Fragestellung lassen sich einzelne Elementspuren als Konzentrationsindikatoren vergleichen und dadurch Ergebnisse spezifisch interpretieren. Einfache kolloidale Systeme mit konstantem Elementverhältnis können Hinweise auf eine kristalline Zusammensetzung sein. Da dies in den vorhandenen Beispielen nicht vorliegt, kann eine homogene Kristallinität ausgeschlossen werden. Die sehr differenzierte Untersuchung der Größenverteilung aus der Elementanalyse ist damit an sich dem vergleichsweise ungenauen Ergebnis aus dem

¹⁶¹ BECKETT, R; HART, B.T.: Use of Field-Flow Fractionation Techniques to Characterize Aquatic Particles, Colloids and Macromolecules. In: BUFFLE, J. und LEEUWEN, H.P. van: Environmental Particles. Bd. 2., S. 165-205

UV-Signal vorzuziehen. Im Anbetracht der Komplexität des Systems Schlacke erscheint das UV-Signal für die Beschreibung der Kolloidgröße akzeptabel und ist ein Kompromiß zur sehr aufwendig zu ermittelnden Elementspur.

5.3.4.2 Beurteilung des nicht retardierten Kolloidanteils

Das UV-Signal während des Voidpeaks kann relativ zum eigentlichen aufgetrennten Peak sehr hohe Werte annehmen. Besonders stark ist dies im Säulenversuch ausgeprägt. In Abbildung 5-17 sind Fraktogramme von Lichtstreuungssignal und UV-Signal sowie die errechnete Massenverteilung von Batchversuch B4 dargestellt. Untersuchungen des Überstandes nach Ultrazentrifugation (cut-off 3.5 nm) zeigten sowohl beim Batch- als auch beim Säulenversuch eine Verringerung der Fläche unter dem UV-Signal auf unter 10 % des Ausgangswertes. Der Großteil der im Voidpeak befindlichen Stoffe liegen damit nicht gelöst sondern partikulär vor.

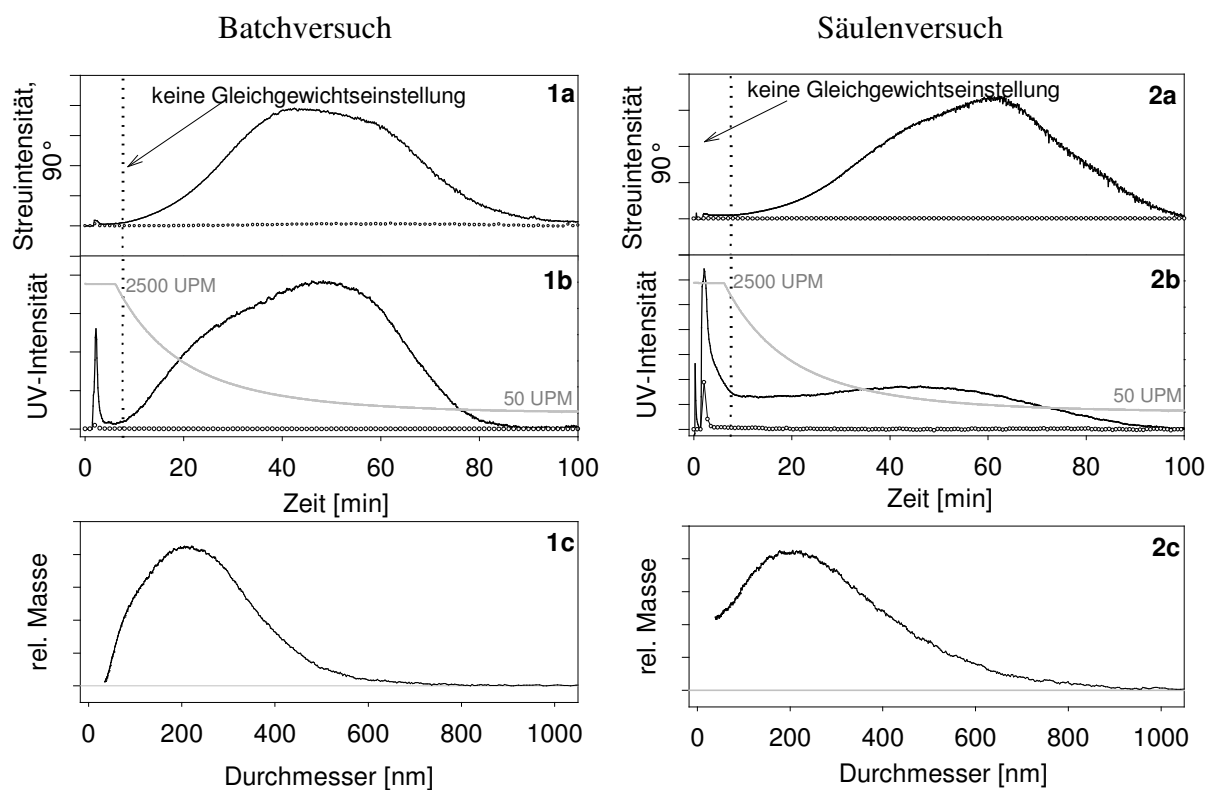


Abbildung 5-17: Kurvenverläufe während des Versuches zur Auftrennung von Kolloiden aus dem Batchversuch ZV4 (1) und Säulenversuch S115 (2). Neben der Dispersion wurde auch der Überstand nach intensiver Zentrifugation zur Ermittlung der Untergrundlinie untersucht. Die Grafiken zeigen (a) das Signal aus dem Streudetektor, (b) das UV-Signal sowie die Programmierung der Umdrehungsgeschwindigkeit der SdFFF, (c) die aus dem UV-Signal errechnete relative Massenverteilung.

Ein Vergleich zwischen 90°-Streulichtdetektor mit seiner starken Größenabhängigkeit und dem UV-Signal als Konzentrationssignal zeigen, daß es sich um sehr kleine Teilchen handeln muß. Qualitativ gibt das Streusignal zu Beginn des Fraktogrammes Auskunft über die Größe der kolloidalen Zusammensetzung. Der sehr niedrige Peak als Zeichen niedriger Streuintensität sowie eine geringe Winkelabhängigkeit der Detektoren lassen auf eine geringe Größe schließen.

Der untere cut-off von ca. 30 nm, der sowohl bei Batch-, als auch bei Säulenexperiment durch die Probenbehandlung die untere Größengrenze darstellt, sollte ausreichend sein, um sämtliche in den Proben befindlichen Größen im Kanal aufzutrennen. Ein Voidpeak sollte deshalb nicht mehr vorhanden sein. Die Tatsache, daß dennoch nicht retardierte Bestandteile existieren, muß ein Artefakt sein, das an der weiteren Aufbereitungsschritte liegen muß. Möglicherweise werden lose Aggregate durch das zum Aufschlännen der Kolloide notwendige Ultraschallbad aufgebrochen. Dieser Effekt kann durch das zur Redispersierung verwendete entionisierte Wasser auf Grund der damit verbundenen Erniedrigung des Elektrolytgehaltes noch verstärkt werden. Beim Säulenversuch ist dieser Effekt stärker ausgeprägt. Daher wurde hier der Schwermetallanteil bezogen auf die kolloidale Gesamtkonzentration des jeweiligen

Tabelle 5-3: Prozentualer Schwermetallanteil kleiner Fraktionen am gesamten Kolloidgehalt nach unterschiedlicher Ultrazentrifugation aus einem Säulenversuch (S115). Mittelwert und absolute Standardabweichung wurden aus 8 Einzelmessungen berechnet. Als gelöst wurde der Überstand bei einem cut-off von 3 nm angenommen!

Größenfraktion	%				
	Fe	Zn	Cu	Pb	Cr
28 – 3 nm	17±3	13±4	29±3	26±10	29±23
14 – 3 nm	8±2	1±5	21±4	8±3	23±25

Elementes ermittelt (Tabelle 5-3). Zu diesem Zweck wurde das Eluat aus der Säule mit unterschiedlicher Dauer und Umdrehungsgeschwindigkeit in der Ultrazentrifuge behandelt. Es zeigt sich, daß je nach Schwermetall ein sehr hoher Prozentsatz in diesen sehr kleinen Kolloiden vorhanden ist! Bis zu 29 % des gesamten kolloidal vorliegenden Kupfers sind im Größenbereich unter 28 nm vertreten! Auch unter 14 nm berechnetem cut-off können nennenswerte Schwermetallgehalte festgestellt werden.

5.3.4.3 Zeitliches Verhalten der Größenverteilung

Ein Zeichen für die Stabilität der Dispersion ist der Vergleich der Größen zu unterschiedlichen Zeitpunkten. Vor der jeweiligen Untersuchung wurden die Proben stets etwa 30 Sekunden im Ultraschallbad behandelt. Die Fraktogramme aus Batch- und Säulenversuch zu unterschiedlichen Zeitpunkten sind in Abbildung 5-18 zusammengefaßt. Die aus der Verteilung resultierenden mittleren Durchmesser in Tabelle 5-4.

Besonders der untere Größenbereich ist zugunsten einer größeren Fraktion mit zunehmender Zeit rückläufig. Die Höhe des Voidpeaks nimmt dadurch ab. Die Behandlung im Ultraschall weist keine erneute Zerkleinerung der Aggregate auf. Die Größenverteilung im **Batchversuch** verändert sich durch die Standzeit nicht sehr wesentlich. Hier ist nur eine geringe Erhöhung des Kolloidanteils unter 200 nm auf Kosten der nicht retardierten Kolloide im Voidpeak zu erkennen. Im **Säulenversuch** entsteht durch längeres Stehen der

Tabelle 5-4: mittlere Durchmesser d_m nach unterschiedlichen Standzeiten der Probe.

Batchversuch		Säulenversuch	
Standzeit	d_m	Standzeit	d_m
1 Tag	201	1 Tag	215 nm
18 Tage	190	5 Tage	217 nm
50 Tage	198	34 Tage	213 nm

Probe eine zusätzlicher Peak in der Größenverteilung mit einem Maximum bei 110 nm, bedingt durch die Aggregation der nicht retardierten Partikel, der fast ausschließlich aus Kolloiden resultiert. Da ihr Anteil sehr hoch ist, haben diese durch ihre Aggregation einen großen

Einfluß auf die Kolloidverteilung. Die Peakflanke des Fraktogramms bleibt ab 40 min relativ unverändert.

Damit ist die Stabilität der kleineren Kolloidanteile zu gering, um über den beobachteten Zeitraum eine konstante Größenverteilung zu bewerkstelligen. Es entstehen Kolloidaggregate, die auch mit Hilfe einer Behandlung im Ultraschallbad nicht mehr aufgebrochen werden können. Die größeren Kolloide scheinen in beiden Experimenten stabil zu bleiben. Die Ergebnisse sind hier konstant. An den erhaltenen mittleren Durchmessern ist zu erkennen, daß sie nur bedingt aussagekräftig sind. Vor allem beim Säulenversuch sieht man, daß die Größenverteilung trotz ähnlicher mittlerer Durchmesser durchaus sehr unterschiedlich sein kann.

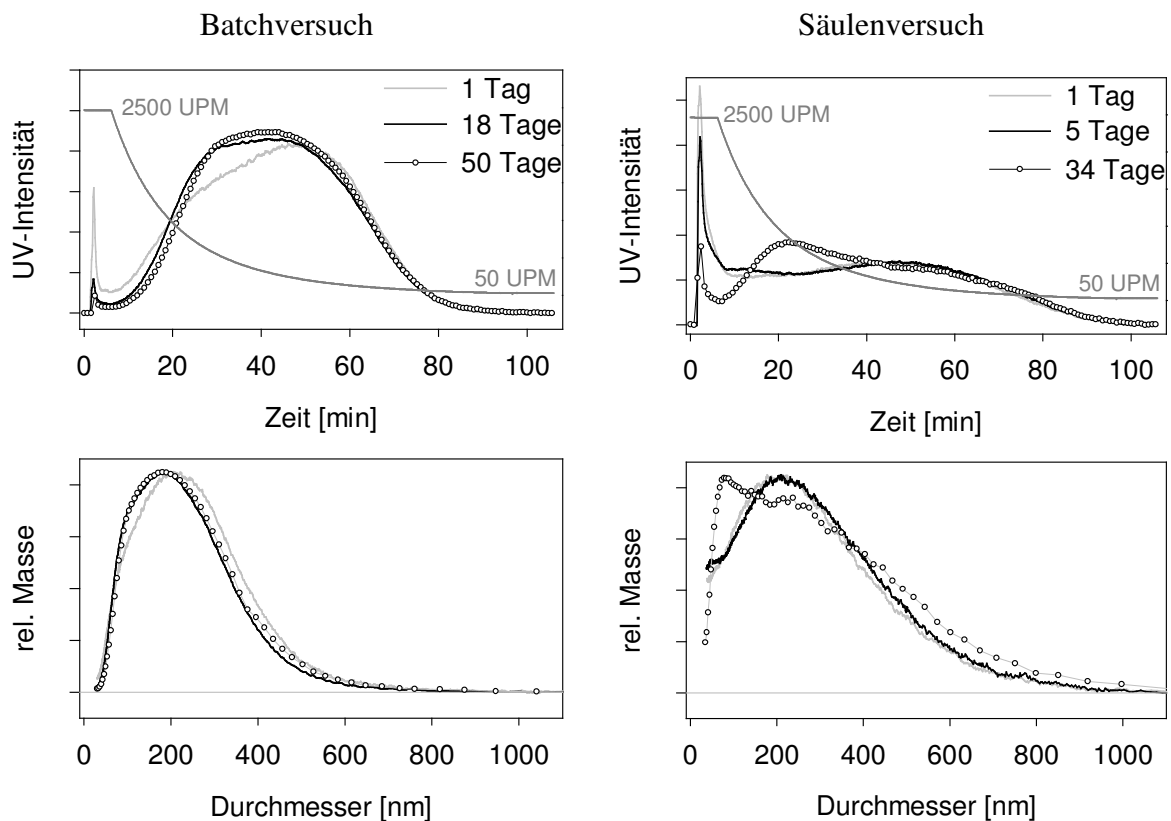


Abbildung 5-18: Fraktogramme und Größenverteilungen von Batch- und Säulenversuch zu unterschiedlichen Zeitpunkten nach der Probenherstellung. In beiden Fällen tritt mit der Zeit eine mehr oder weniger starke Veränderung der Größenverteilung ein. In allen Fällen wurde die Probe vor der Untersuchung im Ultraschallbad behandelt.

5.4 Zusammenfassung und Diskussion

Die zur Verfügung stehenden Methoden eignen sich nur bedingt zur Analyse von Kolloiden mit komplexer Zusammensetzung, wie sie in natürlichen aquatischen Systemen bzw. bei der Elution von Multikomponentensystemen wie Schlacken vorkommen. Vielmehr herrscht bezüglich einer Größenbestimmung noch erheblicher allgemeiner analytischer Forschungsbedarf. Ein breites Spektrum an Partikelformen und -strukturen erschweren eine Aussage. Diese Anisometrie der Teilchen verkompliziert eine vollständige Aufklärung der Größenverteilung in Lösung. Aber auch unter Verwendung eines sphärischen Äquivalentradius sind die gegebenen Methoden nur teilweise dazu geeignet, realistische Größenverteilungen fundiert zu ermitteln.

Bei Ergebnissen aus der PCS-Messung handelt es sich um eine stark größenabhängige intensitätsgewichtete Durchmesser. In Realproben sind massen- oder anzahlbezogene Größenverteilungen einer Intensitätsverteilung vorzuziehen. Die ersten orientierenden Ergebnisse der anzahlbezogenen Durchmesser durch die LIBD-Messung sind deshalb eine gute Ergänzung zu den erhaltenen Werten. Die Ergebnisse beider Messungen sind vor allem zum Aufzeigen von Trends geeignet. Dieser zeigt beim Batchversuch nach einem anfänglichen Abfall bei vergleichsweise hohen Salzkonzentrationen eine Konstanz über den restlichen Trübungsbereich. Der Anstieg der Größe während einer Kolloidelution im Säulenversuch konnte nicht eindeutig geklärt werden. Ein Artefakt kann aber unter anderem auf Grund der analog erhaltenen Ergebnisse aus LIBD-Messungen mit großer Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden.

Die Auftrennung von konzentrierten Kolloidproben liefert ein ausgewogeneres Bild. Eventuelle Inhomogenitäten in der Dichte der Teilchen sowie eine Bildung von Artefakten durch den Aufkonzentrierungsschritt der Kolloide können aber nicht berücksichtigt werden. Im vorliegenden Fall konnte bestätigt werden, daß die online-Detektion mittels UV-Signal als Konzentrationsdetektor eine ausreichende Genauigkeit liefert. Da der Detektor eine Massenverteilung liefert, die naturgemäß eine geringere Abhängigkeit vom Durchmesser aufweist (3. Potenz), sind die erhaltenen mittleren Durchmesser niedriger als beim PCS. Ergebnisse aus einzelnen Massenspuren bringen zusätzlich die Erkenntnis, daß die Elementzusammensetzung auch über den Größenbereich uneinheitlich ist, was bei der heterogenen Matrix auch zu erwarten ist.

Trends in der Größenverteilung, wie sie im Säulenversuch durch PCS-Messungen nachgewiesen wurden, können mit dem verwendeten Aufbau auf Grund des notwendigen hohen Probenverbrauchs für eine Aufkonzentrierung nicht bestätigt werden. Die zeitliche Auflösung ist deshalb beim PCS wegen der niedrigeren Detektionsgrenze besser. Die erhaltenen Resultate aus der SdFFF liefern dagegen detailliertere Aussagen über die Größenverteilung.

Beide Kolloidgrößenverteilungen aus Batch- und Säulenexperiment sind sehr ähnlich, wenn vom nicht retardierten Kolloidanteil abgesehen wird, welcher, bedingt durch die Versuchsdurchführung, im Säulenversuch einen erheblich höheren Beitrag zur Gesamtmenge liefert. Dieser Bereich ist auch der Anteil bei dem Instabilitäten auftreten, die eine Verringerung des Voidpeaks und eine Veränderung der Größenverteilung des retardierten Bereiches bewirken.

Untersuchungen des Zetapotentials, die eine relativ gute Stabilität im untersuchten pH-Bereich vorhersagen, können derart kleine Kolloide nicht erfassen und stehen damit nicht im Widerspruch zu den erhaltenen Ergebnissen der Stabilitätsmessung mittels SdFFF. Da auch diese Methode auf ähnlichen physikalischen Vorgaben der Streuintensität wie eine PCS-Größenmessung beruhen, werden kleine Teilchen in Gegenwart einiger größerer Partikel nicht erkannt. Das Ergebnis der SdFFF-Messung für den Säulenversuch wird durch zusätzliche Untersuchungen des Schwermetallgehaltes aus dem Voidpeak abgerundet. Der Beitrag an sehr kleinen Kolloiden (< 30 nm!) zur Gesamtgrößenverteilung ist hinsichtlich ihres Schwermetallgehaltes signifikant.

Dieser hohe Anteil an kolloidalen Partikeln im unteren Nanometerbereich läßt sich durchaus mit der Vorstellung einer glasartigen Schlackematrix vereinbaren (vgl. Kapitel 2.2), bei der schlechter lösliche kleinste Fragmente in der stark inhomogenen Matrix partikulär in Lösung gehen. Bei Freisetzung von elementarem Eisen oder löslicher Eisen-(III)-Salze können weiterhin, wie in Kapitel 3.4.1 bereits erwähnt, schwer lösliche Eisenhydroxidflocken entstehen, die kolloidal als Partikel von wenigen Nanometern Durchmesser in Lösung für bestimmte Zeit stabilisiert werden können.

6 Transport von Kolloiden in der Schlackematrix

6.1 Allgemeines

6.1.1 Theorien und Grundlagen zur Transportbeschreibung

Bisher wurde die Kolloidmobilisierung sowie deren Elementzusammensetzung und Morphologie eingehend untersucht. Die Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß unter bestimmten Voraussetzungen eine Mobilisierung von kolloidgebundenen Schwermetallen möglich ist. Die bisherigen Ergebnisse zur Kolloidfreisetzung geben jedoch noch keine Auskunft über die Reichweite eines Transportes. Da während eines Kolloidtransports in der Regel immer Wechselwirkungen mit der Matrix als Sorptiv bestehen, können sich, je nach Eigenschaften von Matrix, Kolloiden und Zusammensetzung der Lösung, unterschiedlich große Reichweiten ergeben (siehe auch Kapitel 1.4.2.2).

Die Methode einer makroskopischen Auswertung des Transportverhaltens aus experimentellen Versuchen benötigt eine geringe Kenntnis über das System. Ausgangspunkt ist hier die sogenannte Konvektions-Dispersionsgleichung, die Veränderungen im System, nicht aber tatsächliche Mechanismen beschreibt. Es wird auf einfache Weise der Ablauf als Funktion des Zulaufes aus experimentellen Daten gewonnen. Die Transformation eines willkürlichen Eingangssignals ermöglicht bei einem linearen System eine Berechnung der Ausgangsfunktion¹⁶². Ein „lineares System“ bedeutet in den verwendeten Säulenversuchen eine makroskopisch homogene Schüttung des Schlackematerials. Dies wird durch einen engen Korngrößenbereich ermöglicht.

