

DISSERTATION

Bestimmung der abiotischen Wasserstoffbildung von Abfällen und deren Mischungen als Datengrundlage zur Kontrolle des Gashaushaltes von Deponien und zur Gefährdungsabschätzung

zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften
an der Fakultät für Umweltwissenschaften der Universität Lüneburg

Dipl. Ing. (FH) Wolfgang Schulz

Gutachter: 1. Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Ruck
 2. Prof. Dr.-Ing. Erwin Thomanetz

eingereicht: 15.09.2003

Datum der Promotion: 20.10.2003

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Problemstellung und Zielsetzung	2
3	Grundlagen	4
3.1	Eigenschaften und Verwertung von Müllverbrennungsschlacken.....	4
3.1.1	Müllverbrennung	4
3.1.2	Untertägige Abfallverwertung	7
3.1.3	Schlacke	9
3.1.4	Gießerei-Altsande	27
3.2	Bestimmung der Wasserstoffbildung von Abfällen.....	29
3.2.1	Das Wasserstoffbildungspotenzial (WBP)	29
3.2.2	Methoden zur Bestimmung des Wasserstoffbildungspotenzials	30
3.2.3	Diskussion der Verfahren	39
3.3	Entnahme von Abfallproben	40
3.4	Betrachtungen zur Messunsicherheit.....	44
3.5	Grundlagen der multivariaten Datenanalyse	47
3.5.1	Häufigkeitsverteilung und Boxplot.....	47
3.5.2	Grundlagen der Hauptkomponentenanalyse	49
4	Methodenentwicklung zur Bestimmung des Wasserstoffbildungspotenzials.....	53
4.1	Aluminium Standardsubstanzen	53
4.2	Volumetrische Bestimmung von Wasserstoff.....	58
4.2.1	Apparatur.....	58
4.2.2	Versuchsdurchführung	59
4.2.3	Auswertung	59
4.2.4	Diskussion	61
4.3	Gaschromatographische Bestimmung von Wasserstoff	61
4.3.1	Gaschromatograph	61
4.3.2	Herstellen der Gasstandards	66
4.3.3	Druck- und Temperaturabhängigkeit des Injektionssystem	68
4.3.4	Löslichkeit von Wasserstoff in der Reaktionslösung	69
4.3.5	Kalibrierkurven mit Gasstandards	69
4.3.6	Kalibrierung mit Al ⁰ -Standards	73
4.3.7	Nachweis und Bestimmungsgrenze.....	85
4.3.8	Arbeitsvorschrift zur gaschromatographischen Bestimmung des maxWBP	89

4.3.9	Untersuchung von Reststoffproben.....	92
4.3.10	Qualitätssicherung	95
4.3.11	Ermittlung der Messunsicherheit	97
4.3.12	Diskussion	104
4.4	Extraktionsverfahren mit Kupfer(I)chlorid	105
4.4.1	Optimierung der Messbedingungen	105
4.4.2	Kupfer(I)-chlorid Reaktionslösung (CuCl-RL)	109
4.4.3	Optimierung der Reaktionsbedingungen	110
4.4.4	Arbeitsvorschrift zur Bestimmung von Al ⁰ mit CuCl.....	114
4.4.5	Umsetzung in realen Proben.....	114
4.4.6	Diskussion	124
5	Charakterisierung von Abfällen zur Gefährdungsabschätzung	125
5.1	Konzeption der Vor-Ort-Analytik	125
5.2	Durchgeführte Untersuchungen.....	129
5.2.1	Probennahme	129
5.2.2	Probenvorbereitung im Vor-Ort-Labor	129
5.2.3	Bestimmung von pH-Wert und Trockenrückstand	132
5.2.4	Bestimmung des Wasserstoffbildungspotenzials.....	132
5.2.5	Bestimmung von Schwermetallen mittels RFA	135
5.2.6	Bestimmung organischer Inhaltsstoffe mittels Gaschromatographie	137
5.3	Zusammenstellung der Ergebnisse	137
5.3.1	Zusammenstellung der pH-Werte.....	138
5.3.2	Charakterisierung der Schüttgüter	138
5.3.3	Maximale Wasserstoffbildungspotenziale der Proben	142
5.4	Multivariate Datenanalyse	148
5.4.1	Boxplot.....	148
5.4.2	Hauptkomponentenanalyse.....	151
6	Untersuchungen an Mischungen von Abfällen	157
6.1	Untersuchung der Alterung von Schüttgütern.....	157
6.2	Wasserstoffbildungspotenzial von Abfallmischungen	162
6.2.1	Beschreibung der Durchführung.....	162
6.2.2	Ergebnisse	163
7	Vergleich zwischen maximalem und tatsächlichem WBP.....	167