Unter stationären gesättigten Flußbedingungen kann der Partikeltransport in einer porösen Matrix wie folgt hinreichend genau mit der eindimensionalen Konvektions-Dispersionsgleichung beschrieben werden. Die axiale Dispersion wird bei diesem Ansatz vernachlässigt. Für Partikelmobilisierung bzw. -immobilisierung werden entsprechende Terme für Entfernung bzw. Produktion der Partikel hinzugefügt¹⁶³:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_p \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v_p \frac{\partial c}{\partial x} - k_d c + \frac{\rho_b}{\epsilon} k_r s \quad \text{Gleichung 6-1}$$

Die Gleichung beschreibt die Entwicklung der Massen- oder Partikelkonzentration der Partikel in der Lösung sowie die Menge an immobilisierten Kolloiden pro Masse der Matrix s als Funktion der zurückgelegten Wegstrecke und Zeit. D_p ist der hydrodynamische Dispersionskoeffizient (in m^2/s), v_p die mittlere Transportgeschwindigkeit im Porenwasser (in m/s), ρ_b ist die Gesamtdichte der Matrix, ϵ die Porosität, sowie k_d und k_r die Geschwindigkeitskonstanten für Immobilisierung bzw. Mobilisierung der Kolloide. Die Ablagerung und Freisetzung der Kolloide wird damit als eine Reaktion Pseudo-erster Ordnung angenommen¹⁶⁴. Eine derartige

¹⁶² JURY, W.A.; ROTH, K.: *Transfer Functions and Solute Movement through Soil: Theory and Applications* Basel: Birkhäuser, 1990

¹⁶³ KRETZSCHMAR R.; BORKOVEC, M.; GROLIMUND, D.; ELIMELECH, M.: Mobile Subsurface Colloids and their Role in Contaminant Transport. In: *Adv. Agron.* 66 (1999), S. 121-193

¹⁶⁴ SAIERS, J.E.; HORNBERGER, G.M.; LIANG, L.: First- and Second-Order Kinetics Approaches for Modeling the Transport of Colloidal Particles in Porous Media. In: *Water Resources Research* 30 (1994), S. 2499-2506

Annahme gilt, solange es keinerlei Veränderungen der Matrix gibt. Wird die Matrixoberfläche nennenswert durch eine hohe Anzahl abgelagerte Kolloide beeinflusst, so verändern sich die Konstanten (sog. blocking Effekte)¹⁶⁵. Bei mittleren und höheren Salzkonzentrationen, d.h. wenn $k_d \gg k_r$ ist, kann weiterhin der Term der Kolloidmobilisierung vernachlässigt werden. Es gilt:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_p \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v_p \frac{\partial c}{\partial x} - k_d c \quad \text{Gleichung 6-2}$$

Diese Form der Gleichung kann für ein Pulsexperiment mit Hilfe der Laplacetransformation gelöst werden^{162,166}:

$$c(x, t) = n_0 e^{-k_d t} \frac{x}{2\sqrt{\pi x^3 D_p}} \cdot e^{-(x-v_p t)^2 / 4 D_p t} \quad \text{Gleichung 6-3}$$

Es entspricht n_0 der Normalisierungskonstante, die aus einem bypass-Experiment ermittelt werden kann. Die Gleichung enthält die drei unbekannt Parameter k_d , D und v , die mit Hilfe eines nicht-linearen Fits iterativ an die erhaltenen Ergebnisse angepasst werden. Primär wichtigstes Ergebnis ist die erhaltene Geschwindigkeitskonstante k_d . Zur Validierung kann k_d bei Kenntnis der mittleren Wanderzeit t_p der Kolloide alternativ wie folgt eingesetzt werden¹⁶⁷:

$$k_d = -\frac{1}{t_p} \ln \left(\frac{c_f}{c_0} \right) \quad \text{Gleichung 6-4}$$

Da c_f und c_0 proportional zur Fläche unter dem erhaltenen Konzentrationssignal sind, können diese alternativ in die Gleichung eingesetzt werden. Die mittlere Wanderzeit wird aus oben berechnetem v und der eingestellten Flußgeschwindigkeit q (in ml/s) des Lösungsmittels ermittelt. Dieser Methode liegt eine Massenbilanz aus dem Bruchteil der wiedergewonnenen Kolloide zugrunde und ist deshalb auch dann gültig, wenn die Konvektions-Dispersionsgleichung versagt.

Der Kolloidpuls zu Beginn des Experimentes entspricht im Idealfall einer Gaussverteilung mit einer Varianz, die gegen Null geht. In der Realität ist es ausreichend, wenn der Puls sehr viel kleiner als ein Porenvolumen ist. Puls-Experimente haben gegenüber Stufenexperimenten den Vorteil einer vernachlässigbaren Oberflächenbeladung während der Untersuchungen. Die Gefahr der Änderung von Geschwindigkeitskonstanten können dadurch minimiert werden. Verwendete Säulen können auch mehrmals verwendet werden. Die Ergebnisse sind mit denen von Stufenexperimenten vergleichbar¹⁶⁷.

¹⁶⁵ LIU, D.; JOHNSON, P.R.; ELIMELECH, M.: Colloid Deposition Dynamics in Flow Through Porous Media: Role of Electrolyte Concentration. In: *Environ. Sci. Technol.* 29 (1995), S. 2963-2973

¹⁶⁶ GROLIMUND, D.; ELIMELECH, M.; BORKOVEC, M.; BARMETTLER, K.; KRETZSCHMAR, R.; STICHER, H.: Transport of in Situ Mobilized Colloidal Particles in Packed Soil Columns. In: *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998), S. 3562-3569

¹⁶⁷ KRETZSCHMAR, R.; BARMETTLER, K.; GROLIMUND, D.; YAN, Y.; BORKOVEC, M.; STICHER, H.: Experimental Determination of Colloid Deposition Rates and Collision Efficiencies in Natural Porous Media. In: *Water Resources Research* 33 (1997), S. 1129-1137

6.1.2 Experimentelle Vorgehensweise

Bei Transportprozessen von Kolloiden in porösen, wassergesättigten Schlackesystemen sind sowohl interne (aus der Schlacke stammende) als auch externe Kolloide zu beurteilen. Wie die bisherigen Ergebnisse zeigen, sind die intern mobilisierbaren Kolloide sehr komplex zusammengesetzt und weisen hinsichtlich der Größe und Zusammensetzung eine breite Verteilung auf. Um grundlegende Einsichten in das Transportverhalten von Kolloiden in Schlacken zu erhalten, wurden zur Charakterisierung genau definierte Polystyrolstandards als externe Kolloide auf die Säule aufgegeben. So werden Unwägbarkeiten, die durch unterschiedliche physikalisch-chemische Kolloideigenschaften verursacht werden, minimiert.

Zur Untersuchung des Transportverhaltens von Kolloiden in Schlacke wurden Säulenexperimente mit unterschiedlichen Zielvorgaben durchgeführt. Als online-Detektor wurde ein UV-Photometer verwendet. Für die Charakterisierung der allgemeinen Säulenparameter wurden Traceruntersuchungen mit NaNO_3 bei einer Wellenlänge von 220 nm durchgeführt und unter Verwendung von Gleichung 6-3 iterativ ermittelt. Da der Tracer konservativ ist, wurde die Geschwindigkeitskonstante k_d auf Null gesetzt.

Das Transportverhalten von Kolloiden in der Schlacke wurde online mit Hilfe eines UV-Signals bei 254 nm detektiert. Die untersuchten Parameter sind in Abbildung 6-1 dargestellt. Als Kolloide wurden, wenn nicht anders erwähnt, Polystyrolstandards der Größe 300 nm herangezogen.

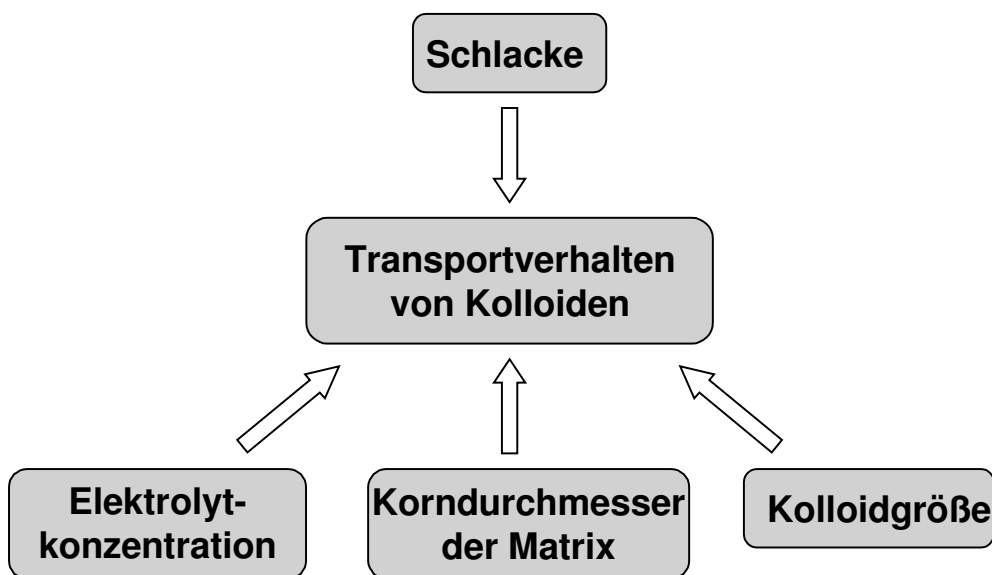


Abbildung 6-1: Schematische Darstellung der Untersuchungen zum Kolloidtransport.

Zunächst sollten die Geschwindigkeitskonstanten bei unterschiedlichen Konzentrationen an NaCl sowie CaCl_2 im Eluenten ermittelt werden. Für die Untersuchung der Abhängigkeit des Transportes vom pH-Wert im oberen Bereich wurden im Eluenten mit Hilfe von Borsäurepuffer unterschiedliche pH-Werte eingestellt und mittels NaCl die Ionenstärke variiert (siehe Kapitel 7.4.3).

Vorteil des gewählten Puffers ist, daß ausschließlich einwertige Ionen gebildet werden. Auf diese Art wurden pH-Werte bis 8.2 erreicht. Der Bereich ist typisch für frische und gealterte

Schlacke. Für eine Beurteilung der Wichtigkeit des effektiven Korndurchmesser wurden zudem unterschiedliche Kornfraktionen auf ihre Ablagerungsgeschwindigkeit hin untersucht.

Wie auch bei den Mobilisierungsversuchen (Kapitel 3.4.1) in den Säulen kam es trotz Pufferung zu pH-Schwankungen durch die Veränderung der Salzkonzentration. Damit sich beim pH-Wert ein konstanter Wert einstellen konnte, wurde jeden Tag nur eine Elektrolytkonzentration pro Säule gemessen. Starke Veränderungen in der Konzentration wurden dadurch vermieden. Es wurde stets versucht die Ionenstärke sukzessive zu verändern.

Die Länge der Säulen wurde so gewählt, daß bei hohen Salzkonzentrationen nur ein sehr geringer Anteil an Kolloiden dispergiert bleibt, das erhaltene Signal durch die Fit-Routine noch auswertbar war. Vor der Auswertung wurden die Daten aus dem Experiment einer Basislinienkorrektur unterworfen. Die Säulen wurden vor den Untersuchungen wenigstens 1000 Porenvolumen mit 0.5 M NaCl eluiert, um die eluierbare Calciumkonzentration möglichst niedrig zu halten. Die zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante nötigen Bypassversuche wurden stets mit der entsprechenden Salzkonzentration durchgeführt.

6.2 Ergebnisse

6.2.1 Säulenparameter und Verlauf der Experimente

Für die Untersuchungen wurden 3 unterschiedliche Säulen verwendet. Die einzelnen Säulenparameter, die unter gegebenen Versuchsbedingungen aus den Tracermessungen erhalten wurden sind in Tabelle 6-1 zusammengefaßt. Die Tracer- bzw. Kolloidpulse betragen in den Untersuchungen zwischen 0.005 und 0.002 Porenvolumen. Diese Größenordnung liegt in einem Bereich, in dem die verwendete Lösung der Konvektions-Dispersionsgleichung noch Gültigkeit besitzt.

Tabelle 6-1: Parameter der für die verwendeten Säulenversuche $^aPe = (L \times v) / D$

Versuchsbezeichnung	S 19	S 101	S 105
Korndurchmesser [mm]	0.71-0.355	1.4-0.71	2-1.4
Einwaage Schlacke [g]	36.09	74.8	79.8
q [ml/min]	2.2	2.2	2.2
D[m ² /s]:	7.5×10^{-7}	15.1×10^{-7}	18.8×10^{-7}
v [m/s]:	1.4×10^{-4}	1.5×10^{-4}	1.7×10^{-4}
Säulenlänge L [m]:	0.106	0.256	0.256
Säulendurchmesser [m]:	0.02	0.02	0.02
Porosität [%]:	83	79	70
Säulen-Peclet-Zahl Pe^a :	20	25	23

Die Säulen-Peclet-Zahl ist in allen 3 Säulen vergleichsweise niedrig. Das bedeutet, daß die Dispersion relativ zur Fließgeschwindigkeit im angegebenen System sehr groß ist. In Abbildung 6-2 sind die Signalverläufe der Traceruntersuchung sowie der Kolloiduntersuchung mit dem Polystyrolstandard bei unterschiedlichen NaCl-Konzentrationen dargestellt. Aus den beobachteten Konzentrationsverläufen läßt sich folgendes ableiten:

Bei Zunahme der Ionenstärke nimmt die Menge an eluierten Kolloiden immer stärker ab. Damit entsprechen die Ergebnisse den Erwartungen einer kolloidalen Durchbruchkurve, die

gemäß der Abnahme einer abstoßenden Energiebarriere bei geringen Abständen zwischen Matrix und Kolloid zu erwarten war.

In dargestelltem Beispiel eluieren die Kolloide erheblich schneller als der Tracer. Dies ist vor allem darauf zurückzuführen, daß bestimmte Poren den Partikeln auf Grund ihrer räumlichen Ausdehnung nicht mehr zugänglich sind. Dieser sogenannte Größenausschlußeffekt ist aus der Literatur bekannt. Hinzu kommt, daß bei zunehmender Geschwindigkeitskonstante durch die Immobilisierung der Kolloide bei höherer Ionenstärke eine Verschiebung des Massenschwerpunktes des Peaks stattfindet, da der Exponentialterm in Gleichung 6-3 mit zunehmender Zeit an Einfluß gewinnt. Dies bewirkt eine scheinbare Geschwindigkeitserhöhung des Kolloidaustrages mit erhöhter Ionenstärke. Tatsächlich werden durch die Dispersion später eluierte Kolloide stärker retardiert.

Der Größenausschluß ist bei den Untersuchungen sehr stark ausgeprägt. Die Elution der Kolloide erfolgt etwa doppelt so schnell wie die eines konservativen Tracers. Im Umkehrschluß bedeutet das, daß nur etwa die Hälfte des eigentlichen Porenvolumens den Kolloiden nicht zur Verfügung steht.

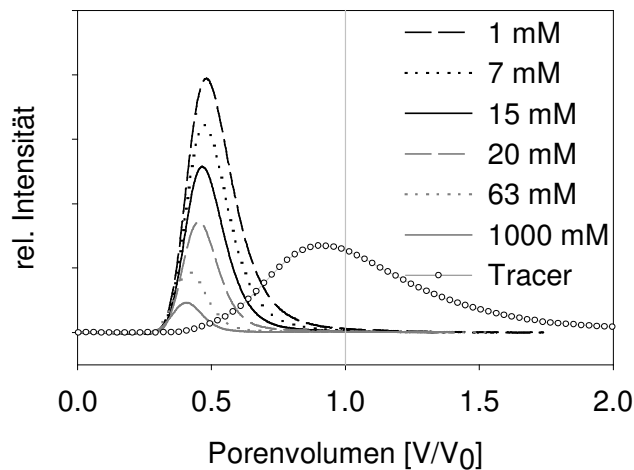


Abbildung 6-2: Durchbruchkurven aus der Traceruntersuchung sowie einem mit 300 nm Polystyrolstandard bei unterschiedlichen NaCl-Konzentrationen. Durch Größenausschlußeffekte in den Poren eluieren die Kolloide verglichen mit dem Tracer hier etwa doppelt so schnell (S 101). Das Porenvolumen entspricht der mittleren Verweildauer des Tracers.

Tabelle 6-2: Berechnete Parameter zum Kolloid- bzw. Tracertransport bei S 101 (Siehe auch Abbildung 6-2). Die Geschwindigkeiten v nehmen mit zunehmender Salzkonzentration scheinbar ab (näheres siehe Text).

c (NaCl)	D[m ² /s]:	v [m/s]:	k [1/s]:
1 mM	12.1×10^{-7}	2.9×10^{-4}	1.4×10^{-4}
7 mM	10.7×10^{-7}	2.9×10^{-4}	4.8×10^{-4}
15 mM	9.7×10^{-7}	3.0×10^{-4}	8.5×10^{-4}
20 mM	9.4×10^{-7}	3.1×10^{-4}	17.6×10^{-4}
63 mM	9.4×10^{-7}	3.3×10^{-4}	24.9×10^{-4}
1000 mM	8.9×10^{-7}	3.4×10^{-4}	35.5×10^{-4}
Tracer	15.1×10^{-7}	1.5×10^{-4}	--

6.2.2 Einfluß der Elektrolytkonzentration

Das Transportverhalten von Kolloiden ist stark abhängig von der Chemie des Eluenten. Bedingungen, die eine Kompression der diffusen Zwischenschicht oder eine Erniedrigung des Oberflächenpotentials bewirken, können eine Erniedrigung der Transportreichweite verursachen. In Abbildung 6-3 ist das Ergebnis der Untersuchungen zum Einfluß der Elektrolytkonzentration auf den Transport der Standardpartikel bei unterschiedlichen Konzentrationen an NaCl bzw. CaCl₂ im Eluenten dargestellt. Aufgetragen ist die Ablagerungskonstante in Abhängigkeit von der Salzkonzentration.

Die Kompression der diffusen Schicht reagiert auf zweiwertige Erdalkalitionen erheblich sensibler als auf einwertige Ionen¹⁶⁸. Die Kurven bei variabler CaCl_2 - bzw. NaCl -Konzentration lassen sich jeweils in zwei Bereiche unterteilen. Bei niedrigeren Ionenstärken steigt die Geschwindigkeitskonstante der Immobilisierung kontinuierlich an, bis ein konstantes Plateau erreicht wird. Ab hier wird die Koagulation ausschließlich durch den Transport der Kolloide zur Matrixoberfläche hin limitiert (siehe Kapitel 1.4.2.2). Eine weitere Erhöhung der Salzkonzentration hat keinen Einfluß mehr, da die Kollisionseffizienz der zur Matrixoberfläche transportierten Kolloide eins ist. Entsprechend gilt

$$\alpha = k/k^f \quad \text{Gleichung 6-5}$$

mit k^f als schnellstmögliche Ablagerungskonstante, wie sie im konstanten Plateau zu finden ist. Diese liegen bei 13 h^{-1} bei NaCl und 17 h^{-1} bei CaCl_2 . Zur Berechnung der Kollisionseffizienz α wurde für k^f ein Mittelwert von k^f festgelegt, der zwischen den differierenden Plateaus liegt.

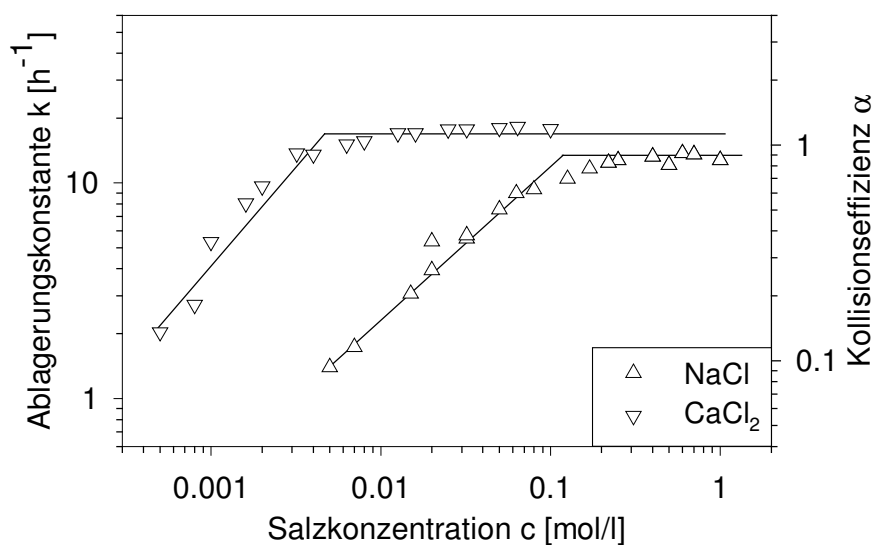


Abbildung 6-3: Geschwindigkeitskonstanten zur Ablagerung der Standardpartikel in Abhängigkeit von der Salzkonzentration bei Anwesenheit von NaCl bzw. CaCl_2 (S 101). Das zweiwertige Calcium besitzt ein erheblich höheres Immobilisierungspotential. Entsprechend wird die maximal mögliche kolloidale Ablagerung bereits bei viel niedrigeren Konzentrationen erreicht. Die gezeigten Geraden dienen zur Orientierung.

Der Übergang von $k < k^f$ zu $k = k^f$ wird als kritische Ablagerungskonzentration c_{dc} (critical deposition concentration) bezeichnet. Sie liegt für Calcium (im Bereich 5-10 mM) um ein bis zwei Größenordnungen niedriger als für Natrium (im Bereich 100-200 mM).

Qualitativ entsprechen die Ergebnisse den Erwartungen aus der DLVO-Theorie¹⁶⁹. Quantitativ wurde aber bereits festgestellt, daß die Immobilisierungskonstante bei Ionenstärken unterhalb der kritischen Konzentration bedeutend langsamer abfällt, als nach der Theorie erwartet. Mögliche Gründe für diese Differenz wurden in der Literatur bereits eingehend diskutiert¹⁷⁰.

¹⁶⁸ OVERBEEK, J.T.G.: The Rule of Hardy and Schulze. In: *Pure & Appl. Chem.* 52 (1980), S. 1151

¹⁶⁹ VERWEY, E.J.W.; OBERBEEK, J.Th.: *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids* New York: American Elsevier Publishing Company, 1948

¹⁷⁰ ELIMELECH, M; O'MELIA, C.R.: Kinetics of Deposition of Colloidal Particles in Porous Media. In: *Environ. Sci. Technol.* 24

Unter anderem wurden Oberflächenrauigkeit, die Dynamik der Wechselwirkung bei der Annäherung und die in der Theorie nicht berücksichtigten hydrodynamischen Radien näher in Betracht gezogen. Eine quantitative Lösung wurde aber noch nicht gefunden.

Durch eine pH-Änderung wird bei oxidischen Verbindungen vor allem eine Veränderung des Oberflächenpotentials bewirkt. Bei der Untersuchung der pH-Abhängigkeit mit Hilfe von Boratpuffern konnten unter Verwendung von NaCl als leitfähigkeitsbestimmendes Salz keine eindeutigen Unterschiede festgestellt werden (Abbildung 6-4). In einem pH-Bereich zwischen 8.4 und 10.8 unterscheiden sich die Verhältnisse für eine Ablagerung kaum, obwohl die Lösemittelchemie durch den Boratpuffer beeinflusst wird.

Da es sich bei Schlacke im wesentlichen um silikatische Verbindungen handelt, erscheint dieses Ergebnis sinnvoll. Die Oberflächengruppen besitzen einen sauren Charakter und ihr Oberflächenpotential wird in der Regel im hohen pH-Bereich nicht beeinflusst. Vorhandene Schwermetalloxidoberflächen scheinen dabei eine untergeordnete Rolle zu spielen.

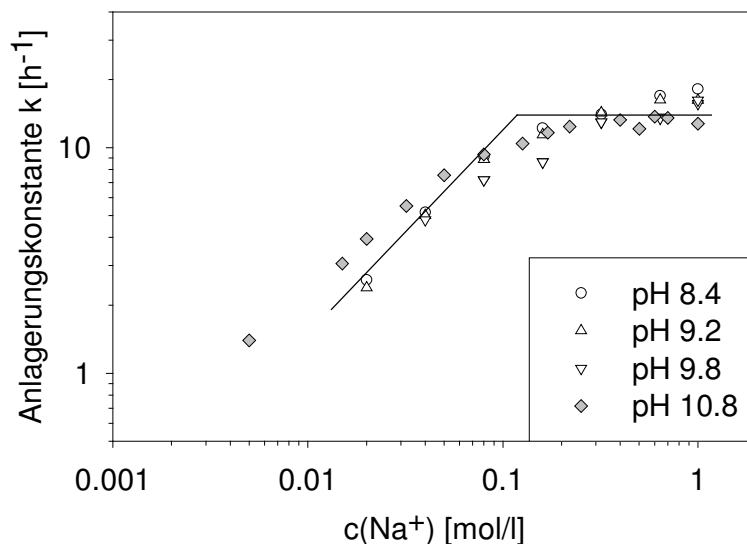


Abbildung 6-4: Anlagerungskonstante bei unterschiedlichen pH-Werten (S 101). Es können keine wesentlichen Veränderungen gefunden werden. Der pH-Wert wurde mit Hilfe von Borsäure und Natronlauge eingestellt (Ausnahme: bei pH 10.8 mit 1 mM NaOH). Die Linien dienen zu Orientierung.

6.2.3 Einfluß des effektiven Korndurchmessers in der Matrix

Die Ablagerungskonstante für ein hinsichtlich der Matrix definiertes System hängt vor allem von der Lösemittelchemie ab. Sie bestimmt den Anstieg der Konstante bis zur kritischen Konzentration und die maximale Anlagerungskonstante k^f . Besonders in diesem Bereich wird die Geschwindigkeit ausschließlich durch den Transport zur Matrix beeinflusst. Um die Beeinflussung des Transportes in diesem Bereich zu untersuchen, muß ein anderer Parameter im System, wie z.B. der effektive Korndurchmesser verändert werden. Da sich durch diese Änderung gleichzeitig die effektive Porengröße ändert, unterscheidet sich auch die Länge des mittleren Transportweges von der Lösung zur Matrixoberfläche. Dies macht sich in den absoluten Werten der Anlagerungskonstante bemerkbar (Abbildung 6-5).

Wie erwartet, nimmt die Immobilisierung sehr stark mit der Erniedrigung der effektiven Korngröße zu. Der Anstieg der Funktionen sowie die kritische Ablagerungskonzentration, die maßgeblich von der chemischen Lösemittelzusammensetzung abhängen, bleiben unverändert. Bei Kenntnis der Transportgeschwindigkeit läßt sich der sogenannte Filterkoeffizient abschätzen.

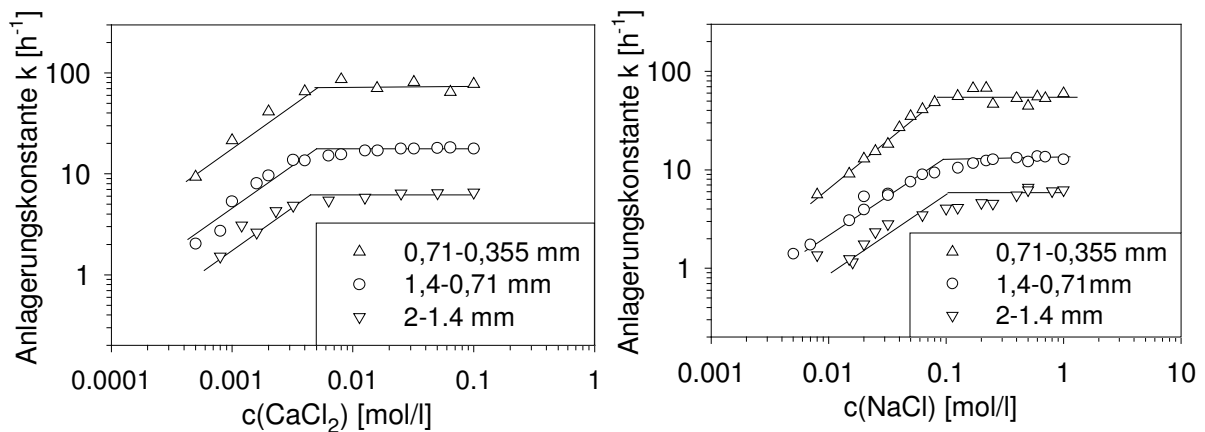


Abbildung 6-5: Änderung der Anlagerungskonstante bei unterschiedlichen Korngrößenverteilungen der Matrix in Abhängigkeit der Elektrolytkonzentration bei pH 10,8. Siebfraktionen mit kleineren Korngrößen besitzen erheblich größere Immobilisierungseffekte.

Aus Tabelle 6-3 ist ersichtlich, daß bei einem effektiven Korndurchmesser von 0,39 mm und einer Kollisionseffizienz von eins nach 17 mm die Anfangskonzentration auf das 1/e-fache abgefallen ist! Bei einem effektiven Korndurchmesser von 1,46 fällt der Wert erst nach 200 mm auf diesen Betrag ab. Bei Verwendung der Anlagerungskonstante für CaCl_2 als Elektrolyt werden die Reichweiten noch geringer.

Tabelle 6-3: k^f -Werte der einzelnen Siebfraktionen. Die d_{10} -Werte wurden unter der Annahme einer linearen Korngrößenverteilung innerhalb der Siebfraktion abgeschätzt. Als Transportgeschwindigkeit wurden die erhaltenen Werte aus den Kolloiduntersuchungen für die jeweils niedrigste Salzkonzentration gewählt. Sie waren für NaCl und CaCl_2 identisch. Mit Hilfe von k und v läßt sich weiterhin der Filterkoeffizient λ_f abschätzen.

Siebfraktion [mm]	d_{10} [mm]	k^f [h^{-1}]		v [m/s]	λ_f [m^{-1}]	
		NaCl	CaCl_2		NaCl	CaCl_2
0.71-0.355	0.39	56	73	2.7×10^{-4}	58	75
1.4-0.71	0.78	13	17	2.9×10^{-4}	12	16
2.0-1.4	1.46	6	6	3.15×10^{-4}	5	5

6.2.4 Einfluß der Kolloidgröße

Die Untersuchungen zur Größenmessung zeigten, daß die aus Schlacke eluierten Dispersionen einen sehr hohen Anteil an Kolloiden kleiner 30 nm aufweisen. Es wurde deshalb die Abhängigkeit der Immobilisierungsgeschwindigkeit von der Kolloidgröße überprüft. In Abbildung 6-6 ist das Ergebnis der Untersuchung für verschiedene Polystyrolstandards bei einer Salzkonzentration von 0,8 mM CaCl_2 und 1 mM NaOH im Eluenten dargestellt.

Der kleinste noch sinnvoll meßbare Standard besaß einen Durchmesser von 100 nm. Die Ergebnisse zeigten hier bereits eine sehr hohe Streuung. Kleinere Standards mit 73 nm konnten

wegen der hohen Anlagerungsgeschwindigkeit und der niedrigen Signalintensität nicht mehr detektiert werden.

Die Ergebnisse zeigen eine starke Zunahme der Anlagerungskonstante zu kleinen Durchmessern hin. Da kleine Partikel einer höheren Brown'schen Diffusion ausgesetzt sind, werden sie sehr schnell zur Oberfläche eines Kollektors transportiert. Im oberen Größenbereich (> 600 nm) konnten nur unwesentliche Änderungen der Konstante festgestellt werden. Zu großen Partikeln hin sind Interzeption und Sedimentation die ausschlaggebenden Mechanismen der Immobilisierung von Kolloiden. Eine Zunahme konnte bis 1000 nm aber nicht festgestellt werden. Ein möglicher Anstieg liegt innerhalb der Standardabweichung der Untersuchungen. Hinsichtlich Sedimentation kann dies auf den niedrigen Dichteunterschied von 0.05 mg/l zurückgeführt werden.

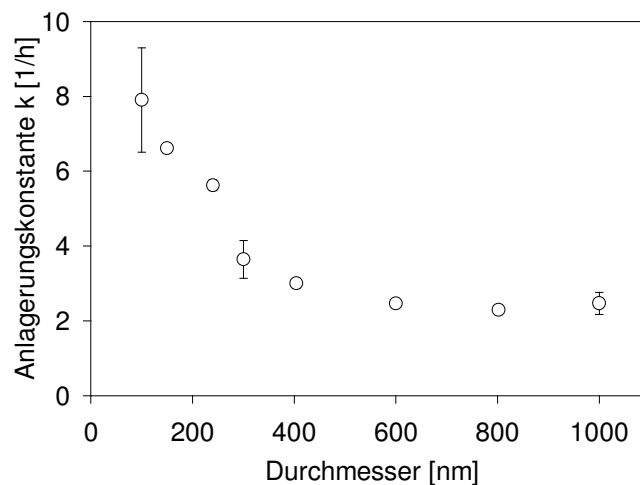


Abbildung 6-6: Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante von der Kolloidgröße bei 0.8 mM CaCl_2 (S101). Je nach Streuung der Ergebnisse wurden 3-20 Messungen durchgeführt. Die dazugehörigen Standardabweichungen sind angegeben.

6.3 Zusammenfassung und Diskussion

Die angewandte experimentelle Methode erscheint für eine Beschreibung des Kolloidtransportes bei mittleren und hohen Salzkonzentrationen im hier untersuchten System sinnvoll.

Bei einem effektiven Korndurchmesser von 0.18 mm als d_{10} -Wert für die untersuchten Schlacken, kann davon ausgegangen werden, daß bei Abwesenheit von Remobilisierungen für das untersuchte System Transportreichweiten von nur wenigen Zentimetern entstehen können, die keine ökotoxikologische Relevanz aufweisen. Eine Mobilisierung der Kolloide an der Oberfläche ist auf Grund der Existenz von hohen Anteilen an Calcit und anderen Calciumphasen unwahrscheinlich. Ihre geringe Löslichkeit sollte im vorliegenden pH-Milieu eine kontinuierliche aber auch ausreichende Calciumkonzentration im Eluat längerfristig garantieren.

Die ermittelte Größenverteilung für die aus Schlacke mobilisierbaren Kolloide zeigt, daß auch Kolloide geringen Durchmessers verstärkt eluiert werden (Kapitel 5.3). Vergleicht man das Immobilisierungsverhalten von Kolloiden aus Schlacke mit Standardpartikeln unterschiedlicher Größe, bei denen Kolloide geringer Größe auf Grund des erhöhten Einflusses der

Brown'schen Diffusion sehr stark immobilisiert werden, so kann vermutet werden, daß in Schlacke mobilisierte Kolloide mit sehr niedrigem Durchmesser zu Beginn eine zusätzliche sterische Stabilisierung erfahren. Gefestigt wird diese Vermutung durch Untersuchungen mit kolloidalem Silica, dessen untypisches Koagulationsverhalten gegenüber unterschiedlichen Salzen sich mit einer sterischen Abstoßung durch eine effektive Hydrathülle erklären läßt.¹⁷¹

¹⁷¹ ALLEN, L.H.; MATIJEVIC E.: Stability of Colloidal Silica. In: *J. Coll. Interf. Sci.* 31 (1969), S. 287-296

7 Experimenteller Teil

7.1 Allgemeines

7.1.1 Reinstwasseranlage

Für sämtliche Versuche in dieser Arbeit wurde als Grundlage für das Elutionsmittel entionisiertes Wasser verwendet. Entsprechend der Anwendung wurde eventuell noch NaCl (p.a., MERCK, Darmstadt) einer bestimmten Konzentration zugesetzt.

Dabei wurde herkömmliches Leitungswasser mittels des Umkehrosmosesystems Elix 3 (MILLIPORE, Eschborn) teilweise entionisiert. Bereits hier wird durch Zusatzmodule (sog. Elektroentionisierungsmodul) der Gehalt an organischen und anorganischen Kontaminanten reduziert. Im Anschluß stand ein Tank zur Verfügung, aus dem bei Bedarf das vorbehandelte Wasser zur vollständigen Aufreinigung entnommen werden konnte. Als zweite Behandlungsstufe zur nahezu vollständigen Entsalzung wurde das auf Ionenaustausch basierende System Milli-Q Synthesis A10 (MILLIPORE, Eschborn) verwendet. Das Wasser aus der Umkehrosmose wird hier zunächst im Photooxidationsreaktor mit UV-Licht bestrahlt, um organische Substanzen zu oxidieren und Bakterien zu zerstören. Durch das anschließende Mischbett zweier Ionenaustauscherharze zur Entfernung von Anionen und Kationen wird die abschließende Widerstand von 18.2 M Ω ×cm erreicht. Zwei darauffolgende Ultrafiltrationseinheiten erlauben eine kolloidfreie Entnahme des gereinigten Wassers.

7.1.2 Zentrifugation und cut-off

Zur Ermittlung eines sogenannten cut-off bei definierter Dichte ist die Kenntnis der maximalen Fallstrecke der Teilchen bis zum Erreichen der Gefäßwand von Bedeutung. Bei einem Ausschwingrotor ist das der Weg vom Lösungsspiegel bis zum Boden des Zentrifugenröhrchens in Abhängigkeit von der Entfernung zur Achse des Rotors. Bei Festwinkelrotoren ist wie bei Ausschwingrotoren die Fallstrecke senkrecht zur Rotorachse. Ein Großteil der Kolloide wird nicht zum Boden des Röhrchen sondern an die äußere Wand transportiert. Damit gibt es beliebig viele Fallstrecken, die sich vor allem in der Entfernung von der Rotorachse unterscheiden. Entscheidend für die Berechnung ist die Fallstrecke, die die geringste Entfernung zur Achse aufweist, da hier die niedrigsten Zentrifugalkräfte vorliegen. Schematisch ist die entscheidende Fallstrecke in Abbildung 7-1 dargestellt. Dabei ist r_0 der minimale Anfangsabstand der Lösung zur Achse, r die maximal mögliche Entfernung dazu, bei der zu erwartenden Sedimentationsrichtung. Bei Kenntnis von r und r_0 kann dann der cut-off bei gegebener Zeit ermittelt werden:

$$d = \sqrt{\frac{K_z}{t(U/60)^2} \ln \frac{r}{r_0}} \quad \text{mit} \quad K_z = \frac{18\eta}{(\rho - \rho_0)4\pi^2}$$

U ist die Umdrehungsgeschwindigkeit, η die Viskosität sowie ρ und ρ_0 die Dichte der Teilchen bzw. des Lösungsmittels.

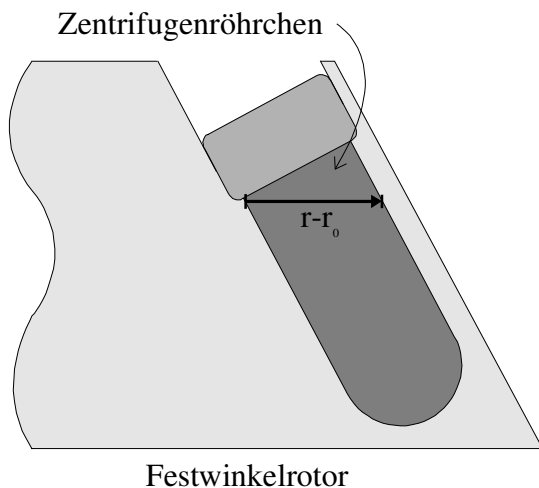


Abbildung 7-1: Verwendete Weglänge zur Berechnung des cut-offs. Die Weglängen r und r_0 beziehen sich auf den Abstand zur Rotorachse.

In der Praxis wurden die Röhrchen nahezu vollständig aufgefüllt. Dadurch waren die Versuche vergleichbar hinsichtlich des cut-offs. Dazu konnten zwei Zentrifugen mit Festwinkelrotor verwendet werden: Von Beginn an stand die Biofuge 22R (HERAEUS, Stuttgart) mit bis zu 11400×g zur Verfügung. Die Abtrennung war ausreichend, um (bei einer Dichte von 2.65 g/ml) Kolloide bei einer Zeit von 99 Minuten bis auf 38 nm abzutrennen. Eine anschließende Redispergierung war gut möglich. Gegen Ende der Untersuchungen konnte weiterhin eine Ultrazentrifuge Ultra Pro 80 (KENDRO, Stuttgart) herangezogen werden. Als akzeptable maxi-

male Umdrehungszahl für die verwendeten Röhrchen aus Polycarbonat wurden hier 50000 min^{-1} im Hochvakuum ermittelt. Damit konnten Kolloide bis auf 6 nm abgetrennt werden.

Tabelle 7-1: Parameter der verwendeten Zentrifugen.

Zentrifuge	Rotor	Röhrchen	r_0	r	UPM _{max} ^a	cut-off ^b
Biofuge 22R	HFA 14.94	Polycarbonat	2.4 cm	6.5 cm	11400 min^{-1}	38 nm
Ultra Pro 80	T-865	Polycarbonat	3.9 cm	6.5 cm	50000 min^{-1}	6 nm

^a UPM_{max} ist die maximal verwendete Umdrehungsgeschwindigkeit pro Minute.

^b cut-off exemplarisch berechnet für $\rho = 2.65 \text{ g/ml}$ und 99 min.

7.2 Analytische Verfahren für anorganische Kenngrößen

7.2.1 Elementanalytik mittels ICP-AES¹⁷²

Verwendete Geräte

ICP-Atomemissionsspektrometer	ICP-Atomemissionsspektrometer, JY 38S, JOBIN YVON, Frankreich mit Cross-Flow-Zerstäuber
Mikrowelleaufschlußgerät	MLS-Ethos, MLS GMBH, Leutkirch

Die ICP-AES basiert auf der Messung der Emission thermisch angeregter Elemente, die Linienspektren erzeugen. Zur Anregung wird ein induktiv gekoppeltes Argonplasma verwendet, das Temperaturen zwischen 4000 und 8000 K erreicht. Durch die hohen Anregungsenergien ist eine sehr gute Empfindlichkeit gewährleistet. Für die Zerstäubung der Probe wurde ein Cross-Flow-Zerstäuber eingesetzt. In Tabelle 7-2 sind die verwendeten Emissionswellenlängen und die dazugehörigen Nachweisgrenzen dargestellt. Die üblichen untersuchten Elemente

¹⁷² Sämtliche Untersuchungen mittels ICP-AES sowie die Entwicklung und Umsetzung der Schlackeaufschlüsse wurde von Herrn HILLER, Institut für Technische Chemie, Abteilung Wasser- und Geotechnologie, FORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE, durchgeführt.

sind im Fettdruck gezeigt. Die Nachweisgrenzen NWG beziehen sich auf die Angaben des Herstellers. Danach berechnet sich diese wie folgt:

$$NWG = \frac{3 \times SD \times c}{I - I_0}$$

mit SD als absolute Standardabweichung der Blindlösung, c als (beliebige) Konzentration der Analytlösung (i.d.R. 1 oder 10 mg/l), I als Signal der Analytkonzentration sowie I_0 als Signal der Blindlösung. Unter der Annahme einer Standardabweichung von 1 % der Blindlösung ergibt sich dann folgende Formel:

$$NWG = \frac{3 \times (I_0 \times 0.01) \times c}{I - I_0}$$

Tabelle 7-2: Emissionswellenlängen und dazugehörige Nachweisgrenzen der Elemente laut Angaben des AES-Herstellers.