8	Ermittlung der Wasserstoffkonzentration in Haufwerken	169
8.1	Aufgabenstellung	169
8.2	Probenahme und Analytik	169
8.2.1	Probenahme	169
8.2.2	Labor-Analytik.....	171
8.2.3	Bestimmung der Wasserstoffkonzentration im Haufwerk.....	176
8.3	Ergebnisse der Untersuchung.....	177
8.4	Diskussion der Ergebnisse.....	182
9	Zusammenfassung und Ausblick	185

Anhänge

A 1

A 2

1 Einleitung

Im Juli 1997 kam es auf der Monodeponie für Müllverbrennungs-Schlacken (MV-Schlacken) und –Flugstäube Waldering (Bayern) bei Trocknungsarbeiten mit einem Propangasbrenner zu einer Verpuffung [MAGEL ET AL. 2000]. Schon 1983 wurde bei einer Explosion in einem Staubbunker einer japanischen Müllverbrennungsanlage (MVA) ein Arbeiter schwer verletzt. Im Jahr 1997 war bei einem ähnlichen Unfall ein Todesopfer zu beklagen. Nachforschungen zeigten, dass dieses nur zwei Fälle einer ganzen Reihe von Explosionsunfällen in Japan sind, die im Zusammenhang mit Rückständen aus der Müllverbrennung stehen [MIZUTANI ET AL. 2000]. In all diesen angeführten Beispielen konnte gezeigt werden, dass sie durch abiotisch gebildeten Wasserstoff verursacht wurden [MAGEL ET AL. 2000, MIZUTANI ET AL. 2000, MUSSELMAN ET AL. 2000].

Reststoffe aus der Müllverbrennung, die elementare Metalle enthalten, können bei Kontakt mit Wasser Wasserstoff freisetzen. Die untere Explosionsgrenze von 4,1 % (v/v) Wasserstoff kann bei unzureichender Lüftung schnell überschritten werden. Dies ist bei der Ablagerung in Deponien, in Silos und Bunkern, sowie bei der Deponierung unter Tage zu beachten.

Aufgrund bisheriger Untersuchungen [MAGEL ET AL. 2000] ist die Wasserstoffentwicklung der MV-Reststoffe hauptsächlich auf metallisches Aluminium zurückzuführen. Nach MUSSELMAN ET AL. (2000) und MAGEL ET AL. (2000) können auch andere Metalle wie Zink, Chrom, Eisen, Kupfer, Blei und zu geringem Teil auch Nickel und Cadmium an der Wasserstoffbildung beteiligt sein.

Für die Beurteilung der Deponierbarkeit der Abfälle werden im Wesentlichen die Elementzusammensetzung und vor allem die Eluierbarkeit der Inhaltsstoffe, besonders der Schwermetalle herangezogen da, die Beeinflussung der Umwelt das entscheidende Kriterium darstellt. Die MVA-Schlacken sind besonders direkt nach ihrem Anfall reaktiv. Erst durch eine entsprechende Lagerzeit an Luft können die reaktiven Anteile abbinden. Dies führt zum einen zu einer geringeren Eluierbarkeit aber auch zu einer verminderten Gasproduktion. Durch fehlende Zwischenlagerkapazitäten werden die Abfälle direkt zur Entsorgung verbracht. Durch die Reaktivität des Materials kann dies bei der Deponierung zu einem zusätzlichen Aufwand hinsichtlich Kontrolle, Arbeitssicherheit und Nachsorge führen.

2 Problemstellung und Zielsetzung

Bei der Analyse von Abfällen im Zuge der Kontrollen zur Deponierung werden häufig nur die Gesamtgehalte der Elemente bestimmt. Die Bindungsformen bzw. die Oxidationsstufen der Elemente werden abgesehen von Chrom (Cr(III) /Cr(VI)) nicht gefordert. Zur Beurteilung der Reaktivität eines Abfalls ist es jedoch erforderlich unterschiedliche Bindungsformen bzw. Oxidationsstufen zu bestimmen, da nur bestimmte Spezies eine Reaktivität unter Bildung von Wasserstoff zeigen.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte ein Analysenverfahren entwickelt und validiert werden mit dem einfach und schnell in einem Abfall die maximal mögliche freisetzbare Wasserstoffmenge (maximales Wasserstoffbildungspotenzial) bestimmt werden kann. Die reale Wasserstofffreisetzung in einem Abfall hängt von einer Vielzahl von Parametern beispielsweise Korngrößenverteilung, pH-Wert, Wassergehalt, alkalische Reserve und Alterung ab. Diese sollen in dem Analysenverfahren nicht nachgebildet werden. Die reale Wasserstoffbildung ist deshalb stets geringer als das maximale Wasserstoffbildungspotenzial. Das maximale Wasserstoffbildungspotenzial soll einen Summenparameter vergleichbar dem TOC, CSB, oder Kohlenwasserstoffindex darstellen, der eine Differenzierung von Abfällen ermöglicht.

Dieses Verfahren sollte nicht nur im Laboratorium einsetzbar sein, sondern auch direkt bei der Eingangskontrolle der Deponie. Der zu ermittelnde Konzentrationsbereich muss von Spuren bis Hauptanteil reichen, da auch Spuren bei entsprechend großen Abfallmengen zu einer Gefährdung beitragen können.

Mit diesem Verfahren sollen dann über einen längeren Zeitraum die an der Deponie angelieferten Materialien entsprechend der Anlieferungsmenge beprobt und charakterisiert werden. Aufgrund der Heterogenität des Materials sind entweder größere Mengen je Stichprobe zu homogenisieren oder kleinere Mengen mit größerer Stichprobenanzahl [THOMANETZ 2000]. Ziel dieser Untersuchung soll es sein, aus den vorliegenden Daten die potenziell mögliche Bildung an Wasserstoff für unterschiedliche Quellen zu ermitteln und durch Steuerung der Abfallströme möglicher überdurchschnittlicher Gasentwicklung in bestimmten Bereichen vorzubeugen.

Da für den Versatz verschiedene Abfälle zum Einsatz kommen ist die Kenntnis von gegenseitiger Beeinflussung der Freisetzung von Wasserstoff unbedingt erforderlich. Deshalb sollen mit dem Analysenverfahren auch die Mischungen unterschiedlicher Abfälle auf eine gegenseitige Beeinflussung der Wasserstoffbildung untersucht werden können.

Für Berechnungen über den Gashaushalt des abgelagerten Materials ist neben den Daten für die eingebauten Abfälle auch die Gaszusammensetzung in der Ablagerung erforderlich. Dies sollte ebenfalls mit dem eingesetzten Messverfahren durchführbar sein.

In Abbildung 1 ist die Aufgabenstellung und Zielsetzung schematisch dargestellt. Ausgehend von dem entwickelten Analysenverfahren zur Bestimmung des Wasserstoffbildungspotenzials sollen unter realen Bedingungen an einer Deponie die anfallenden Abfälle untersucht werden. Durch die Mischung unterschiedlicher Abfallarten ist sicherzustellen

len, dass durch gegenseitige Beeinflussung keine Erhöhung der Wasserstoffbildung auftritt. Hierzu sind durch geeignete Versuchsreihen Verträglichkeitsuntersuchungen durchzuführen. Durch Messung der Wasserstoffkonzentration in den abgelagerten Abfällen können die Daten der Labormessung in Bezug zu den jeweiligen realen Verhältnissen gesetzt werden.

Die so gewonnenen Ergebnisse sind u. a. die Datengrundlage für eine Beurteilung der möglichen Gefährdung durch Wasserstoff infolge abiotischer Bildung in Abfällen.