	λ [nm]	NWG [$\mu\text{mol/l}$]	NWG [$\mu\text{g/l}$]
Al	396.152	1.038	50
As	189.989	0.707	60
Ba	455.403	0.009	53
Ca	317.933	0.474	1.8
Cd	228.802	0.024	42
Co	228.616	0.119	7
Cr	267.716	0.137	2.7
Cu	324.754	0.085	15
Fe	259.94	0.111	4.8
K	766.49	1.535	1.4
Mg	279.553	0.008	0.2
Mn	257.61	0.025	27
Mo	202.03	0.082	7.5
Na	589.592	3.001	0.3
Ni	231.604	0.256	19
P	178.229	1.614	5.4
Pb	220.353	0.203	10
S	181.978	1.871	28
Si	288.158	0.961	48
Sn	189.042	0.211	1.3
Sr	407.771	0.005	69
Ti	334.941	0.079	1.8
Zn	213.856	0.028	150

Es wurde eine Sechs-Punkt-Kalibrierung mit einem entsprechenden Multielementstandard durchgeführt. Zur Rekalibrierung bei größeren Meßreihen wurden regelmäßig Zwei-Punkt-Kalibrierungen durchgeführt. Zur Vermeidung möglicher Sorptionen und Ausfällungen waren alle Multielementstandards mit Ausnahme des separat vorliegenden Siliziumstandards mit HNO₃ Suprapur[®] (MERCK, Darmstadt) bis pH 1 angesäuert. Die Realproben zur Eluierbarkeit der Elemente aus der Schlackematrix in Abhängigkeit vom pH-Wert (Kapitel 2.3.2.2) wurden ebenfalls angesäuert. Hinsichtlich der Realproben der Mobilisierungsversuche vgl. Kapitel 3.1. Zu hohe Konzentrationen wurden durch Verdünnungsreihen auf gut meßbare Konzentrationen erniedrigt.

Zur Elementanalyse der Schlacken wurden jeweils etwa 0.1 g Schlacke eingewogen und mit 5 ml 65 % HNO₃ Suprapur[®] (MERCK), 1 ml 50 % HF (environmental grade, Alpha) und 1 ml 70 % HClO₄ Suprapur[®] (MERCK) versetzt und in der Mikrowelle mit dem in Tabelle 7-3 dargestellten Programm aufgeschlossen. Nach dem Abkühlen wurden die Lösungen mit Rückstand in Teflonbecher überführt

und unter Zugabe von 2 ml HNO₃ und 0.5 ml HF auf dem Sandbad bis zur Trockne abgeraucht. Die Rückstände wurden in 5 ml HCl aufgenommen und in graduierte Röhrchen aus Polypropylen überführt und auf 50 ml aufgefüllt. Die so erhaltenen Lösungen waren klar.

Für den Aufschluß der Kolloide wurde auf Grund der geringen Mengen an vorhandenem getrockneten kolloidalem Material die Einwaagen deutlich verringert. Hier wurde ca. 0.01g Schlacke eingewogen und mit 1 ml HNO₃, 0.3 ml HF und 0.2 ml HCl analog zur Schlacke in der Mikrowelle aufgeschlossen. Anschließend wurde mit 1 ml gesättigter H₃BO₃ Supra-

pur[®](MERCK) versetzt, um die überschüssige Flußsäure zu komplexieren. Damit war ein Abrauchen der Probe nicht mehr notwendig. Zur Messung wurde auf 5 ml aufgefüllt.

Sowohl im Batch- als auch im Säulenexperiment wurden sämtliche Proben aus den in Kapitel 3.1 dargestellten Gründen nicht angesäuert, d.h. auch Proben, die erwartungsgemäß keine Kolloide beinhalteten. Bei allen anderen Versuchen (z.B. nach Aufschluß der Schlacke oder bei der Elementanalyse des Überstandes in Abhängigkeit vom pH-Wert) wurden mit Hilfe von HNO₃, Suprapur[®] auf Werte unter pH 1 angesäuert.

Tabelle 7-3: Eckdaten des Mikrowellenaufschlußprogrammes.

Schritt	Zeit [min]	Leistung [W]	Temp. [°C]
1	20	250	120
2	10	600	220
3	6	700	240
4	5	500	240
5	5	400	220

7.2.2 Röntgenpulverdiffraktometrie

Gerät und Spezifikation

Gerät	Dd5000 X-Ray-Diffraktometer, SIEMENS
Kathode	CuK _α (λ=1.5418 Å)
Generatorspannung	40 kV
Anodenstromstärke	30 mA
Winkelgeschwindigkeit	0.02 °/min

Treten Röntgenstrahlen mit der Materie in Wechselwirkung, so kommt es zu einer Streuung. Bei geordneter Kristallstruktur kann es dadurch zu einem Beugungsmuster mit konstruktiven und destruktiven Interferenzen kommen, da Entfernung der Streuzentren und die eingestrahelte Wellenlänge λ im gleichen Größenbereich liegen. Die erhaltenen sogenannten Reflexe bei konstruktiver Streuung lassen nach dem Bragg'schen Gesetz eine Beurteilung des Gitterabstandes und damit unter Umständen eine Zuordnung zu einem bestimmten Kristall zu:

$$n\lambda = 2d \sin \Theta$$

wobei Θ dem Einfallswinkel entspricht, n die Ordnung der Beugung und d dem Kristallabstand. Die Auswertung der Signale erfolgte mit Hilfe der JCPDS-Datenbank. Je mehr Reflexe übereinstimmen, desto wahrscheinlicher sind sie in der Matrix vorhanden. Bei wenigstens drei Signalen wurde von der Existenz des jeweiligen Minerals ausgegangen.

7.2.3 Untersuchungen mit dem Rasterelektronenmikroskop¹⁷³

Während der Untersuchungen standen 2 Rasterelektronenmikroskope zur Verfügung.

Geräte und Spezifikation

Mikroskop I	Philips ESEM XL30 FEG, PHILIPS, Eindhoven Kathode: Feldemissionskathode, Beschleunigungsspannung von 5-20 kV
EDX	Phoenix, EDAX, Mahwah, Beschleunigungsspannung stets 20 keV mit Si(Li)-Detektor
Mikroskop II	DSM 982 Gemini, LEO ELEKTRONENMIKROSKOPIE GMBH, Oberkochen Kathode: Feldemissionskathode, verwendete Beschleunigungsspannung 5-20 kV
EDX	Link-Isis 300, OXFORD INSTRUMENTS GMBH, Wiesbaden Beschleunigungsspannung stets 20 keV mit Ge-Detektor

Mit Hilfe eines magnetischen Linsensystems wird ein Elektronenstrahl (mit Energien bis ca. 20 keV) punktuell auf die Oberfläche der Probe fokussiert. Beim Kontakt mit der Probe kommt es zu Wechselwirkungen, die mehrere Signalarten unterschiedlicher Energie für eine Detektion bereitstellen. Im wesentlichen handelt es sich dabei um elastisch rückgestreute Elektronen, sowie um Sekundärelektronen, die von den eingestrahelten Elektronen aus dem Leiterband geschlagen wurden. Sie besitzen mit ca. 20-50 eV erheblich geringere Energien. Durch das Abrastern einer definierten Fläche können so Informationen über die Topographie der Oberfläche gewonnen werden.

Durch den Beschuß der Probe mit Elektronen hoher Energie werden auch elementspezifische Röntgenstrahlen frei, die eine halbquantitative räumlich aufgelöste Elementspezifikation ermöglicht. Die sogenannte EDX (Energy Dispersive X-Ray-Detection) erlaubt hierbei eine energiedispersive Auflösung der Strahlung.

Zur Probenvorbereitung wurden die Kolloiddispersionen aus den Batch- wie aus den Säulenexperimenten um das 10-50-fache mit Reinstwasser verdünnt und anschließend bei Unterdruck durch einen goldbeschichteten Polycarbonatfilter filtriert (Porendurchmesser 80 nm, WHATMAN-NUCLEPORE, Kent). Zwischen Fritte und Filter wurde ein zusätzlicher spröder Keramikfilter (Anotop, 20 nm Porendurchmesser, WHATMAN, Kent) gelegt, um eine plane Oberfläche für den sehr flexiblen Polycarbonatfilter zu erhalten. Andernfalls wurde auf Grund der rauhen Oberfläche der Fritte keine gleichmäßige Verteilung der Kolloide auf der Membran erhalten. Es stellte sich heraus daß sehr gute Ergebnisse in der Membranbelegung erzielt wurden, wenn je nach Konzentration etwa 0.1 ml im Batchversuch und etwa 0.5 ml bei hoher Kolloidkonzentration im Säulenversuch für einen Rundfilter mit dem Durchmesser von 25 mm verwendet wurde. Proben wurden nicht bedampft und im Hochvakuum bei 7.5×10^{-8}

¹⁷³ Die Untersuchungen am REM wurden gemeinsam mit Herrn HABICHT, Institut für Technische Chemie, Abteilung Chemisch-physikalische Verfahren, bzw. mit Herrn Dr. BEUCHLE, Institut für Technische Chemie, Abteilung Wasser- und Geotechnologie, FORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE, durchgeführt.

Tor gemessen. Die meisten Aufnahmen wurden mit Sekundärelektronen gemacht, da hier Topographie und Auflösung erheblich besser sind.

7.2.4 Versuche zum Puffervermögen

7.2.4.1 Automatisierte Titration der Schlacke

Geräte:

Titратор	DL21, METTLER-TOLEDO, Steinbach
pH-Elektrode	Inlab 418 Polymerelektrolyt, METTLER-TOLEDO, Steinbach
Automatisierung	Programm auf Basis von Visual Basic, Verbindung über RS 232-Schnittstelle

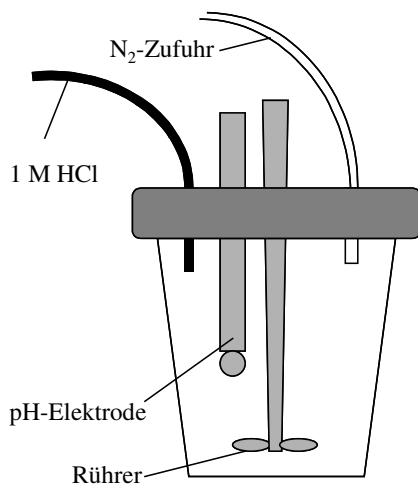


Abbildung 7-2: Aufbau des Titrationsstandes.

Die automatisierten Versuche zum Puffervermögen der Schlacke wurden mit Hilfe einer pH-Elektrode mit Polymerelektrolyt durchgeführt. Mangels Glasdiaphragma können mögliche pH-Drifts durch Veränderung des Diffusionspotentials ausgeschlossen werden. So wurde sichergestellt, daß der Drift über einen Zeitraum von 2 Wochen unter 0.1 pH-Einheiten lag. Um einen Ausschluß von CO₂ zu gewährleisten, wurde zum Schutz permanent mit N₂ gespült.

Es wurden exakt 1.00 g Schlacke eingewogen und mit 50 ml Reinstwasser aufgefüllt. Säure wurde erst dann weiter zudosiert, wenn innerhalb von 10 Mi-

nuten keine pH-Wertänderung größer 0.02 Einheiten in der Suspension zu messen war. Es wurde in Schritten von 0.2 ml 1 M HCl (p.a., MERCK, Darmstadt) zudosiert.

7.2.4.2 Titration der Schlacke im Batchexperiment

Die verwendeten Gefäße aus PTFE und die Magnetrührer wurden mit 10 % HNO₃ (p.a., Merck, Darmstadt) vorkonditioniert und sorgfältig mit destilliertem Wasser ausgespült. Anschließend wurde in jedes Gefäß exakt 2 g Schlacke eingewogen. Die darauffolgende Zugabe von 100 ml entsprechend verdünnter HCl-Lösung (aus 1 M HCl, p.a., MERCK, Darmstadt) erfolgte bereits in der Inertgasbox. Die Verdünnungen wurden so gewählt, daß sie einen Bereich von 0-4 mmol H⁺ pro Gramm Schlacke abdeckten. Insgesamt wurden so 24 Einzelproben angesetzt. Nach 24 h Equilibrierzeit unter Rühren wurde ein Teil des Überstandes abgenommen und mit Hilfe eines Spritzenvorsatzfilters (0.2 µm Porendurchmesser, Cellulosemischer, MILLIPORE, Eschborn) filtriert. Ein Teil davon wurde zur Untersuchung mittels ICP-AES mit HNO₃ (Suprapur[®], MERCK, Darmstadt) auf einen pH<1 gebracht und anschließend vermessen. Der Rest wurde unmittelbar nach Ausschleusen aus der Inertgasbox hinsichtlich gelöstem anorganischem Kohlenstoff untersucht (vgl. Kapitel 7.2.5)

7.2.5 Analyse zur Bestimmung des anorganischen Kohlenstoffs

Es bestand die Möglichkeit, den anorganischen Kohlenstoff sowohl in Lösung (DIC, dissolved inorganic carbon) als auch im Feststoff (TIC, total inorganic carbon) zu bestimmen.

DIC-Messung (vgl. Kapitel 2.3)

Geräte

Bezeichnung	DIMA-TOC 100, DIMATEC, Essen
Probengefäße	Glas, verschraubbar, mit 10 % HNO ₃ (Suprapur [®] , MERCK, Darmstadt) vorkonditioniert

Das Eluat wurde mit Hilfe einer Injektionsnadel automatisch vom Gerät aufgenommen und in den thermostatisierten Reaktionsraum überführt. Hier ist Phosphorsäure auf einem Trägermaterial aufgebracht. Bei einer Temperatur von 160°C entweicht durch den entstehenden sauren Charakter des Eluates vorhandenes Carbonat als CO₂ und wird mit Hilfe eines IR-Detektor nach vorheriger Kalibrierung mittels NaHCO₃ (p.a., MERCK, Darmstadt) des Gerätes quantifiziert. Die Messungen wurden auf Grund möglicher atmosphärischer Kontaminationen unmittelbar nach dem Ausschleusen aus der Inertgasbox gemessen. Es wurden 3 Messungen hintereinander durchgeführt, die im Beobachtungszeitraum von 10 Minuten keinen erkennbaren Anstieg des Carbonatgehaltes zeigten. Damit wird davon ausgegangen, daß die atmosphärische Verunreinigung durch Kohlendioxid für die Ergebnisse vernachlässigbar ist

TIC-Messung¹⁷⁴

Geräte

Bezeichnung	TOC 5000 mit Feststoffmodul SSM5000A, SHIMADZU, Duisburg
Probengefäße	Keramikschißchen, bei über 1000°C ausgeglüht

Zur TIC-Bestimmung wurde eine definierte Menge an Schlacke (maximal 1 g) im Schiffchen eingewogen und anschließend im bei 250°C temperierten Ofen verschlossen. Von oben wurde auf die Probe Phosphorsäure (85 %ig) geträufelt, um das vorhandene Carbonat als CO₂ auszutreiben. Dieses wird mittels eines Sauerstoffstromes zum IR-Gerät transportiert und dort gemessen. Zur Kalibrierung des Detektors wurde Natriumhydrogencarbonat verwendet. Die Detektionsgrenze beträgt ca. 0.01 % Kohlenstoff des Feststoffgehaltes (entspricht 0.04 % CO₂ oder 0.08 % CaCO₃). Es kann in einem Bereich von 0.1-20 mg Kohlenstoff gemessen werden.

¹⁷⁴ Die Untersuchungen zur TIC-Messung wurden von Frau KISELY, Institut für Nukleare Entsorgung, FORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE, durchgeführt.

7.3 Analytische Verfahren für kolloidchemische Kenngrößen

7.3.1 Methoden zur Bestimmung der Kolloidgröße

7.3.1.1 Statische Lichtstreuung

Theorie

In Dispersionen wird eingestrahktes Licht an den vorhandenen Partikeln gestreut. Ist ein Partikel sehr klein gegenüber der eingestrahkten Wellenlänge, so werden sämtliche Polarisationszentren eines Teilchens „in Phase“ in Schwingung versetzt. So kommt es zu keinen destruktiven Interferenzen zwischen den einzelnen gestreuten elektromagnetischen Wellen. Das Kolloidteilchen ist ein isotroper Strahler.

Rayleigh hat für diese Teilchen folgende Beziehung gefunden:

$$I_r = \frac{I}{I_0} = \frac{R_\Theta}{r^2} \quad \text{mit} \quad R_\Theta = 16\pi^4 \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2 \times \frac{a^6}{\lambda^4} \sim \frac{a^6}{\lambda^4}$$

I_0 ist die Intensität des eingestrahkten Lichtes der Wellenlänge λ , I die Brechungsintensität im Abstand r . Bei a handelt es sich um den Radius des Teilchens. R_Θ wird Rayleighverhältnis genannt. Man beachte, daß der Radius mit der sechsten Potenz in die Rechnung eingeht, sowie λ mit der vierten Potenz. $m = n_1/n_0$, n_1 Brechungsindex Partikel, n_0 = Lösungsmittel.

Mit zunehmender Größe der Teilchen beginnen die induzierten Dipole nicht mehr in Phase zu schwingen. Damit kommt es zu Interferenzen der gestreuten Strahlung, die je nach Winkel konstruktiv oder destruktiv sein können. Als eine Näherung für Teilchen mit anisotroper Lichtstreuung wurde hier der sogenannte Formfaktor $P(\Theta)$ eingeführt, der die Winkelabhängigkeit der gestreuten Lichtintensität I_{RGD} wiedergibt:

$$I_{RGD} = I_r \times P(\Theta) \quad \text{mit} \quad P(\Theta) = 1 - 1/3(a_g K)^2 + \dots$$

$$\text{mit} \quad K = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\Theta/2)$$

Die statische Lichtstreuung macht sich das anisotrope Streuverhalten von Partikeln ab einer bestimmten Größe zunutze. Durch diese Winkelabhängigkeit des Streuvektors K im Formfaktor $P(\Theta)$, läßt sich der ebenfalls im Formfaktor befindliche Gyrationradius a_g berechnen. Bei bekannter Form läßt sich dieser leicht in einen hydrodynamischen Radius umrechnen.

Die Gültigkeit der Rayleigh-Gans-Debye-Gleichung (RGD) ist nur dann gegeben, wenn die Phasenverschiebung der Welle, die das Teilchen durchdringt, niedrig ist im Vergleich zu der Welle, die durch das Medium wandert. D.h., jedes Volumenelement wird vom ursprünglichen Feld angeregt. Damit müssen folgende Annahmen zutreffen¹⁷⁵:

¹⁷⁵ BARBER, P.W.; WANG, D.-S.: Rayleigh-Gans-Debye applicability to scattering by nonspherical particles. In: *Appl. Opt.* 17 (1978), S. 797-803

- $m-1 \ll 1$ ist, d.h. Brechungsindex der Partikel und des Mediums (bei Wasser $n_0=1.33$) sollten ähnlich sein (bei Latices ist dies ansatzweise mit einem Wert von 0.2 der Fall)
- $2\pi a(m-1) n_0/\lambda \ll 1$, d.h. selbst, wenn oben richtig ist, dann ist die Größe der Teilchen ebenfalls entscheidend für die Gültigkeit von RGD!

Weder das Verhältnis der Brechungsindices m noch die Partikelgröße dürfen deshalb zu groß sein. Weiterhin ist diese Meßmethode nur dann sinnvoll, wenn die untersuchten Kolloide eine streng monodisperse Verteilung aufweisen. Sind diese Bedingungen erfüllt, ist es möglich aus der Winkelabhängigkeit des Streulichtes Rückschlüsse auf die Größe der Teilchen zu ziehen.

Dann gilt nach der Raleigh-Gans-Debye-Näherung die Beziehung:

$$\frac{R_\Theta}{K^* c} = MP(\Theta) \quad \text{mit} \quad K^* = 4\pi^2 n_0^2 \left(\frac{dn_1}{dc} \right)^2 \lambda^{-4} N_A^{-1}$$

(c als Massenkonzentration der Teilchen, M ist die Molmasse, N_A ist die Avogadrokonstante

wobei die $P(\Theta)$ unter anderem abhängig ist vom Quadrat des Gyrationradius, sowie von $\sin^2(\Theta/2)$). Durch unterschiedliche graphische Auswertungen lassen sich daraus die entsprechenden Radien berechnen. Dies soll an folgendem Beispiel erklärt werden:

Durch Auftragung von $\sin^2(\Theta/2)$ gegen $R_\Theta/K^* c$ erhält man eine Näherungsmethode nach Debye (Debye-Plot). Da $P(\Theta)_{\Theta \rightarrow 0} = 1$ ist, kann aus der Steigung bei $\Theta = 0$ der Gyrationradius ermittelt werden. Diese Steigung m_0 wird mit Hilfe eines geeigneten Polynomfittes über die untersuchten Streuintensitäten der entsprechenden Winkel gegen Null extrapoliert. Man erhält daraus mit Hilfe der RGD-Näherung für den Radius folgende Beziehung:

$$a_g = \sqrt{\frac{-3m_0\lambda^2}{16\pi^2 M}}$$

Neben dem Debye-Plot kann auch nach Zimm bzw. Berry gefittet werden. Die daraus resultierenden Formeln für die Gyrationradien sind in Tabelle 7-4 dargestellt.

Tabelle 7-4: Auftragungen der graphischen Auswertemethoden

Methode	y-Achse Auftragung	Wert für Gyrationradius
Debye	$\frac{R_\Theta}{K^* c}$	$a_g = \sqrt{\frac{-3m_0\lambda^2}{16\pi^2 M}}$
Zimm	$\frac{K^* c}{R_\Theta}$	$a_g = \sqrt{\frac{3m_0\lambda^2 M}{16\pi^2}}$
Berry	$\sqrt{\frac{K^* c}{R_\Theta}}$	$a_g = \sqrt{\frac{3m_0\lambda^2 \sqrt{M}}{8\pi^2}}$

Diese Methode ist bei Einhaltung der oben beschriebenen Voraussetzungen eine absolute Methode. Kalibrierkurven sind damit nicht nötig. Es soll dennoch betont werden, daß ein korrekter Polynomfitt entscheidend ist für ein korrektes Ergebnis.

Außerdem stehen noch zwei weitere Methoden zur Verfügung, die jedoch nur für bestimmte Partikelformen zulässig sind. Es handelt sich um Funktionen für Knäuel bzw. sphärische Par-

tikel. Hier sind Werte für den Formfaktor bekannt, die a-priori in die Rechnung mit eingehen. Durch ein iteratives Verfahren können die Größen für diese Partikelformen genauer bestimmt werden. Bei Änderungen von der vorgegebenen Form liefern diese Methoden falsche Werte.