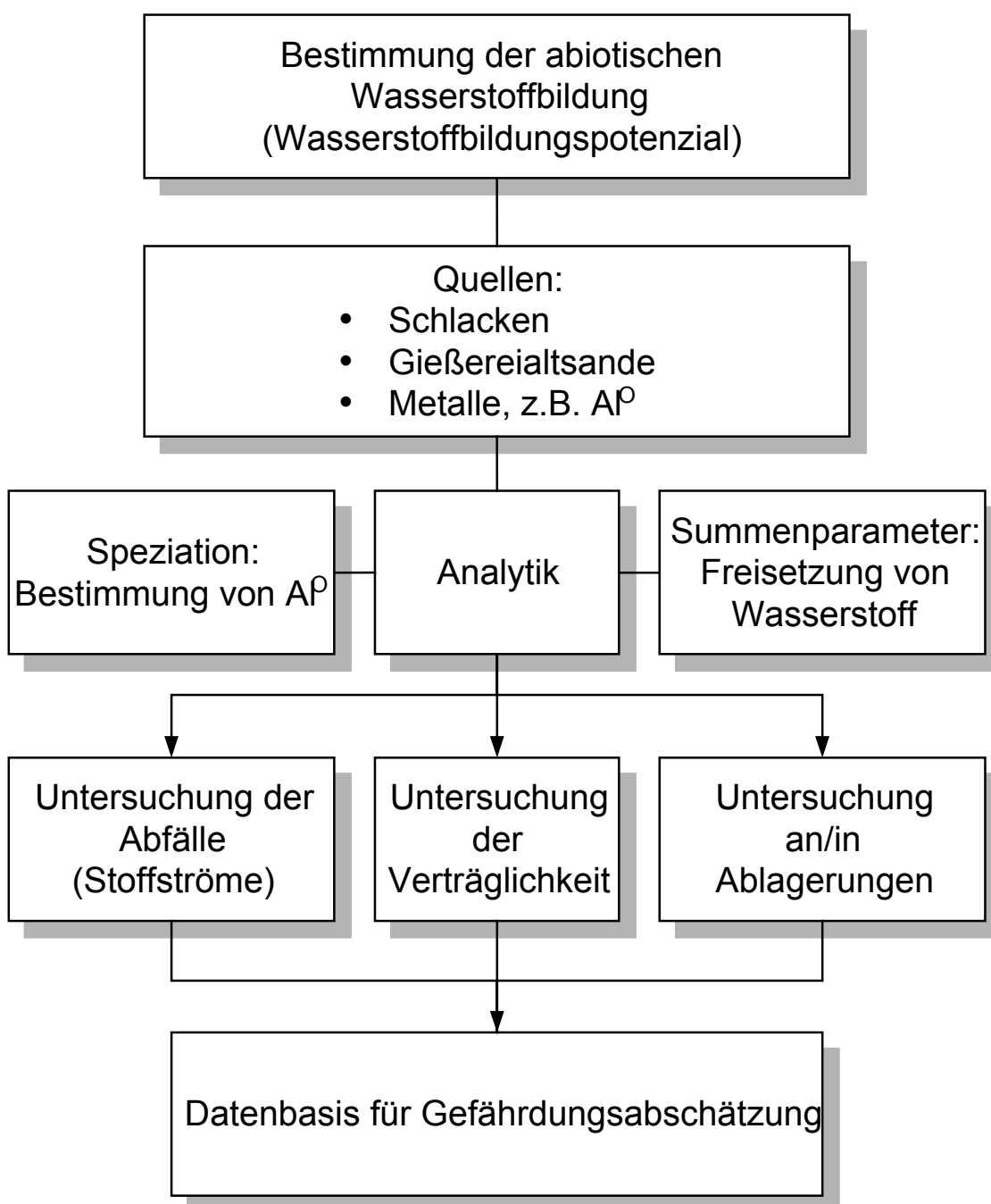


Abbildung 1: Schema zur Aufgabenstellung und Zielsetzung

9 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der Arbeit war es ein schnelles und einfach durchzuführendes Verfahren zur Bestimmung der abiotischen Wasserstoffentwicklung von unterschiedlichen Abfällen zu entwickeln. Der Einsatz des Verfahrens in der Praxis sollte eine Daten- und Erfahrungsgrundlage zur Kontrolle des Gashaushalts von Deponien und zur Gefährdungsabschätzung schaffen.

Im Grundlagenteil der Arbeit wird auf den zunehmenden Anfall von Müllverbrennungs-Schlacke infolge der Auswirkungen der TA Siedlungsabfall hingewiesen. Dies erfordert in zunehmendem Maße die Entsorgung immer größerer Mengen. Neben der oberirdischen Deponierung bietet sich dieses Material auch in Mischungen beispielsweise mit Gießereialtsanden für den Versatz an. Hier werden großen Materialmengen benötigt um die durch Abbau entstandenen Hohlräume zu verfüllen. Diese Massen können allein durch Erdaushub nicht gedeckt werden. In einem Salzbergwerk werden jährlich über eine Halbe Million Tonnen Material als Versatz eingebaut. Bei einem Gehalt von nur 0,08 % Aluminium kann dies bei vollständigem Umsatz zu einer freiwerdenden Wasserstoffmenge von 500.000 m³ führen.

Die Reaktivität der Schlacke und deren chemische Veränderungen werden im Überblick dargestellt. Hierbei werden besonders die metallischen Bestandteile betrachtet von denen Aluminium mit einem Anteil von 1 – 2% in der Schlacke den Hauptteil ausmacht. Die Freisetzung von Wasserstoff erfordert neben Feuchtigkeit noch ausreichend Base. Nur dann kann der Reaktionssaum beispielsweise aus Aluminiumhydroxid, Ettringit oder Friedel'sches Salz der Aluminiumpartikel durchdrungen werden. Dieser Vorgang wird durch Chloridionen beschleunigt wobei über den Wirkungsmechanismus in der Literatur bisher nur Vermutungen vorliegen.

Die Alterung von Schlacke durch dreimonatige offene Lagerung an der Atmosphäre reduziert die Gasfreisetzung. Hierbei werden die kleinen Metallpartikel hydratisiert, während die größeren Bestandteile davon weitgehend unberührt bleiben. Durch den Mangel an Lagerfläche findet in zunehmendem Maße diese Zwischenlagerung nicht mehr statt, so dass die Schlacke direkt aus dem Nassentschlacker zum Entsorger transportiert wird und dort mit einer Temperatur u. U. von 40 °C ankommt.

Aufgrund dieser Situation ist es erforderlich nicht nur hinsichtlich der Umweltgefährdung den Abfall zu charakterisieren, sondern auch hinsichtlich des akuten Gefährdungspotenzials beim Umgang mit dem Material als auch der zukünftigen Gefährdung durch Ansammlung von Wasserstoff. Die bisherigen Verfahren versuchen die Verhältnisse in der Deponie zu simulieren. Sie stellen eine wichtige Information speziell für diese Verhältnisse dar, sind aber untereinander durch unterschiedliche Versuchsführungen nicht vergleichbar.

Bestimmung des Wasserstoffbildungspotenzials

Im praktischen Teil der Arbeit wird ein Verfahren zur Bestimmung des maximalen Wasserstoffbildungspotentials entwickelt. Hierbei soll der gesamte metallische Anteil an Aluminium durch Zugabe einer Reaktionslösung unter Freisetzung von Wasserstoff in einem gasdichten Reaktionsgefäß umgesetzt werden. Die Bestimmung des Wasserstoffs erfolgt gaschromatographisch mit einem Mikro-GC. Die Verfahrensparameter wie Konzentration der Natronlauge, Reaktionszeit, Reaktionstemperatur, Gefäßvolumen und Messbedingungen werden optimiert.

Zur Bestimmung der Wasserstoffkonzentration wird der im Reaktionsgefäß aufgebaute Druck entlastet. Zur Ermittlung des freigesetzten Wasserstoffvolumens wird ein Korrekturverfahren hergeleitet.

Die Verfahrenskenndaten werden für die Kalibrierung mit selbst hergestellten Gasstandards und mit Aluminium ermittelt. Zur Ermittlung der Nachweis- und Bestimmungsgrenze des Verfahrens wird die Herstellung von Aluminiumstandards (Al^0) bis in den μg -Bereich beschrieben. Die Nachweisgrenze des Verfahrens liegt bei $25 \mu\text{g Al}$ bzw. $0,033 \text{ mL H}_2/\text{g}$

Für diesen Summenparameter des maximalen Wasserstoffbildungspotenzials wird eine allgemeine Arbeitsvorschrift angegeben. Das Verfahren kann durch Anpassung des Volumens der Reaktionsgefäße auf die Heterogenität des Probenmaterials angepasst werden. Zum Einsatz kamen Reaktionsgefäße bis 2000 mL .