Versuche

Gerät und Spezifikation:

Bezeichnung, Firma	Dawn DSP, WYATT TECHNOLOGY CORPORATION, Santa Barbara
Laser	5 mW He-Ne-Laser, $\lambda=633$ nm, vertikal polarisiert
Zelle	Durchflußzelle, 70 μ l Volumen
Anzahl der Streuwinkel	18, davon bei Wasser als Eluent 16 verfügbar, zwischen 32° und 147°
Detektoren	Photodioden
Auswertesoftware	ASTRA, Version 4.72.03, Wyatt Technology Corporation

Das Gerät wurde ausschließlich online an das SdFFF gekoppelt. Nur hier ist die Monodispersität der Probe ausreichend für eine möglicherweise sinnvolle Messung. Da die erhaltenen Resultate bei Realproben keine Interpretation der absoluten Werte zuließen (vgl. auch Kapitel 5.3.1.3.2 sowie Tabelle 7-5) wurden ausschließlich qualitative Schlüsse aus den Ergebnissen gezogen. Die Ergebnisse erleichterten eine Bewertung des Voidpeaks und brachten die Bestätigung, daß das Elutionsverhalten der Kolloide im Kanal der SdFFF in Abhängigkeit von der Größe qualitativ den Erwartungen entspricht. Die Gültigkeit der SdFFF-Theorie bei Standards konnte so für Partikel bis 400 nm auch quantitativ bestätigt werden.

Tabelle 7-5: Untersuchung von 5 unterschiedlich großen sphärischen Polystyrolstandards mit Hilfe von 3 graphischen Auswertemethoden zur Bestimmung absoluter Meßergebnisse. Die Auswertungen wurden unter Verwendung einer unterschiedlichen Anzahl an Winkeln durchgeführt. Dabei besitzt Detektor 3 den kleinsten Streuwinkel (32.0°), Detektor 18 den größten (147.0°). Die graphischen Auswertemethoden sind an Zimm ($\sin^2(\Theta/2)$ gegen $1/R(\Theta)$), Debye ($\sin^2(\Theta/2)$ gegen $R(\Theta)$) und Berry Zimm ($\sin^2(\Theta/2)$ gegen $(1/R(\Theta))^{0.5}$) angelehnt, die zur Molmassenbestimmung von Makromolekülen entwickelt wurden. Die Größenangaben sind auf den hydrodynamischen Radius der Teilchen bezogen. Die angegebenen Delta-Werte sind die Standardfehler der Fitkurve. Die Ergebnisse fallen höchst unterschiedlich aus. Für Polystyrol mit Radius 400 nm gibt es keine Auswertung, die ein adäquates Bild zeigt. Zu kleineren Radien hin, erhält man bessere Ergebnisse, vor allem für den Debye-Fit.

Winkel 3-18

PS [nm]	Z1	$\Delta Z1$	D1	$\Delta D1$	B1	$\Delta B1$	Z2	$\Delta Z2$	D2	$\Delta D2$	B2	$\Delta B2$
155	214	4	128	4	182	2	160	10	150	6	160	8
240	472	24	166	6	348	2	52	102	220	4	198	10
300	606	36	180	12	458	18	0	82	260	8	192	24
404	860	60	178	36	622	24	368	102	292	24	592	42
808	0	120	166	52	882	88	0	88	296	64	3362	230

PS [nm]	Z3	$\Delta Z3$	D3	$\Delta D3$	B3	$\Delta B3$	Z4	$\Delta Z4$	D4	$\Delta D4$	B4	$\Delta B4$
155	226	14	182	8	212	12	226	28	184	20	212	26
240	276	24	244	4	248	16	168	60	228	10	190	36
300	412	36	298	4	292	18	260	60	298	8	260	62
404	0	126	364	10	88	298	270	152	396	6	182	218
808	0	140	370	110	1810	268	0	134	472	124	1440	48

Winkel 3-9

PS [nm]	Z1	$\Delta Z1$	D1	$\Delta D1$	B1	$\Delta B1$	Z2	$\Delta Z2$	D2	$\Delta D2$	B2	$\Delta B2$
155	192	6	152	8	180	6	230	24	198	24	222	24
240	324	10	206	4	284	6	198	22	228	10	216	16
300	502	26	242	6	398	12	188	48	290	10	258	22
404	816	84	282	18	614	36	0	0	376	10	270	64
808	0	0	280	132	1980	200	0	0	464	184	2080	612

PS [nm]	Z3	$\Delta Z3$	D3	$\Delta D3$	B3	$\Delta B3$	Z4	$\Delta Z4$	D4	$\Delta D4$	B4	$\Delta B4$
155	338	30	286	28	322	28	380	74	332	64	366	70
240	230	58	238	36	232	52	0	128	0	360	0	334
300	310	68	306	30	302	54	0	0	192	82	0	0
404	528	98	410	18	432	66	0	0	360	48	224	208
808	0	0	638	80	0	0	0	0	716	144	0	0

Winkel 3-6

PS [nm]	Z1	$\Delta Z1$	D1	$\Delta D1$	B1	$\Delta B1$	Z2	$\Delta Z2$	D2	$\Delta D2$	B2	$\Delta B2$
155	250	30	208	34	238	30	412	22	348	30	394	24
240	250	14	216	10	240	12	178	92	200	72	186	86
300	348	16	270	8	324	12	246	80	280	56	260	74
404	554	32	344	12	482	18	330	2	400	36	376	60
808	0	0	450	62	2570	542	0	0	622	198	0	0

PS [nm]	Z3	$\Delta Z3$	D3	$\Delta D3$	B3	$\Delta B3$	Z4	$\Delta Z4$	D4	$\Delta D4$	B4	$\Delta B4$
155	496	32	436	22	478	28	496	32	436	22	478	28
240	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
300	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
404	0	0	244	4	0	0	0	0	244	30	0	0
808	2342	2	0	0	0	0	2342	2	0	0	0	0

7.3.1.2 Dynamische Lichtstreuung¹⁷⁶Theorie

Die dynamische Lichtstreuung, oder auch Photonenkorrelationsspektroskopie genannt, macht sich die Brown'sche Molekularbewegung zur Bestimmung der Größe von Partikeln zu nutze. Diese ungerichtete, statistische Bewegung kann durch den partikelspezifischen Diffusionskoeffizienten D in der Lösung beschrieben werden. Durch die Stokes-Einstein-Beziehung läßt sich daraus ein für sphärische Partikel hydrodynamischer Durchmesser r_h bei bekannter Viskosität η ermitteln:

$$r_h = \frac{kT}{6\pi\eta D}$$

k ist die Boltzmannkonstante, T die Temperatur in Kelvin. Die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten D erfolgt durch die Ermittlung der Fluktuation der Streustrahlungsintensität eines eingestrahnten Lasers bei einem bestimmten Winkel.

Mittels eines Korrelators, der im Milli- und Nanosekundenbereich arbeitet, werden die Intensitäten mit Hilfe der Autokorrelationsfunktion zweiter Ordnung $g^2(\tau)$ auf ihre zeitliche Korrelierbarkeit hin untersucht.

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle I(t) \times I(t + \tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2}$$

Die so erhaltene Funktion kann in eine Korrelation erster Ordnung umgerechnet werden:

$$g^{(2)}(\tau) = 1 + [g^{(1)}(\tau)]^2$$

Bei einer streng monomodalen Verteilung erhält man folgenden Zusammenhang:

$$g^{(1)}(\tau) = \exp(-DK^2\tau)$$

Dabei entspricht K dem in Kapitel 7.3.1.1 beschriebenen Streuvektor¹⁷⁷. Mit zunehmender Dauer wird die Korrelation zwischen zwei verglichenen Intensitäten immer kleiner. Bei einem monodispersen System (d.h., wenn $n=1$) erhält man eine Exponentialfunktion, aus der sich die Größe der Teilchen ermitteln läßt.

Da der Diffusionskoeffizient mit abnehmender Teilchengröße zunimmt, wird die Fluktuation der Streustrahlung im entsprechenden Zeitfenster ebenfalls größer sein. Das heißt, die zeitliche Änderung der Streuintensität nimmt mit zunehmender Größe ab.

Gibt es unterschiedliche Teilchengrößen, so erhält man eine Überlagerung von Exponentialfunktionen. In diesem Fall erhält man eine Intensitätsverteilung der Kolloidgröße. Bei semi-logarithmischer Darstellung der $\log(G) = f(t)$ nimmt die Linearität der Funktion in einem polydispersen System stark ab, da es hier zu einer Überlagerung von Exponentialfunktionen kommt. Durch eine Fit läßt sich die erhaltene Kurve anpassen:

$$\log G = a + b\tau + c\tau^2 \dots$$

¹⁷⁶ MÜLLER, R.H.; SCHUHMAN, R.: Teilchengrößenmessung in der Laborpraxis. Paperback APV. Bd. 38. Stuttgart: Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, 1996

¹⁷⁷ DK^2 entspricht der Halbwertsbreite der Frequenzintensitätsverteilung, die durch die relative Bewegung der Teilchen zum eingestrahnten Licht hervorgerufen wird (Dopplereffekt).

Aus b läßt sich ein sogenannter „z-Average“ der Größe bestimmen. Der Polydispersitätsindex als Maß für die Größenverteilung ist $2c/b^2$. Er entspricht der Varianz der Verteilung.

Es ist zu beachten, daß es sich hierbei nicht um eine Massen- oder Anzahlangabe handelt. Die Streuintensität zeigt den Durchmesser an, bei dem die größte Streuintensität vorhanden ist. Da dieser je nach Größe mit bis zu d^6 in die Rechnung eingeht, ist der Durchmesser am besten mit der mittleren Durchmesserangabe $d(6,5)$ vergleichbar¹⁷⁸. Damit ist dieser Durchmesser stets größer als der volumetrische Durchmesser oder Anzahldurchmesser.

Die Methode ist in der Größenmessung zu kleinen Größen durch die Intensität des einstrahlenden Lasers sowie dessen Wellenlänge limitiert. Die zur Verfügung stehende Meßanordnung kann bis etwa 3 nm detektieren¹⁷⁹. Nach oben hin ist die Methode vor allem durch die Sedimentation der Teilchen und damit deren Dichte begrenzt. Da Sedimentation gerichtet ist, überlagert sie die ungerichtete Brown'sche Molekularbewegung.

Versuche

Gerät und Spezifikation

Bezeichnung, Firma	Zetasizer 5000, MALVERN INSTRUMENTS LTD, Herrenberg
Laser	5 mW He-Ne-Laser, $\lambda=633$ nm
Zelle	ZET 5110
Streuwinkel	variabel, 0-140°
Detektoren	Photomultiplier
Auswertesoftware	PCS, Version 1.41, MALVERN INSTRUMENTS LTD, Herrenberg

Die dynamische Lichtstreuung ist eine vergleichsweise empfindliche Methode. Die meisten Proben aus Säulen- und Batchversuchen können ohne weitere Schritte zur Aufkonzentrierung gemessen werden. Dadurch ergibt sich besonders bei den Säulenversuchen eine hohe zeitliche Auflösung des kolloidalen Elutionspeaks. Die vom Hersteller angegebene empfohlene Intensitätsgrenze von 500 kcounts/s wurde nur bei einigen Proben aus dem Batchexperiment erreicht, welche dann entsprechend verdünnt wurden.

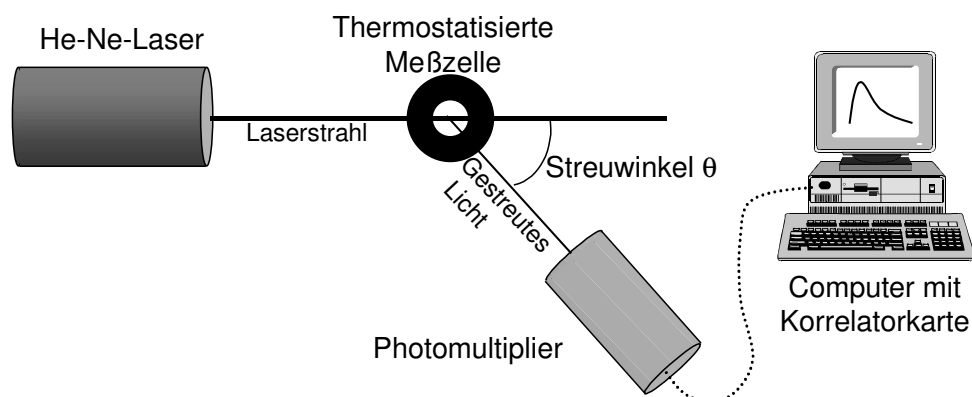


Abbildung 7-3: schematischer Aufbau eines Photonenkorrelationspektrometers.

¹⁷⁸ LAGALY, G.; SCHULZ, O; ZIMEHL, R.: *Dispersionen und Emulsionen* Darmstadt: Dr. Dietrich Steinkopf Verlag, 1997, S. 289-294

¹⁷⁹ ANONYMOUS: *Zetasizer 4000/5000 Manual* In: MALVERN INSTRUMENTS LTD 1996 2. Aufl. Worcs., 1996

Um gerichtete (konvektive) Ströme zu vermeiden, wurden die Proben vor der Messung einige Minuten in der Meßzelle mit Hilfe eines eingebauten Peltierelementes thermostatisiert. Die Untersuchungen wurden dann bei einem Streuwinkel von 90° durchgeführt. Die Dauer τ des Zeitfensters pro Kanal im Korrelator wurden vom System automatisch ermittelt. Eine sinnvolle Gesamtmeßdauer wurde ebenfalls vom System errechnet und betrug in der Praxis je nach Intensität des Streusignals zwischen 3 und 30 Minuten.

7.3.1.3 Laserinduzierte Breakdown Detektion¹⁸⁰

Geräte und Software: (für nähere Einzelheiten, siehe WAGNER¹⁸¹)

Laser	Nd:YAG-Laser Surelite SL I-20 inkl. Frequenzverdoppler; CONTINUUM GMBH, Puchheim
Küvette	Quarzglas Präzisionsküvetten, SUPRASIL 111QS, HELLMA GMBH & CO. KG, Müllheim
Laserstrahl- Leistungsregelung	Laserstrahl-Leistungsregelung, BTE GMBH & CO. KG, Großwalbur
Optik	Objektiv Apozoom 6:1, Vorsatzobjektiv 2.0x, Anschluß- stück C-Mount, O-Tubus, Zwischenplatte; LEICA MIKROSYSTEME VERTRIEB GMBH, Bensheim
Auswertesoftware	Bildverarbeitungssoftware: Optimate 6.5, MEDIA CYBERNETICS, L.P. mit Macros der Firma BIT GMBH, Teltow Datenverarbeitung: Origin, 5.0, MICROCAL SOFTWARE INC., Northampton

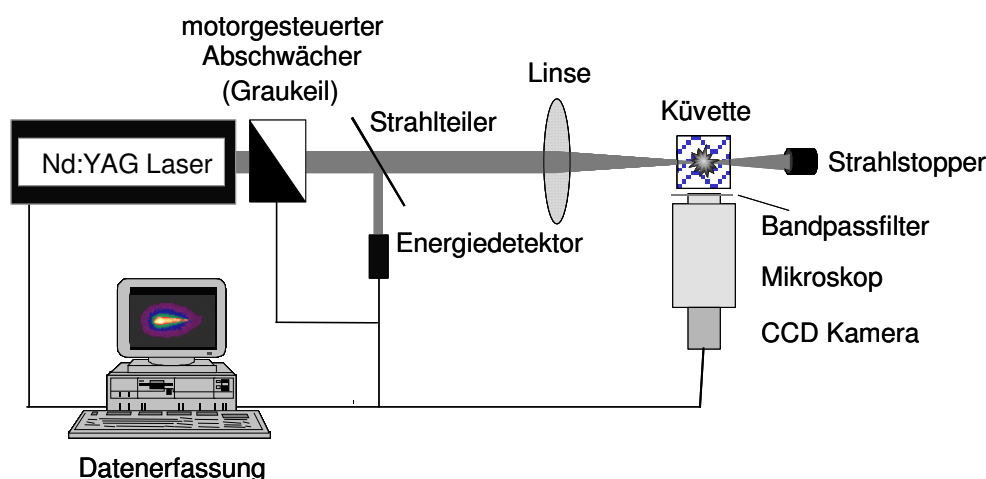


Abbildung 7-4: Aufbau der LIBD-Anlage.

Die in Abbildung 7-4 dargestellte Anlage wurde eigens für die Untersuchung von Umweltkolloiden im Institut aufgebaut. Ein Energiedetektor regelt über einen Graukeil die leicht schwankende Energie des eingestrahlt Laserlichtes. Die Kolloidkonzentration wurde durch

¹⁸⁰ Die Untersuchungen mittels LIBD wurde von Herrn WAGNER, Institut für Technische Chemie, Abteilung Wasser- und Geotechnologie, FORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE, durchgeführt.

¹⁸¹ WAGNER, T.: Untersuchungen an aquatischen Nano-Partikeln (Kolloiden) mittels Laser-induzierten Breakdown Methoden., Diplomarbeit. Universität Regensburg, 2002

Verdünnung so eingestellt, daß die Breakdownhäufigkeit BDH (BDH= Anzahl der Breakdownereignisse / Anzahl der Laserpulse) ca. 0.5 betrug. Hierzu wurden ca. 15000 Laserpulse ausgewertet. Wie bereits in Kapitel 5.3.1.2 erwähnt wurde der mittlere Anzahldurchmesser durch die Kalibrierung mit Hilfe von sechs Polystyrolstandards im Größenbereich von 22 – 1020 nm (Nanosphere Standards, DUKE SCIENTIFIC, Palo Alto) durchgeführt. Da die Standardabweichung der x-Werte, die sogenannte Zündlänge, von der Teilchengröße abhängig ist, kann aus ihr der Äquivalentdurchmesser im Hinblick auf die Standards gemessen werden. Ist die Größe der Teilchen bekannt, so kann weiter Kolloidkonzentration errechnet werden. Für die zugrunde liegende Theorie sei auf die Literatur verwiesen¹⁸².

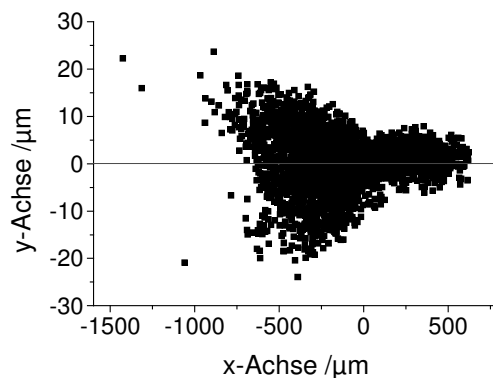


Abbildung 7-5: Auftragung der Schwerpunktskoordinaten von etwa 8000 Plasmaereignissen bei einem Polystyrolstandard mit 802 nm Durchmesser. Der Fokus des Laserstrahls verläuft entlang der x-Achse.

7.3.1.4 Sedimentations-Feld-Fluß-Fraktionierung SdFFF^{183,184}

Theorie

Die Feld-Fluß-Fraktionierung ist eine Technik, die einer Separation von Partikeln im Nanometerbereich dient. Häufig wird diese Methode als Chromatographie bezeichnet. Da aber eine stationäre Phase fehlt, muß man von einer eigenständigen Methode ausgehen, die nur die Trennung verschiedener Spezies in einer mobilen Phase aufweist. Sie bietet den Vorteil, daß Sorptionseffekte auf Grund der Abwesenheit der stationären Phase fast vollständig ausgeschlossen werden können¹⁸⁵. Statt dessen wirkt eine Kraft senkrecht zum Elutionskanal, die eine Retention der Teilchen entsprechend ihrer physikalischen Eigenschaften bewirkt. Bei der Sedimentations-Feld-Fluß-Fraktionierung handelt es sich um ein Zentrifugalfeld, das eine massenbasierte Auftrennung der Teilchen bewirkt. Das Prinzip sowie der Aufbau ist in Abbildung 5-4 veranschaulicht.

Zur Auftrennung der Partikel wird die Partikelprobe auf den Trennkanal (Volumen ca. 20-100 µl injiziert). Die Kanaldicke ist mit 250 µm sehr gering und erlaubt deshalb ein ausgeprägtes laminares Flußprofil. Durch Anlegen eines Zentrifugalfeldes wandern die Partikel langsam zur Akkumulationswand. Gleichzeitig bewegen sich die Teilchen durch die Brown'sche Molekularbewegung wieder weg von der Wand. Nach einer bestimmten Relaxationszeit stellt sich ein Gleichgewicht in der Konzentrationsverteilung der Kolloide über die Kanaldicke ein. Nach dieser Equilibrierzeit t_{eq} können durch Anlegen eines Flusses die Kolloide entsprechend ihrer Lage im Kanal zu unterschiedlichen Retentionszeiten eluiert werden.

¹⁸² SCHERBAUM, F.J., Knopp, R. Kim, J.I.: Counting of Particles in Aqueous Solutions by Laser Induced Breakdown Photoacoustic Detection. In: *Appl. Phys. B* 63 (1996), S. 299-306

¹⁸³ CHITTLEBOROUGH, D.J.; HOTCHIN, D.M.; BECKETT, R.: Sedimentation Field-Flow Fractionation: A new Technique for the Fractionation of soil colloids. In: *Soil Sci.* 153 (1992), S. 341-348

¹⁸⁴ BECKETT, R.; HART, B.T.: Use of Field-Flow Fractionation Techniques to Characterize Aquatic Particles, Colloids and Macromolecules. In: BUFFLE, J. und LEEUWEN, H.P. van: *Environmental Particles*. Bd. 2., S. 165-202

¹⁸⁵ BUFFLE, J.; LEPPARD, G.G.: Characterization of Aquatic Colloids and Macromolecules. 2. Key Role of Physical Structures on Analytical Results. In: *Environ. Sci. Technol.* 29 (1995), S. 2176-2184

Kolloide geringer Masse werden zuerst eluiert, gefolgt von schwereren Partikeln, die sich auf Strömungslinien geringerer Größe aufhalten.

Es kann gezeigt werden, daß sich das Retentionsverhältnis wie folgt beschreiben läßt¹⁸⁶:

$$R = \frac{V_0}{V_r} = 6\lambda_r [\coth(1/2\lambda_r) - 2\lambda_r] \quad \text{mit} \quad \lambda_r = \frac{l}{w} = kT / Fw$$

(V_0 : Kanalvolumen, V_r : Retentionsvolumen, λ_r : Retentionsparameter, w : Kanaldicke, l : mittlere Probenschichtdicke, F : Gesamtkraft, die auf das Teilchen wirkt). Unter der Annahme einer guten Retention (kleines λ_r) gilt:

$$R = 6\lambda_r [1 - 2\lambda_r] \approx 6\lambda_r$$

Da λ_r nun aus dem Retentionsverhältnis berechnet werden kann, ist es möglich, bei konstantem Gravitationsfeld und gegebener Partikeldichte einen sphärischen Äquivalentdurchmesser zu bestimmen:

$$\lambda_r = \frac{kT\rho_p}{wmG\Delta\rho} = \frac{6kt}{\pi w\Delta\rho\omega^2 rd^3}$$

$\Delta\rho$: Dichtedifferenz zwischen Partikel und Medium, ω : Winkelgeschwindigkeit, r : Radius der Zentrifuge, d : Durchmesser des Teilchens.

Es ist auch möglich, einen Abfall des Gravitationsfeldes einzuleiten. Eine entsprechende Herleitung ergibt für λ folgende Beziehung:

$$\lambda = \frac{3}{2} t_0 \frac{(t_i - t_a)^8}{(t_r - t_a)^9} \quad \text{für} \quad t_r > t_i$$

(t_0 : mittlere Verweilzeit des Flußmittels, t_i : Zeit für die Periode mit konstanter Zentrifugalkraft, bis der Abfall einsetzt, $t_a = -8t_i$, t_r : Retentionszeit). Eine genaue Beschreibung der Herleitung ist in der angegebenen Literatur zu finden.

Für das UV-Signal wird angenommen, daß es sich um ein Massenkonzentrationssignal handelt. Für die Berechnung der relativen Massenverteilung gilt dann:

$$\frac{dm_i}{dd_i} \approx \frac{dm_i}{dV_i} \times \frac{\Delta V_i}{\Delta d_i} \propto UV_i \times \frac{\Delta V_i}{\Delta d_i}$$

wobei m_i die kumulative Masse der Probe bis zum Elutionsvolumen V_i ist, d_i der Partikeldurchmesser bei V_i und Δd_i ist die Änderung der Partikeldurchmesser im Inkrement ΔV_i bei Punkt i des Fraktogramms.

¹⁸⁶ GIDDINGS, J.C.: The Conceptual Basis of Field-Flow-Fractionation. In: *J. Chem. Educ.* 50 (1973), S. 667

Versuchsdurchführung

Geräte und Software:

SdFFF	S-101, FFFRACTIONATION, Salt Lake City
Entgaser	ERC-3215 α , ERC, Alteglofsheim
Pumpe	Wellchrome HPLC-Pumpe K-120, KNAUER, Berlin, Pumpenleistung 0-9.99 ml/min
Injektionssystem	Autosampler Spectra Series AS3000, mit eingebautem Mixer und 100 μ l Probenschleife THERMO SEPARATION PRODUCTS, Darmstadt
Detektoren	UV-Photometer Spectra Series UV150, THERMO SEPARATION PRODUCTS, Darmstadt Dawn DSP, Mehrwinkelstreulichtgerät (vgl. Kapitel 7.3.1.1). ICP-AES (vgl. Kapitel 7.2)
Software	Datenerfassung mit Hilfe von Spin der Firma FFFRACTIONATION, Salt Lake City Auswertung der Meßergebnisse mit Analysis, FFFRACTIONATION, Salt Lake City

Die Anlage zur Auftrennung von Kolloiden mittels SdFFF hat den in Abbildung 7-6 dargestellten Aufbau. Als Eluent diente eine 1 mM NaOH-Lösung. So wurde versucht mit geringer Zufuhr von Elektrolyt in die Lösung einen ähnlichen pH-Wert zu erreichen wie er auch im Schlackeeluat vorliegt. Neben dem Entgaser zur Entfernung gasförmiger Bestandteile wurde der Eluent mit Hilfe von Helium 5.0 (LINDE GAS AG, Höllriegelskreuth) durchströmt, um die Gefahr der Carbonatisierung zu minimieren. Häufig wird dem Laufmittel auch zusätzlich eine geringe Menge an Natriumazid zugegeben, um Keimbildung zu verhindern. Auf diese Maßnahme wurde verzichtet, da Untersuchungen ergeben haben, daß dadurch kein effektiver Schutz gewährleistet ist¹⁸⁷.

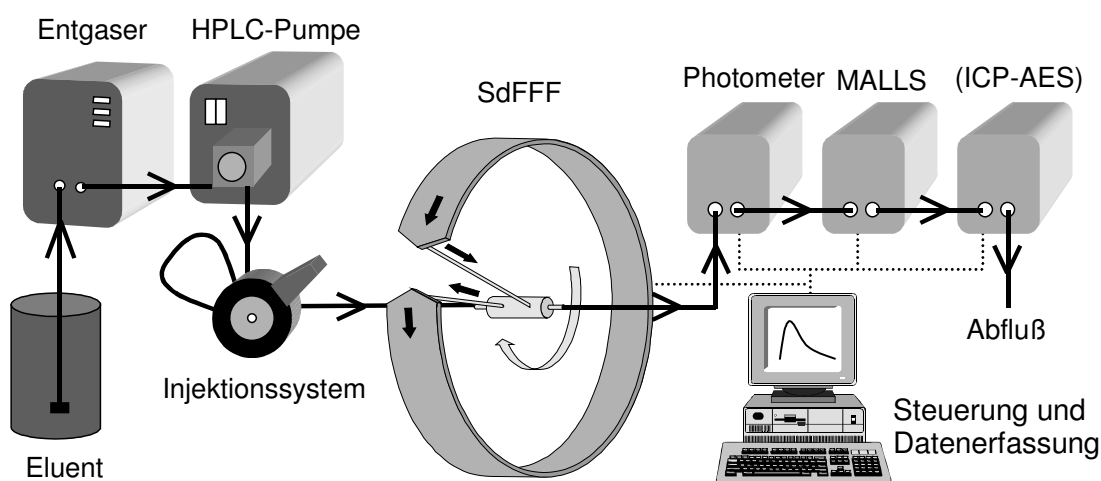


Abbildung 7-6: Versuchsaufbau der SdFFF-Anlage. Da eine Carbonatisierung des basischen Eluenten vermieden werden sollte, wurde dieser kontinuierlich mit Helium 5.0 gespült. Als Injektionssystem stand ein Autosampler zur Verfügung. Das ICP-AES war nicht permanent an das System gekoppelt.

¹⁸⁷ CHEN, Y.W.; BUFFLE, J.: Physicochemical and Microbial Preservation of Colloid Characteristics of Natural Water Samples. I: Experimental conditions. In: *Wat. Res.* 30 (1996), S. 2178-2184

Die Probe wurde unmittelbar vor der Probenahme mit Hilfe eines im Autosampler integrierten Mixers 30 Sekunden geschüttelt. Es wurden 100 µl Probe auf den Kanal aufgegeben. Um akzeptable Laufzeiten zu erhalten, wurden sämtliche Versuche mit der oben beschriebenen zugrunde liegenden Theorie im programmierbaren Modus durchgeführt. Die Versuchsparameter für die Umdrehungsgeschwindigkeit sind in Tabelle 7-6 aufgeschlüsselt. Der daraus resultierende Verlauf der Umdrehungsgeschwindigkeit ist für die Schlackeversuche in Abbildung 7-7 zu finden.

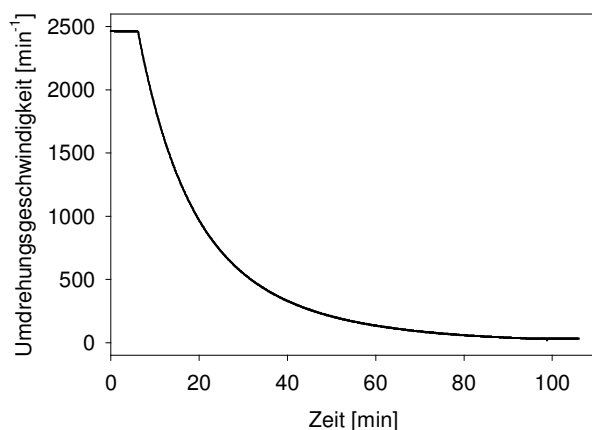


Abbildung 7-7: Verlauf der Umdrehungsgeschwindigkeit während der Fraktionierung im SdFFF. Die tatsächlich erhaltenen Parameter können systembedingt leicht von den vorgegebenen Werten abweichen.

Tabelle 7-6: Eingestellte Parameter bei einer Feldprogrammierung des SdFFF. Hinsichtlich der Parameterbeschreibung vgl. oben beschriebene Theorie

UPM bei t=0	2500
$\Delta\rho$ [g/ml]	1.65
t_{eq} [min]	15
t_1 [min]	6
t_a [min]	-48
Haltezeit	10
UPM zum Schluß	50
Laufzeit [min]	106
Fluß [ml/min]	2.29

Die Untersuchungen der Kolloiddispersionen aus den Batchuntersuchungen besaßen in der Regel eine ausreichende Konzentration, um zufriedenstellend hohe Intensitätssignale gewährleisten zu können. Bei Untersuchungen mit ICP-AES zur online-Detektion wurde dennoch die Endprobe um den Faktor 5 aufkonzentriert.

Um akzeptable Fraktogramme aus den Säulenversuchen zu erhalten, mußten die Eluate um das 100-fache aufkonzentriert werden. In beiden Fällen wurde zur Aufkonzentrierung die Biofuge gewählt mit einem cut-off von 38 nm (siehe Kapitel 7.1.2). Dieser cut-off ist vergleichbar mit der maximalen Trennleistung von 30 nm bei der SdFFF. Bei Verwendung der Ultrazentrifuge zum Erreichen von niedrigeren cut-off-Werten stellte sich heraus, daß eine Redispergierung kaum mehr möglich war.

Die Berechnung der mittleren Durchmesser erfolgte mit folgender Formel:

$$d_m = \frac{1}{m_{ges}} \sum m_i d_i$$

mit m_{ges} als Gesamtmasse, m_i als rel. Massenanteil mit Durchmesser d_i .

7.3.2 Elektrophoretische Mobilität und Zetapotential¹⁸⁸

Theorie und Meßprinzip

Die Ladung hydroxidischer Kolloide, die primär durch die Dissoziationseigenschaften der Oberflächengruppen hervorgerufen wird, kompensiert sich durch die in der diffusen Schicht vorhandenen Salze, bis nach außen hin Elektroneutralität herrscht. Durch Anlegen eines elektrischen Feldes kann die diffuse Schicht teilweise abgestreift werden. Die Kolloide beginnen als Zeichen ihrer elektrophoretischen Mobilität zu wandern. Das dabei an der Scherebene befindliche Potential wird Zetapotential genannt.

Beeinflußt wird die Wandergeschwindigkeit im wesentlichen von 2 Kräften: Zum einen die elektrostatische Kraft F_1 , die sich wie folgt definiert:

$$F_1 = qE$$

mit q : Ladung des Teilchens, E : elektrische Feldstärke. Zum anderen gibt es die durch die Viskosität hervorgerufene Reibungskraft, die proportional zur Geschwindigkeit v und zum Radius a :

$$F_2 = 6\pi\eta av$$

Weiterhin findet eine Retardation statt. Sie bewirkt eine Verringerung der Wandergeschwindigkeit auf Grund der in Gegenrichtung wandernden Gegenionen. Es handelt sich hierbei um eine hydrodynamische Größe, die u.a. von den Eigenschaften der Doppelschicht (κa , mit κ als Debye-Hückel-Parameter) abhängt. Ein letzter Effekt ist die sogenannte Relaxation. Sie ist ein elektrisches Phänomen und entsteht ebenfalls durch die entgegengesetzte Wanderung von Teilchen und Gegenionen. Da sich hier eine asymmetrische Ladungsverteilung ausbildet, entsteht ein zusätzliches elektrisches Feld ΔE , das dem angelegten Feld E entgegengesetzt ist. Beide können nicht voneinander unabhängig berechnet werden. Aus den Untersuchungen ergaben sich folgende Grenzfälle für die Beziehung zwischen Mobilität und Zetapotential: für $\kappa a \ll 1$ nach Hückel-Onsager:

$$u = \frac{2}{3} \frac{\epsilon_0 \epsilon \zeta}{\eta} \quad \text{für } \kappa a \ll 1 \text{ (Hückel-Onsager)}$$

$$u = \frac{\epsilon_0 \epsilon \zeta}{\eta} \quad \text{für } \kappa a \gg 1 \text{ (Helmholtz-Smoluchowski)}$$

Eine exakte Herleitung und Diskussion findet sich bei LYKLEMA¹⁸⁹. Einen Überblick gibt es bei LAGALY et al¹⁹⁰.

Das Zetapotential wird über die elektrophoretische Mobilität beim Anlegen eines externen Feldes gewonnen wird. Mikroskopische Methoden, bei denen die Wandergeschwindigkeit in

¹⁸⁸ MÜLLER, R.H.; SCHUHMAN, R.: Teilchengrößenmessung in der Laborpraxis. Paperback APV. Bd. 38. Stuttgart: Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, 1996

¹⁸⁹ LYKLEMA, J.: *Fundamentals of Interface and Colloid Science; Volume II: Solid-Liquid Interfaces* San Diego, Academic Press Inc, 1995, S. 4.64-4.104

¹⁹⁰ LAGALY, G.; SCHULZ, O; ZIMEHL, R.: *Dispersionen und Emulsionen* Darmstadt: Dr. Dietrich Steinkopf Verlag, 1997, S. 359-370

Abhängigkeit vom Feld beurteilt, wird haben bei einer differenzierten Auflösung den Nachteil des hohen Zeitaufwandes sowie bei der Untersuchung streuschwacher Teilchen.

Das hier zur Verfügung stehende Gerät ermittelt die Mobilität mit Hilfe der Laser-Doppler-Anemometrie (LDA). Dazu wird ein Laserstrahl mit Hilfe eines Strahlteilers in zwei Teilstrahlen aufgeteilt, die über Spiegel auf einen definierten Punkt in der Probe fokussiert werden. Der Schnittpunkt entspricht dem Meßvolumen und weist ein anlagenspezifisches Interferenzmuster auf. Durch die gerichtete Bewegung der Teilchen beim Anlegen einer externen Strahlung entsteht eine Frequenzverschiebung der eingestrahlichten Wellenlänge entsprechend dem Dopplereffekt. Da eine Frequenzverschiebung von wenigen 100 Hz verglichen mit der Frequenz des eingestrahlichten Lichtes (5×10^{14} Hz) minimal ist, wird die Verschiebung mit Hilfe der Autokorrelationsfunktion des durch das wandernde Teilchen hervorgerufene Streusignal ermittelt. Man erhält eine periodisch fluktuierende Korrelationsfunktion, die entsprechend des vorhandenen Interferenzmusters einer gedämpften Sinusfunktion entspricht. Die Dämpfung wird durch die Überlagerung der vorhandenen Brown'schen Molekularbewegung hervorgerufen. Die Frequenzverteilung wird durch Fouriertransformation der Autokorrelationsfunktion erhalten¹⁹¹.

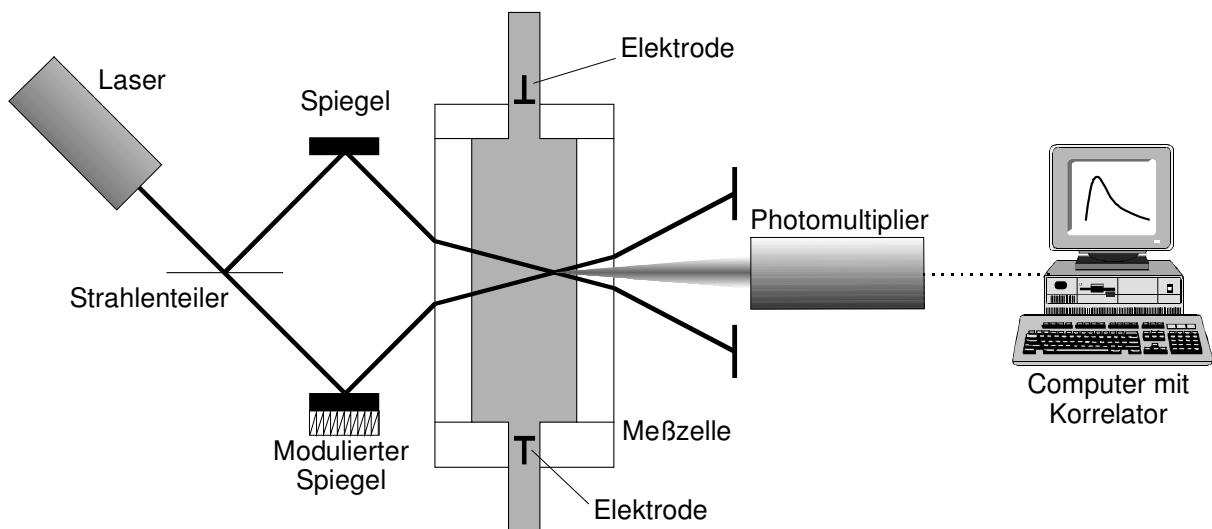


Abbildung 7-8: Schematischer Aufbau eines Zetameters, das nach dem Prinzip der Laser-Doppler-Anemometrie funktioniert.

Um die Wanderrichtung des Teilchens bestimmen zu können, wird ein Spiegel in Form einer Sägezahnspannung vor und zurückbewegt. So wird ein wanderndes Interferenzbild erzeugt. Wandert das Teilchen in die gleiche Richtung wie das Interferenzmuster, so erhält man eine scheinbar niedrigere Geschwindigkeit. Bei umgekehrter Richtung erhöht sie sich entsprechend und die Bestimmung des Ladungsvorzeichens ist möglich.

¹⁹¹ NITZSCHE, R. SIMON, F.: Bestimmung des Zetapotentials aus Messungen der elektrophoretischen Mobilität. In: *tm- Technisches Messen* 64 (1997), S. 106-113

Versuchsaufbau

Gerät und Spezifikation

Bezeichnung, Firma	Zetasizer 5000, MALVERN INSTRUMENTS LTD, Herrenberg
Laser	5 mW He-Ne-Laser, $\lambda=633$ nm
Zelle	ZET 5103
Detektoren	Photomultiplier
Titratoren	DL 21, Mettler-Toledo, Steinbach
Auswertesoftware	PCS, Version 1.41, MALVERN INSTRUMENTS LTD, Herrenberg

Zur Auswertung des Zetapotentials aus der elektrophoretischen Mobilität wurde stets die Helmholtz-Smoluchowskigleichung verwendet. Der Spiegel zur Bestimmung der Richtung wurde stets mit 1000 Hz moduliert. Der Aufbau der Meßanlage ist in Abbildung 7-9 schematisch dargestellt.

Die Proben der Säulenversuche wurden 1:10, die Dispersionen aus dem Batchversuch 1:50 mit 0.002 M NaOH verdünnt. Die Titration erfolgte automatisch in Abständen von ca. 0.5 pH-Einheiten und wurde in beiden Fällen mit 0.05 M HCl durchgeführt. Pro pH-Wert wurden mindestens 5 Messungen durchgeführt.

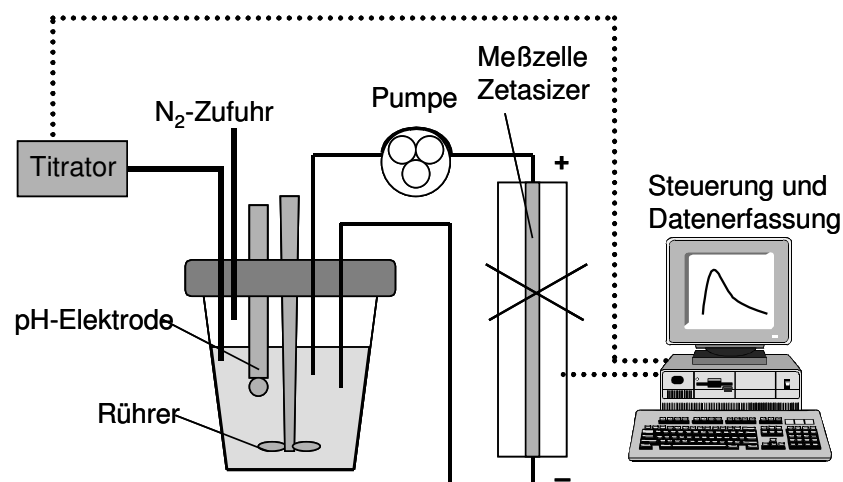


Abbildung 7-9: Versuchsaufbau der Anlage zur Zetapotentialbestimmung von Kolloiden in Abhängigkeit vom pH-Wert.