Zur Abschätzung der Messunsicherheit werden die Einflussgrößen aufgelistet und quantifiziert. Die Abschätzung der Messunsicherheit der Bestimmung des Wasserstoffbildungspotenzials ergab einen Wert von 38% . Die Ermittlung der Messunsicherheit durch Dotierung von Schlackeproben lieferte Werte im Bereich von 30 bis 40% . Diese großen Unsicherheiten sind auf die Inhomogenität der Probe zurückzuführen. Für Aluminiumstandards beträgt die Messunsicherheit lediglich 1% . Dies verdeutlicht die Probleme bei der Probenahme und der Probenaufbereitung. Das unterschiedliche mechanische Verhalten von mineralischen und metallischen Komponenten führt zu unterschiedlich großen Metallteilchen in der aufbereiteten Probe.

Bestimmung von metallischem Aluminium mit Kupfer(I)chlorid

Zur Absicherung dieses Verfahrens wurde die Extraktion von metallischem Aluminium mit Kupfer(I)chlorid eingesetzt. Die Messung der Al und Cu Konzentration erfolgte durch Atomemissionsspektrometrie mit Anregung durch ein induktiv gekoppeltes Plasma. Die Extraktions- und Messbedingungen wurden optimiert. Für einfache Matrices ist dieses Verfahren anwendbar. Bei komplex zusammengesetzten Proben wie es Schlackeproben sind, treten Störungen durch Nebenreaktionen und Lösungsvorgänge auf. Das Verfahren ist deshalb für Schlackeproben nicht anwendbar.

Anwendung des Verfahrens

Mit dem entwickelten Verfahren wurden eine Vielzahl von unterschiedlichen Abfällen im Labor und Vor-Ort bei der Anlieferung auf der Deponie untersucht. Hier zeigte sich die Robustheit des Verfahrens.

Für eine Gefährdungsabschätzung ist die Charakterisierung der unterschiedlichen zur Ablagerung kommenden Abfälle hinsichtlich ihres Wasserstoffbildungspotenzials wichtig. Von besonderem Interesse sind mögliche Schwankungen der Chargen oder das Auftreten von Ausreißern. Zur Ermittlung dieser statistischen Kennzahlen wurde ein Vor-Ort-Labor bei der Anlieferung aufgebaut und dreieinhalb Monate betrieben. Neben dem maximalen Wasserstoffbildungspotenzial wurde pH-Wert, Trockenmasse, Elementzusammensetzung mittels Röntgenfluoreszenzanalyse und flüchtige organische Verbindungen mittels Dampfraum Gaschromatographie bestimmt. Die Daten wurden statistisch ausgewertet und zusammengestellt. Durch Anwendung der multivariaten Datenanalyse konnte eine Differenzierung aufgrund der ermittelten Parameter zwischen Schlacken und anderen Proben gezeigt werden.

Da für den Versatz unterschiedliche Abfälle gemischt werden ist eine dadurch bedingte stärkere Wasserstofffreisetzung zu untersuchen. Deshalb wurden Schlacken untereinander und mit Gießereialtsanden gemischt und untersucht. Als Reaktionslösung wurde zusätzlich Wasser und Natronlauge pH 11 eingesetzt. Für diese Mischungsversuche wurde neben dem getrockneten und gemahlten Material auch das Originalmaterial eingesetzt. Aus den umfangreichen Ergebnissen konnten keine signifikanten Veränderungen in der Mischung festgestellt werden.

Durch Messungen an Haufwerken unter Tage wurde die Wasserstoffkonzentration im Porenvolumen unterschiedlich alter Ablagerungen ermittelt. Es konnte eine Abnahme der Konzentration mit dem Alter festgestellt werden. Die Wasserstoffkonzentration bei frischen Einlagerungen kann im Porenvolumen die untere Explosionsgrenze von Wasserstoff überschreiten. Dieses Ergebnis zeigt die Bedeutung der durchgeführten Untersuchungen und die Notwendigkeit eines geeigneten Analyseverfahrens.

Fazit

Das in dieser Arbeit entwickelte Verfahren zur Bestimmung des maximalen Wasserstoffbildungspotenzials von Abfällen ist einfach, schnell, ausreichend empfindlich und wirtschaftlich. Es ist robust und kann somit auch bei der Deponieannahme eingesetzt werden. Dieses Verfahren stellt einen Summenparameter vergleichbar dem chemischen Sauerstoffbedarf dar.

Durch die umfangreichen Untersuchungen ist eine Datenbasis erstellt worden die als Grundlage einer derzeit durchgeführten Gefährdungsabschätzung dient.