7.4 Experimenteller Aufbau der Versuchsstände

7.4.1 Batchversuche zur Kolloidmobilisierung

Verwendete Geräte:

Schütteltisch	KI-2, JOHANNA OTTO GMBH, Hechingen Schüttelgefäß 500 ml Weithals, PTFE, NALGENE, New York
Zentrifuge	Biofuge 22R, mit Rotor HFA 14.94, HERAEUS, Stuttgart, Zentrifugenröhrchen 90 ml, Polycarbonat, verschraubbar
Trübungsmeßgerät	Hach 2100 AN IS, RADIOMETER GMBH, Erkrath
pH	pH-Meter CG 811, SCHOTT, Hofheim pH-Elektrode Inlab 418 Polymerelektrolyt, METTLER-TOLEDO, Steinbach
Leitfähigkeit	LF 597-S, WTW, Weilheim Elektrode Tetracon 325, Zellkonstante 0.465 cm^{-1} , WTW, Weilheim
Ultraschall	US 88155, BIOBLOCK SCIENTIFIC

Es wurde zu Beginn exakt 50 g Schlacke abgewogen und mit 350 g Reinstwasser aufgefüllt und anschließend auf dem Schütteltisch bei 20 °C wenigstens über Nacht geschüttelt. Der Überstand wurde nach dem Schütteln auf mehrere Röhrchen verteilt und zentrifugiert. Bei den Rücküberführungen wurde zusätzlich zur Entfernung von angesetztem Schlackematerial mit Ultraschall gearbeitet. Nach jedem Zyklus wurde das Probengefäß bis zum Erreichen der anfänglichen Gesamtmasse wieder aufgefüllt. Die allgemeine Durchführung des Versuchsaufbaues wurde zum besseren Verständnis bereits in Kapitel 3.3 im wesentlichen erläutert.

7.4.2 Säulenversuche zur Kolloidmobilisierung

Verwendete Geräte:

Entgaser	PN 7505, POSTNOVA, München
Pumpe	Wellchrome HPLC-Pumpe K-120, KNAUER, Berlin. Pumpenleistung 0-9.99 ml/min
Leitfähigkeit	Konduktometer 703, KNICK, Berlin Elektrode CDC114, Zellkonstante 1.0 cm^{-1} , RADIOMETER COPENHAGEN, Lyon
pH	pH-Meter 765 Calimatic, KNICK, Berlin pH-Elektrode Inlab 418 Polymerelektrolyt, METTLER-TOLEDO, Steinbach
Probensammler	FC 203B Fraction Collector, GILSON, Middleton Vials: Polyvials aus Polypropylen, ZINSSER ANALYTIC, Frankfurt
Software	Online-Datenerfassung mittels eines Programm auf Basis von Visual Basic, Verbindung zu den Detektoren über RS 232-Schnittstelle

Durch eine nasse Befüllung der Säulen sollte erreicht werden, daß die Schlacke von Beginn an vollständig benetzt ist. Dabei erfolgt die Zugabe von NaCl-Lösung sowie der Schlacke in

schmalen Schichten, um eine Entmischung der Korngrößen während des Sedimentierens ausschließen zu können. Eine Analyse des für die Lösung verwendeten NaCl (p.a., MERCK, Darmstadt) zeigte, daß der darin befindliche NaCl-Gehalt kleiner 1 ppm lag.

Die eigentliche Versuchsdurchführung wurde bereits eingehend in Kapitel 3.4 erläutert. Die Parameter der einzelnen Säulen sind zusammen mit den Säulenparametern der Transporteigenschaften in Tabelle 7-7 dargestellt.

7.4.3 Säulenversuche zum Kolloidtransport

Verwendete Geräte:

Entgaser	ERC-3215 α , ERC, Alteglofsheim
HPLC-Pumpe	Wellchrome HPLC-Pumpe K-501, KNAUER, Berlin ConstaMETRIC 3200 Series, THERMO SEPARATION PRODUCTS, Darmstadt. Pumpenleistung jeweils 0-9.99 ml/min
Injektionsventil	6-Wegeventil 3797, RHEODYNE, Bensheim
Säule	Aus Polyacryl, Durchmesser 2 cm, wahlweise 10.6 bzw. 25.6 mm Länge
Detektor	Wellchrome Filterphotometer K-2001, KNAUER, Berlin UV-Photometer Spectra Series UV150, THERMO SEPARATION PRODUCTS, Darmstadt
Software	Datenerfassung mit Hilfe von Spin FFFRACTIONATION, Salt Lake City Astra, WYATT TECHNOLOGY GMBH, Woldert Auswertung der Meßergebnisse mit Sigma Plot 2000, SPSS SCIENCE, Chicago

Der Aufbau der Säulenversuche zur Untersuchung des Transportes von Kolloiden ist in Abbildung 7-10 dargestellt. Zu den Traceruntersuchungen wurden stets 100 μ l 0.002 M NaNO₃ (p.a., MERCK) injiziert. Bei den Transportuntersuchungen von Kolloiden wurde das gleiche Volumen an gelösten Polystyrolstandards (Nanosphere Standards, DUKE SCIENTIFIC, Palo Alto) der Konzentration 0.1 mg/l injiziert. In der Regel wurden sphärische Standards mit einem nominalen Durchmesser von 300 nm mit monomodaler Verteilung verwendet

Die Elutionsmittel wurden in der Regel mit festem NaCl bzw. CaCl₂ (beides p.a., MERCK, Darmstadt) und Reinstwasser hergestellt. Die so erhaltene Lösung wurde dann mit 1 M NaOH (p.a., MERCK) auf einen pH-Wert von etwa 10.8 eingestellt. Der dadurch entstehende zusätzliche Eintrag von 1 mM Natrium wurde vernachlässigt.

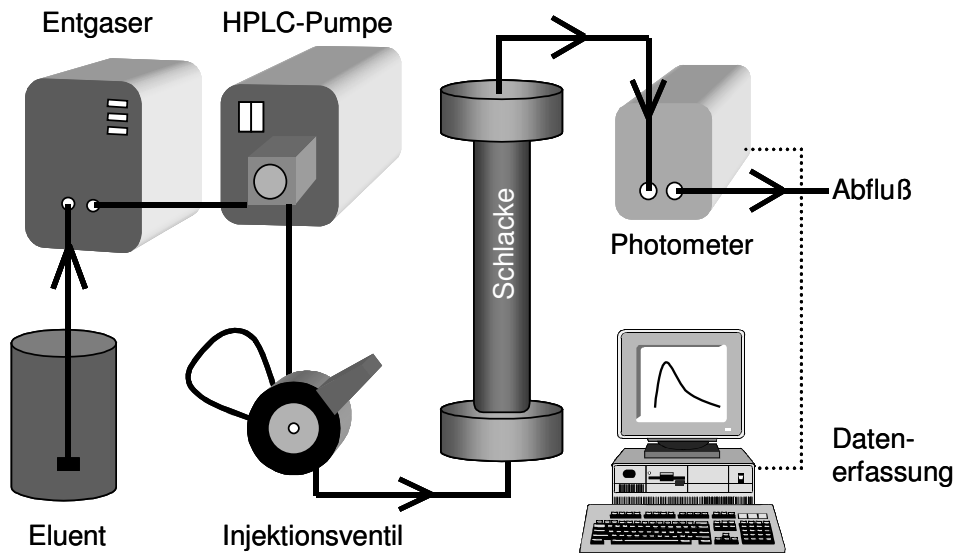


Abbildung 7-10: Experimenteller Aufbau der Transportversuche. Es wurden stets 100 μl Kolloid- oder Tracerlösung injiziert. Für die bypass-Untersuchungen wurde der identische Aufbau verwendet, die Säule wurde umgangen.

Die Borsäurepuffer wurden in Anlehnung an den Clark-und-Lubs-Puffer erstellt¹⁹². Zu diesem Zweck wurde ein definiertes Volumen 0.02 M Borsäure mit jeweils einer NaCl-Lösung unterschiedlicher Konzentration gleichen Volumens versetzt. Das dadurch entstehende Gemisch wurde mit einem definierten Volumen an 1 M NaOH auf die pH-Werte 8, 9.1 und 10.2 eingestellt. In diesem Fall wurde die Natriumkonzentration aus der Natronlauge zur Molmenge an Natrium aus der NaCl-Lösung addiert. Da es sich um eine relativ geringe Pufferkapazität handelt, waren die pH-Werte am Ausfluß der Säule leicht verändert. So entstand aus pH 8 \rightarrow 8.4, 9.1 \rightarrow 9.2 und 10.2 \rightarrow 9.8. Weiterhin traten pH-Schwankungen von etwa 0.2 pH-Einheiten trotz der Pufferung auf.

In allen Fällen wurde nur eine Salzkonzentration pro Tag gemessen. Da pH-Schwankungen, die durch einen Wechsel der Elektrolytkonzentration induziert werden, weitgehend abgeschlossen sein sollten, wurde die Säule über Nacht mit der neuen Elektrolytkonzentration gespült.

Die Parameter der einzelnen Säulen, die für die Versuche zum Kolloidtransport sowie zur Kolloidmobilisierung eingesetzt wurden, sind in Tabelle 7-7 zusammengefasst.

¹⁹² BOWER, V.E.; BATES, R.G.: pH Values of the Clark and Lubs Buffer Solutions at 25°C. In: *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 55 (1955), S. 197-200

Tabelle 7-7: Ermittelte Säulenparameter bei angegebenem volumetrischen Fluß aus der Berechnung der Tracermessungen. Der bei den Säulenversuchen zur Kolloidmobilisierung eingestellte Fluß betrug stets 1.1 ml/min unterscheidet sich von den angegebenen Werte. Da volumetrischer Fluß q und Fließgeschwindigkeit v miteinander linear korrelieren, kann v und damit die mittlere Verweilzeit auf die entsprechenden Versuchsparameter umgerechnet werden.

Versuch	S19	S21	S24	S25	S27
Kornfraktion [mm]	0.71-0.355	0.71-0.355	0.71-0.355	1.4-0.71	1.4-0.71
Einwaage Schlacke [g]	36,09 g	31.42 g	31.38 g	23,32 g	30.21
Elutionsdauer vor erster Kolloidmobilisierung [Tage]	38	7	29	7	5
Kapitel	3.4.3, 6.2	3.4.1	3.4.3	3.4.4	3.4.4
D [m ² /s]:	7.35E-07	6.54E-07	5.35E-07	4.73E-07	6.97E-07
v [m/s]:	1.40E-04	1.82E-04	1.32E-04	1.83E-04	1.67E-04
Säulenlänge [m]:	0.106	0.106	0.106	0.106	0.106
Querschnitt [m ²]:	3.14E-04	3.14E-04	3.14E-04	3.14E-04	3.14E-04
Fluß [ml/min]:	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2
Säulen-Peclet-Zahl:	20.22	29.83	26.40	40.95	25.53
Effektive Porosität [%]:	83.27	64.01	88.16	63.82	69.73
$t(p)$ [min]	12.60	9.69	13.34	9.66	10.55

Versuch	S29	S30	S101	S105	S115
Kornfraktion [mm]	0.71-0.355	0.71-1.4	1.4-0.71	2-1.4	1.4-0.71
Einwaage Schlacke [g]	31.01	33.40g	74,8 g	79.8 g	80.99 g
Elutionsdauer vor erster Kolloidmobilisierung [Tage]	5	5	5	5	5
Kapitel	3.4.2, 3.4.3, 3.4.8, 4.1.2	3.4.5	6.2	6.2	4.1.2, 5.3.3, 5.3.4
D [m ² /s]:	1.62E-06	7.80E-07	1.51E-06	1.88E-06	1.27E-06
v [m/s]:	1.52E-04	1.25E-04	1.48E-04	1.65E-04	1.68E-04
Säulenlänge [m]:	0.106	0.106	0.256	0.256	0.256
Querschnitt [m ²]:	3.14E-04	3.14E-04	3.14E-04	3.14E-04	3.14E-04
Fluß [ml/min]:	2	2	2.2	2.2	2.2
Säulen-Peclet-Zahl:	9.94	16.99	25.09	22.53	33.91
Effektive Porosität [%]:	70.02	85.15	78.87	70.46	69.38
$t(p)$ [min]	11.66	14.18	28.83	25.83	25.36

8 Anhang

8.1 Alphabetisches Literaturverzeichnis

A

- ALLEN, L.H.; MATIJEVIC E.: Stability of Colloidal Silica. In: *J. Coll. Interf. Sci.* 31 (1969), S. 287-296
- ANONYMOUS: *Instrument Manual for Model S-101 Particle / Colloid Fractionator*, FFFractionation, 1995
- ANONYMOUS: *Zetasizer 4000/5000 Manual* In: MALVERN INSTRUMENTS LTD 1996. Worcs.: 1996
- ANONYMUS: Compendium of Waste Leaching Tests. In: MINISTRY OF THE ENVIRONMENT: Environmental Protection Series. Ontario: Environment Canada, 1990
- ARZT, N.S.; FRANKLIN, P.; FRANKLIN, M.A.: Effects of Changing Waste Characteristics on Combustion Fuel Quality in Municipal Solid Waste Combustion. Conference Papers and Abstracts April 15th- 19th., 1991

B

- BARBER, P.W.; WANG, D.-S.: Rayleigh-Gans-Debye Applicability to Scattering by Nonspherical Particles. In: *Appl. Opt.* 17 (1978), S. 797-803
- BARNISKE, L.; JOHNKE, B.: *Die Abfallverbrennung im Spannungsfeld einer modernen Abfallentsorgung* In: THOMÉ-KOZMIENSKY, K.J.: Müllverbrennung und Umwelt Bd. 4. Berlin: Ef-Verlag für Energie- und Umwelttechnik GmbH, 1990, S. 15-35
- BARROW, G.M.: *Physikalische Chemie* Bd.3., 6. Aufl. Braunschweig / Wiesbaden: Friedr. Vieweg & Sohn, 1984
- BECKETT, R.; NICHOLSON, G.; HART, B.T.; HANSEN, M.; GIDDINGS, J.C.: Separation and Size Characterization of Colloidal Particles in River Water by Sedimentation Field-Flow Fractionation. In: *Water Research* 22 (1988), S. 1535-1545
- BECKETT, R.; HART, B.T.: Use of Field-Flow Fractionation Techniques to Characterize Aquatic Particles, Colloids and Macromolecules. In: BUFFLE, J. und LEEUWEN, H.P. van: Environmental Particles. Bd. 2., S. 165-205
- BELEVI, H.; BACCINI, P.: Long-Term Assessment of Leachates from Municipal Solid Landfills and Bottom Ash Monofills. In: *J Resour. Manag. Technol.* 19 (1991), S. 68-73
- BERNER, U.R.: Evolution of Pore Water Chemistry during Degradation of Cement in a radioactive Waste Repository Environment. In: *Waste Manage.* 12 (1992), S. 201-219
- BOCK, R.: *Handbuch der analytischen Aufschlussmethoden* Weinheim: Wiley VCH Verlag GmbH, 2001
- BOWER, V.E.; BATES, R.G.: pH Values of the Clark and Lubs Buffer Solutions at 25°C. In: *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 55 (1955), S. 197-200
- BREZESINSKY, G.; MÖGEL, H.-J.: *Grenzflächen und Kolloide* Heidelberg: Spektrum, akademischer Verlag, 1993
- BROWN, P.W.: The System Na₂O-CaO-SiO₂-H₂O. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (1990), S. 3457-3461
- BUFFLE, J.: *Foreword* In: BUFFLE, J. und VAN LEEUWEN, H.P.: Environmental Particles. Bd. 2. Boca Raton: Lewis Publishers, 1992
- BUFFLE, J.; LEPPARD, G.G.: Characterization of Aquatic Colloids and Macromolecules. 1. Structure and Behavior of colloidal material. In: *Environ. Sci. Technol.* 29 (1995), S. 2169-2175
- BUFFLE, J.; LEPPARD, G.G.: Characterization of Aquatic Colloids and Macromolecules. 2. Key role of physical structures on analytical results. In: *Environ. Sci. Technol.* 29 (1995), Nr. 9, S. 2176-2184

Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit. 17. Verordnung zur Durchführung des Bundesimmissionsschutzgesetzes (Verordnung über Verbrennungsanlagen für Abfälle und ähnliche brennbare Stoffe – 17. BimSchV), BGBl. I, 2545, korr. 2832 (1990)

BUNDSCHUH, T.; KIM, J.I.: Entwicklung und Anwendung der Laser-induzierten Breakdown-Detektion zur Quantifizierung aquatischer Kolloide und Actinidenkolloide. In: FORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE: Wissenschaftliche Berichte. Bd. 6273. Karlsruhe, 1999

C

CHANDLER, A.J.; EIGHMY, T.T.; HARTLÉN, J.; HJELMAR, O. Kosson, D.S.; SAWELL, S.E.; SLOOT, H.A. van der; VEHLow, J.: Municipal Solid Waste Incinerator Residues. Studies in Environmental Science. Bd. 67. Amsterdam, the Netherlands: Elsevier Science B.V., 1997

CHAPMAN, D.L.: A Contribution to the Theory of Electrocapillarity. In: *The London, Edinburgh and Dublin Phil Mag* 25 (1913), S. 475-481

CHEN, Y.W.; BUFFLE, J.: Physicochemical and Microbial Preservation of Colloid Characteristics of Natural Water Samples. I: Experimental Conditions. In: *Wat. Res.* 30 (1996), S. 2178-2184

CHITTLEBOROUGH, D.J.; HOTCHIN, D.M.; BECKETT, R.: Sedimentation Field-Flow Fractionation: A new Technique for the Fractionation of Soil Colloids. In: *Soil Sci.* 153 (1992), S. 341-348

CORNELL, R.M.; SCHWERTMANN, U.M.: *The Iron Oxides; Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses*. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1996

D

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

DOUGLAS, R.W.; EL-SHAMY, T.M.M.: Reactions of Glasses with Aqueous Solution. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 50 (1976), S. 1-8

E

EIGHMY, T.T.; GRESS, D.; ZHANG, X.; TARR, S.: Whitehead Bottom Ash Utilization Evaluation for the Concord, New Hampshire Waste-to-Energy Facility. Environmental Research Group Interim Report. UNH Durham, 1992

ELIMELECH, M.; GREGORY, J.; JIA, X.; WILLIAMS, R.A.: Particle Deposition and Aggregation: Measurement, Modelling and Stimulation. Colloid and Surface Engineering Series. Oxford: Butterworth-Heinemann Ltd, 1995.

ELIMELECH, M.; NAGAI, M.; KO, C.H.; RYAN, J.N.: Relative Insignificance of Mineral Grain Zeta Potential to Colloid Transport in Geochemically Heterogeneous Porous Media. In: *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000), S. 2143-2148

ELIMELECH, M.; O'MELIA, C.R.: Kinetics of Deposition of Colloidal Particles in Porous Media. In: *Environ. Sci. Technol.* 24 (1990), S. 1528-1536

F

FÖRSTNER, U.; HIRSCHMANN, G.: Lanfristiges Deponieverhalten von Müllverbrennungsschlacken, Technische Universität Hamburg-Harburg, Projekbericht zu UBA-Projekt 1460799A, 1997

FREEZE, R.A.; CHERRY, J.A.: *Groundwater* New Jersey, USA: Prentice-Hall, Inc., 1979

G

Gesetz zur Vermeidung, Verwertung und Beseitigung von Abfällen vom 27. September 1994, BGBl. I, 2705, (1994)

GIDDINGS, J.C.: The Conceptual Basis of Field-Flow-Fractionation. In: *J. Chem. Educ.* 50 (1973), S. 667-675

GOUY, G.: Sur la Constitution de la Charge électrique la Surface d'une Électrolyte. In: *J. Phys.* 4 (1910), S. 457-467

GROLIMUND, D.: Mobile Colloidal Particles in Subsurface Systems: Release, Transport and their Role in Contaminant Transport. Dissertation. Zürich: 1998

GROLIMUND, D.; BORKOVEC, M. BARMETTLER, K.; STICHER, H.: Colloid-facilitated Transport of Strongly Sorbing Contaminants in Natural Porous Media: A Laboratory Column Study. In: *Environ. Sci. Technol.* 30 (1996), S. 3118-3123

GROLIMUND, D.; ELIMELECH, M.; BORKOVEC, M.; BARMETTLER, K.; KRETZSCHMAR, R.; STICHER H.: Transport of in Situ Mobilized Colloidal Particles in Packed Soil Columns. In: *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998), S. 3562-3569

GSCHWEND, P.M.; BACKHUS, D.A.; MAC FARLANE, J.K.; PAGE, A.L.: Mobilization of Colloids in Groundwater due to Infiltration of Water at a Coal Ash Disposal Site. In: *J. Contam. Hydrol.* 6 (1990), S. 307-320

H

HERB, H: Untersuchungen zur Charakterisierung der kohlenstoffhaltigen Bestandteile im Filterstaub einer Hausmüllverbrennungsanlage unter besonderer Berücksichtigung von elementarem und organisch gebundenem Kohlenstoff. Diplomarbeit. *Universität Karlsruhe*, 1996

HIRSCHLAG, H.: Zum Geochemischen Langzeitverhalten von Müllverbrennungsschlacken; Analytik organischer Restkomponenten und deren Einfluß auf die Schwermetallmobilisierung. In: FORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE: Wissenschaftliche Berichte. FZKA 6221. Karlsruhe, 1999

HOLLEMAN, A.F., Wiberg, E.; WIBERG, N.: *Holleman-Wiberg. Lehrbuch der anorganischen Chemie* 91.-100. Aufl. Berlin: de Gruyter, 1985

I

ISRAELACHVILI, J. N.: Measurements of Hydration Forces between Macroscopic Surfaces. In: *Chem. Scr.* 25 (1985), S. 7-14

ISRAELACHVILI, J.: *Intermolecular & Surface Forces* 2. Aufl. London: Academic Press, 1991.

ISRAELACHVILI, J.N.; MCGUIGGAN, P.M.; HOMOLA, A.M.: Dynamic Properties of Molecularly Thin Liquid Films. In: *Science* 241 (1988), S. 189-201

J

JANCA, J.: Field-Flow-Fractionation: Analysis of Macromolecules and Particles. In: MARCEL DEKKER: Chromatographic Science Series; Bd. 39. New York: Marcel Dekker Inc. , 1988

JENNINGS, K.R.: Size and Thickness Measurement of Polydisperse Clay Samples. In: *Clay Min.* 28 (1993), S. 137-149

JENSEN, D.L.; CHRISTENSEN, T.H.: Colloidal and Dissolved Metals in Leachates from four Danish Landfills. In: *Wat. Res.* 33 (1999), S. 2139-2147

JOHNKE B.: Schlackeverwertung und -entsorgung unter Beachtung der Vorgaben gesetzlicher und technischer Regelungen. In: *Müll Abfall Beiheft* 31 (1994), S. 200-206

JOHNSON, C.A.; BRANDENBERGER, S.; BACCINI, P.: Acid Neutralizing Capacity of Municipal Waste Incinerator Bottom Ash. In: *Environ. Sci. Technol.* 29 (1995), Nr. 1, S. 142-147

JOHNSON, C.A.; RICHNER, G.A.; VITVAR, T.; SCHITTLI, N. Eberhard, M: Hydrological and Geochemical Factors Affecting Leachate Composition in Municipal Solid Waste Incinerator Bottom Ash. Part I: The Hydrology of Landfill Lostdorf, Switzerland. In: *J. Contam. Hydrol.* 33 (1998), S. 361-376

JOHNSON, C.A.; RICHNER, G.A.; VITVAR, T.; SCHITTLI, N. Eberhard, M: Hydrological and Geochemical Factors Affecting Leachate Composition in Municipal Solid Waste Incinerator Bottom Ash. Part II: The Geochemistry of Leachate from Landfill Lostdorf, Switzerland. In: *J. Contam. Hydrol.* 40 (1999), S. 239-259

JOSCHEK, H.-I.; DORN, I.-H.; KOLB, T.: Der Drehrohrofen. In: *VGB Kraftwerkstechnik* 75 (1995), S. 370-379

JOSCHEK, H.-I.; MROß, W.D.; FLUCK, J.; KORN, K.; FOUQUET, G.; JANISCH, G.: Verbrennung von Abfällen. In: *AbfallwirtschaftsJournal* 7 (1995), S. 668-670

JOVANOVIĆ, I.: Langzeitverhalten von Schmelzgranulat aus dem Siemens Schwel-Brenn-Verfahren in aquatischen Systemen. In: FORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE: Wissenschaftliche Berichte. FZKA 6007 Karlsruhe, 1997

JURY, W.A.; ROTH, K.: *Transfer Functions and Solute Movement through Soil: Theory and Applications* Basel: Birkhäuser, 1990

K

KERKER, M: *The Scattering of Light and other Electromagnetic Radiation* 1. Aufl. New York: Academic Press, 1969

KERSTEN, M.; SCHULZ-DOBRICK, B.; LICHTENSTEIGER, T.; JOHNSON, C. A.: Speciation of Cr in Leachates of a MSWI Bottom Ash Landfill. In: *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998), S. 1398-1403

KIDA, A.; NOMA, Y; IMIDA, T.: Chemical Speciation and Leaching Properties of Elements in Municipal Incineration Ashes. In: *Waste Manag.* 16 (1996), S. 527-536

KITAMORI, T.; YOKOSE, K.; SAKAGAMI, M.; SAWADA, T.: Detection and Counting of Ultrafine Particles in Ultrapure Water Using Laser Breakdown Acoustic Method.. In: *Jpn. J. Appl. Phys.* 28 (1989), S. 1195

KOSSON, D.S.; SLOOT, H.A. van der; EIGHMY, T.T.: An Approach for Estimation of Contaminant Release during Utilization and Disposal of Municipal Solid Waste. In: *J. Hazard. Mat.* 47 (1996), S. 43-75

KRETZSCHMAR R.; BORKOVEC, M.; GROLIMUND, D.; ELIMELECH, M.: Mobile Subsurface Colloids and their Role in Contaminant Transport. In: *Adv. Agron.* 66 (1999), S. 121-193

KRETZSCHMAR, R.; BARMETTLER, K.; GROLIMUND, D.; YAN, Y.; BORKOVEC, M.; STICHER, H. : Experimental determination of colloid deposition rates and collision efficiencies in natural porous media. In: *Water Resources Research* 33 (1997), S. 1129-1137

L

LAGALY, G.: Colloids. Ullmann Lexikon. Band A7 7., S. 341-367

LAGALY, G.; SCHULZ, O; ZIMEHL, R.: *Dispersionen und Emulsionen* Darmstadt: Dr. Dietrich Steinkopf Verlag, 1997, S. 359-370

LAHL, U.: Schlackeaufbereitung durch Alterung und Laugung. In: *Müll Abfall Beiheft* 31 (1994), S. 86-91

LAHL, U.; STRUTH, R.: Verwertung von Müllverbrennungsschlacken aus der Sicht des Grundwasserschutzes. In: *Vom Wasser* 80 (1993), S. 341-347

Länderarbeitsgemeinschaft Abfall, LAGA-Merkblatt „Entsorgung von Rückständen aus Verbrennungsanlagen für Siedlungsabfälle“ (1994), Erich Schmidt Verlag Berlin Bielefeld München

LINDSAY, W.L.: *Chemical Equilibria in Soils* New York: Wiley & Sons, 1979

LIU, D.; JOHNSON, P.R.; ELIMELECH, M.: Colloid Deposition Dynamics in Flow Through Porous Media: Role of Electrolyte Concentration. In: *Environ. Sci. Technol.* 29 (1995), S. 2963-2973

LOCHER, F.W.: *Zement: Grundlagen der Herstellung und Verwendung* Düsseldorf: Verlag Bau + Technik, 2000, S. 338-346

LYKLEMA, J.: *Fundamentals of Interface and Colloid Science; Volume II: Solid-Liquid Interfaces* San Diego, Academic Press Inc, 1995

M

MAY, K.W.; REDMANN, E.: Verwertbare Stoffe aus Restmüll durch das Schwel-Brenn-Verfahren. In: *Müll Abfall Beiheft* 31 (1994), S. 73-76

MCCARTHY, J. F.; ZACHARA J.M.: Subsurface Transport of Contaminants. *Environ. Sci. Technol.* 23 (1989), S. 496-502

MCCARTHY, J.F.; DEGUELDRE, C.: Sampling and Characterization of Colloids and Particles in Groundwater for Studying their Role in Contaminant Transport. In: BUFFLE, J. und VAN LEEUWEN, H.P.: *Environmental Particles*. Bd. 1. Michigan, USA: Lewis Publishers, 1992, S. 247

MCDOWELL-BOYER; L.M.; HUNT, J.R.; SITAR, N.: Particle Transport through Porous Media. In: *Water Resour. Res.* 22 (1986), S. 1901-1921!

MEIMA, J. A.; COMANS, R. N. J.: Geochemical Modeling of Weathering Reactions in Municipal Solid Waste Incinerator Bottom Ash. In: *Environ. Sci. Technol.* 31 (1997), S. 1269-1276

MEIMA, J.A.; COMANS, R.N.J.: The Leaching of Trace Elements from Municipal Solid Waste Incinerator Bottom Ash at different Stages of Weathering. In: *Appl. Geochem.* 14 (1999), S. 159-171

MEIMA, J.A.; ZOMEREN, A. van; COMANS, R.N.J.: Complexation of Cu with Dissolved Organic Carbon in Municipal Solid Waste Incinerator Bottom Ash Leachates. In: *Environ. Sci. Technol.* 33 (1999), S. 1424-1429

MIE, G.: Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metalllösungen. In: *An. Phys.* 25 (1908), S. 377-445

MORI, Y.; SCARLETT, B.; MERKUS, H.G.: Effects of Ionic Strength of Eluent on Size Analysis of Submicrometre Particles by Sedimentation Field-Flow Fractionation. In: *J. Chromatogr.* 515 (1990), S. 27-35

MORSELLI, I; ZAPPOLI, S.: PAH Determination in Samples of Environmental Interest. In: *Sci. Tot. Environ.* 73 (1988), S. 257-266

MÜLLER, R.H.; SCHUHMAN, R.: *Teilchengrößenmessung in der Laborpraxis*. Paperback APV. Bd. 38. Stuttgart: Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, 1996

MURPHY, D.M.; GARBARINO, J.R.; TAYLOR, H.E.; HART, B.T.; BECKETT, R.: Determination of Size and Element Composition Distributions of Complex Colloids by Sedimentation Field-Flow Fractionation-Inductively Coupled Plasma Mass-Spectrometry. In: *J. Chromatogr.* 642 (1993), S. 459-467

N

NITZSCHE, R. Simon, F.: Bestimmung des Zetapotentials aus Messungen der elektrophoretischen Mobilität. In: *tm- Technisches Messen* 64 (1997), S. 106-113

O

O'MELIA, C.R.; TILLER, C.L.: Physicochemical Aggregation and Deposition in Aquatic Environments. In: BUFFLE, J. und LEEUWEN, H.P. van: *Environmental Particles*. Bd. 2. Boca Raton, Florida: CRC Press, 1993, S. 353-381

OUYANG, Y.; SHINDE, D.; MANSELL, R.S.; HARRIS, W.: Colloid-Enhanced Transport of Chemicals in Subsurface Environments. In: *Critical Rev. Env. Sci. Technol.* 26 (1996), Nr. 2, S. 189-204

OVERBEEK, J.T.G.: The Rule of Hardy and Schulze. In: *Pure & Appl. Chem.* 52 (1980), S. 1151-1161

P

PAUL, A.; YOUSSEFI, A.: Alkaline Durability of some Silicate Glasses Containing CaO, FeO, MnO. In: *J Mat. Sci.* 13 (1978), S. 97-107

PENROSE, W.R.; POLZER, W.L.; ESSINGTON, E.H.; NELSON, D.M.; ORLANDINI, K.A.: Mobility of Plutonium and Americium Through a Shallow Aquifer in a Semiarid Region In: *Environ. Sci. Technol.* 24 (1990), S. 228-234

PULS, R.W.: Colloidal Considerations in Groundwater Sampling and Contaminant Transport Predictions. In: *Nuclear Safety* 31 (1990), S. 58-65

R

RANVILLE, J.F.; CHITTLEBOROUGH, D.J.; SHANK, F.; MORRISON, R.J.S.; HARRIS, T.; DOSS, F.; BECKETT, R.: Development of Sedimentation Field-Flow Fractionation-inductively Coupled Plasma Mass-Spectrometry for Characterization of Environmental Colloids. In: *Analytica Chimica Acta* 381 (1999), S. 315-329

REICHELT, J.: *Mineralogische Aspekte bautechnischer und umweltrelevanter Eigenschaften von Müllverbrennungsschlacken*. Dissertation. Institut für Straßen- und Eisenbahnwesen der Universität Karlsruhe, 1996

REIMANN, D.O.: Menge, Beschaffenheit und Verwertungsmöglichkeiten von MV-Schlacke-Gesamtübersicht. In: *Müll Abfall Beiheft* 31 (1994), S. 30-37

REIMANN, D.O.: Zeitgemäße Restabfallverbrennung. In: *Schriftenreihe Umweltschutz, Bamberg* (1993)

RESCHIGLIAN, P.; PASTI, L.; DONDI, F.: Simulation and Optimization of Power-Programmed SdFFF: Applications for Fractionating and Characterizing Submicrometer Particulate Matter in River Water. In: *J Chromatogr. Sci.* 30 (1992), S. 217-227

ROY, S.B.; DZOMBAK, D.A.: Colloid Release and Transport Processes in Natural and Model Porous Media. In: *Colloids Surfaces A* 107 (1996), S. 245-262

RUCKENSTEIN, E.; PRIEVE, D.C.: Adsorption and Desorption of Particles and their Chromatographic Separation. In: *AIChE Journal* 22 (1976), S. 276-283

RYAN, J.; GSCHWEND, P.M.: Effects of Ionic Strength and Flow Rate on Colloid Release: Relating Kinetics to Intersurface Potential Energy. In: *J. Coll. Interf. Sci.* 164 (1994), S. 21-34

RYAN, J.N.; ELIMELECH, M.: Colloid Mobilization and Transport in Groundwater. In: *Colloids and Surfaces* 107 (1996), S. 1-56

RYAN, J.N.; GSCHWEND, P.M.: Effect of Solution Chemistry on Clay Colloid Release from an Iron Oxide Coated Aquifer Sand. In: *Environ. Sci. Technol.* 28 (1994), S. 1717-1726

S

SAIERS, J.E.; HORNBERGER, G.M.; LIANG, L.: First- and Second-order Kinetics Approaches for Modeling the Transport of Colloidal Particles in Porous Media. In: *Water Resources Research* 30 (1994), Nr. 9, S. 2499-2506

SCHERBAUM, F.J., Knopp, R., Kim, J.I.: Counting of Particles in Aqueous Solutions by Laser Induced Breakdown Photoacoustic Detection. In: *Appl. Phys. B* 63 (1996), S. 299-306

SCHNEIDER, J., Pfrang-Stotz, G.; KÖSSL, M.: Charakterisierung von MV-Schlacken. In: *Müll Abfall Beiheft* 31 (1994), S. 38-43

SEAMAN, J.C.; BERTSCH, P.M.; MILLER, W.P.: Chemical Controls on Colloid Generation and Transport in a Sandy Aquifer. In: *Environ. Sci. Technol.* 29 (1995), S. 1808-1815

- SEAMAN, J.C.; BERTSCH, P.M.; STROM, R.N.: Characterization of Colloids Mobilized from Southeastern Coastal Plain Sediments. In: *Environ. Sci. Technol.* 31 (1997), S. 2782-2790
- SPUZIAK-SALZENBERG, D.; FERBER, J.: Untersuchungen zur Auslaugbarkeit von MVA-Asche -Teil 2. In: *Abfallwirtschaftsjournal* 6 (1994), S. 46-48
- SPUZIAK-SALZENBERGER, D.; FERBER, J.: Untersuchung zur Auslaugbarkeit von MVA Asche -Teil 1. In: *Abfallwirtschaftsjournal* 5 (1993), Nr. 11, S. 848-854
- STAHLBERG, R.: Thermoselect: Abfallvergasung und -einschmelzung unter Einsatz von Sauerstoff im geschlossenen System. In: *Müll Abfall Beiheft* 31 (1994), S. 77-81
- STUMM, W.: *Chemistry of the Solid-Water Interface*. USA: Wiley & Sons 1992
- STUMM, W.; MORGAN, J.J.: *Aquatic Chemistry; Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*. A Wiley -Interscience Series of Texts and Monographs. 3. Aufl. New York: John Wiley and & Sons, Inc., 1995
- SUZUKI, K.; NISHIKAWA, T.; IKENAGA, H.; ITO, S.: Effect of NaCl or NaOH on the Formation of C-S-H. In: *Cement. Concr. Res.* 16 (1986), S. 330-340
- SWARTZ, C.H.; GSCHWEND, P.M.: Mechanisms Controlling Release of Colloids to Groundwater in a Southeastern Coastal Plain Aquifer Sand. In: *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998), S. 1779-1785

T

- TAGGART, A.: *Handbook of Mineral Dressing, Ores, and Industrial Materials* New York: Wiley, 1948
- TAYLOR, H.F.W.: *Cement Chemistry* London: Academic Press Limited, 1990
- Technische Anleitung (TA) Abfall vom 12.03.1991
- Technische Anleitung (TA) Siedlungsabfall vom 14.05.1993 (Bundesanzeiger Nr. 99a), Anhang B
- THOMÉ-KOZMIENSKY, K.J.: *Thermische Abfallbehandlung* In: THOMÉ-KOZMIENSKY, K.J. Berlin: EF-Verl. für Energie- und Umwelttechnik, 1994, S. 861
- THOMÉ-KOZMIENSKY, K.J.: *Thermische Abfallbehandlung*, K.J. Berlin: EF-Verl. für Energie- und Umwelttechnik, 1994, S. 125-281
- TIEN, C: *Granular Filtration of Aerosols and Hydrosols* Stoneham: Butterworth, 1989.

U

- UMWELTBUNDESAMT (HRSG): *Daten zur Umwelt - Der Zustand der Umwelt in Deutschland* 7. Aufl. Berlin: Erich Schmidt Verlag & Co. , 2001, S. 59-82

V

- VEHLOW, J.: Bewertung des Umweltverhaltens von Reststoffen der Müllverbrennung. In: *KfK-Nachr.* 25 (1993), Nr. 4, S. 173-181
- VEHLOW, J.: Municipal Solid Waste Management in Germany. In: *Waste Manag.* 16 (1996), S. 367-374
- VEHLOW, J.: Reststoffe der Müllverbrennung: Sonderabfall oder Wertstoffe?. In: FAULSTICH, M.: Rückstände aus der Müllverbrennung. Bd. 1. Berlin: Ef-Verlag für Energie- und Umwelttechnik GmbH, 1992, S. 161-192
- VERWEY, E.J.W.; OBERBEEK, J.Th.: *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids* New York: American Elsevier Publishing Company, 1948
- VOGG, H.: Schadstoffarme Entfernung – ein wichtiger Beitrag zum Umweltschutz. In: *Umweltschonende Hochtechnologien, Forschung und Anwendung*, Karlsruhe: FORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE 1995, S. 70-84

VOGG, H.: Stellung der Abfallverbrennung in der Abfallwirtschaft - Stand und Tendenzen. In: THOMÉ-KOZMIENSKY, K.J.: Müllverbrennung und Umwelt. Bd. 4. Berlin: Ef-Verlag für Energie- und Umwelttechnik GmbH, 1990, S. 1-14

W

WAN, J.; Tokunaga, T.K.: Film Straining of Colloids in Unsaturated Porous Media: Conceptual Modal and Experimental Testing. In: *Environ. Sci. Technol.* 31 (1997), S. 2413-2420

WELLS, M.L.; GOLDBERG, E.D.: The Distribution of Colloids in the North Atlantic and Southern Oceans In: *Limnol. Oceanogr.* 39 (1994), S. 286-302

WESTALL, J.C.; ZACHARY, J.L.; MOREL, F.M.M: MINEQL, A Computer Program for the Calculation of Chemical Equilibrium Composition of Aqueous Systems. MIT Technical Note No.18. Massachusetts Institute of Technology

WILLIAMS, L. A.; CRERAR, D.A.: Silica Diagenesis, II. General Mechanisms. In: *J. Sed. Petrol.* 55 (1985), S. 312-321

Y

YAO, K.-M.; HABIBIAN, M. T.; O`MELIA C. R.: Water and Waste Water Filtration: Concepts and Applications. In: *Environ. Sci. Technol.* 5 (1971), S. 1105-1112

YARIV, S.; CROSS, H.: *Geochemistry of Colloid Systems for Earth Scientists.* 1978, S. 247-282

Z

ZEVENBERGEN, C.; COMANS, R.N.J: Geochemical Factors Controlling the Mobilization of major Elements during Weathering. In: GOUMANS, J.J.J.M.; VAN DER SLOOT, H.A. und AALBERS, Th.G.: Environmental Aspects of Construction with Waste Materials., 1994, S. 179-194

ZEVENBERGEN, C.; REEUWIJK, L.P. van; BRADLEY, J.P.; COMANS, R.N.J.; SCHUILING, R.D.: Weathering of MSWI Bottom Ash with Emphasis on the glassy Constituents. In: *J. Geochem. Explor.* 62 (1998), S. 293-298

8.2 Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Beschreibung
α	Kollisionseffizienz der Kolloide am Kollektor
ε	Porosität
λ	Leitfähigkeit
λ_f	Filterkoeffizient
λ_k	kritische Leitfähigkeit
κ	Debye-Hückel-Parameter
ν	Wertigkeit der Ionen in der Lösung
ρ_b	Geamtdichte der Matrix
ψ	Oberflächenladung
ζ	Zetapotential
a	Teilchendurchmesser
A	Hamakerkonstante
ANC	Acid Neutralizing Capacity
BImSchV	Verordnung zur Durchführung des Bundesimmissionsschutzgesetzes
c	Konzentration
$c(\text{Ca})_k$	kritische Calciumkonzentration
cdc	critical deposition concentration
C-S-H	Calcium-Silikat-Hydrat
d	dispers
d_{10}	Korndurchmesser, bei dem 10 Gew.-% den entsprechenden Sieb passieren
DEV	Deutsche Einheitsverfahren
DLVO	Derjaguin, Landau, Verwey und Overbeek
D_p	hydrodynamischer Dispersionskoeffizient
EDX	Energy Dispersive X-Ray
g	gelöst
I	Ionenstärke
IC	Ionenchromatographie
ICP-AES	Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy
k_d	Geschwindigkeitskonstante der Immobilisierung

Abkürzung	Beschreibung
k^f	maximale Immobilisierungskonstante
k_r	Geschwindigkeitskonstante der Mobilisierung
KrW-/AbfG	Kreislaufwirtschafts-/Abfallgesetz
L	Säulenlänge
LAGA	Länderarbeitsgemeinschaft Abfall
MALLS	Multi Angle Laser Light Scattering
Me	Metall
PAK	polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe
PCS	Photonen Correlation Spectroscopy
Pe	Peclet-Zahl
q	zudosierte volumetrische Flußgeschwindigkeit
REM	Rasterelektronenmikroskopie
s	Matrix
S(ab)	3 Monate abgelagerte Schlacke
S(Lys)	5 Jahre in Lysimetern gelagerte Schlacke
SdFFF	Sedimentation Field Flow Fractionation
T	Temperatur
t	Zeit
TIC	Total Inorganic Carbon
t_p	mittlere Wanderzeit
TVA	
UPM	Umdrehung pro Minute
V(C)	Coulomb'sche Wechselwirkungsenergie
V(t)	Gesamtwechselwirkungsenergie
$V(t)^{\max}$	Potentialbarriere
V(vdW)	van der Waals-Potential
v_p	mittlere Transportgeschwindigkeit
XRD	X-Ray Diffraction
