Herausforderung
Ist es möglich, den TOC-Gehalt in Flugasche, Schlacke und Filterstaub mit der Direktmethode zu bestimmen?

Lösung
Die direkte Bestimmung des TOC-Gehalts in Flugasche, Schlacke und Filterstaub kann schnell, zuverlässig und kosteneffizient mit den multi N/C duo Systemen durchgeführt werden.

Bestimmung von TOC in Asche, Schlacke und Filterstäuben

Einleitung

Flugasche oder Rauchasche ist ein typisches Kohleverbrennungsprodukt aus feinen Partikeln. Sie wird zusammen mit den Rauchgasen aus den Brennkammern der Kraftwerke ausgestoßen. Asche, die auf den Boden der Brennkammer des Heizkessels fällt, wird als Bodenasche bezeichnet. In modernen kohlebefeuerten Kraftwerken wird Flugasche in der Regel durch Elektrofilter oder andere Partikelfilter aufgefangen, bevor die Rauchgase zu den Schornsteinen gelangen. Je nach Herkunft und Zusammensetzung der verbrannten Kohle variieren die Bestandteile der Flugasche beträchtlich, enthalten aber immer erhebliche Mengen an Siliziumdioxid (SiO_2), Aluminiumoxid (Al_2O_3) und Kalziumoxid (CaO) aus den mineralischen Hauptbestandteilen der Kohle. In geringerem Maße vorhanden sind verschiedene Schwermetalle und Ruß oder unverbrannter Kohlestaub.

Bei der Abfallverbrennung, z. B. in Müllverbrennungsanlagen entstehende Asche weist mitunter einen höheren Schadstoffgehalt auf als Kohleasche und wird oft als Sondermüll eingestuft. Von Rauchgasreinigungsanlagen abgeschiedene Flugasche wird entweder auf Deponien entsorgt oder wiederverwendet, z.B. als Puzzolan zur Herstellung von hydraulischem Zement, als Zuschlag bei der Gipsherstellung oder als anteiliger Ersatz für Portlandzement bei der Betonproduktion.

Als Klinker oder Schlacke werden Rückstände und Abfälle aus industriellen Prozessen wie der Verbrennung fossiler Brennstoffe zur Strom- und Energieerzeugung oder der Metallverhüttung bezeichnet. Dabei bilden sich oft geschmolzene Siliziumdioxidverbindungen, daher haben Klinker oft ein glasartiges Aussehen. Er wird häufig als preiswertes Baumaterial für Gehwegoberflächen oder als Zusatzstoff in Beton in Kombination mit Portlandzement verwendet.

Der gesamte organische Kohlenstoff (engl. total organic carbon, TOC) ist ein wichtiger Parameter für die Klärung der Verwertung oder Entsorgung von Flugasche oder Schlacke. Die Grundlagen für die Bestimmung des TOC in Feststoffen sind in der DIN EN 15936 (auch: DIN EN 13137) beschrieben. Es können verschiedene Techniken angewandt werden, die aber alle auf einer Behandlung der Probe mit einer anorganischen, nicht oxidierenden Säure als einem Schritt des Gesamtverfahrens beruhen. Die Karbonate reagieren mit der Säure und bilden CO_2, das entweder nach dem Ansatz der so genannten indirekten Methode (TOC = TC – TIC, auch bekannt als Differenzmethode) quantitativ bestimmt wird, oder das CO_2 wird aus der Probe entfernt, um anschließend den TOC direkt zu messen.

Material und Methoden

Die Proben wurden direkt in Keramikschiffchen eingewogen und anschließend durch Zugabe von 500 µl 10 %iger HCl in zwei Schritten im jeweiligen Probenschiffchen angesäuert, um alle in den Proben vorhandenen Carbonate und Hydrogencarbonate (= TIC) zu zersetzen und zu entfernen. Die Vollständigkeit der TIC-Abtrennung wurde durch vorsichtige Zugabe von 100 µl 25%iger HCl geprüft, bis sich kein Gas (CO_2) mehr bildete. Anschließend wurden die Probenschiffchen auf einer Heizplatte über Nacht bei 40 °C getrocknet. Die TOC-Bestimmung erfolgte dann durch direkte und katalysatorfreie Verbrennung der vorbehandelten Proben bei 1.200 °C in einem keramischen Verbrennungsrohr in reiner Sauerstoffatmosphäre. Die gebildeten Verbrennungsgase wurden gefiltert und getrocknet, das gebildete CO_2 wurde mit einem NDIR-Detektor (nicht-dispersiver Infrarotdetektor) nachgewiesen. Die direkte TOC-Messung war die bevorzugte Methode für die Kraftwerksproben, da sie eine schnelle Analyse (nur eine Messung) und eine kurze Probenvorbereitungszeit ermöglicht. Diese Methode entspricht dem in DIN EN 15936 beschriebenen Verfahren.

Probenvorbereitung

Die grauen und gelblichen Proben wurden direkt in keramische Probenschiffchen eingewogen. Eine weitere Vorbehandlung/Homogenisierung war nicht erforderlich, da es sich bei allen Proben um feine Pulver handelte. Für jede Probe wurde ein Satz von drei Schiffchen vorbereitet, wie auch für den Kontrollstandard (Mischung A nach DIN EN 15936).

Kalibrierung

Der Feststoff-TOC-Analysator wurde mit einem einzigen Standard („verdünntes" $CaCO_3$) kalibriert, der in verschiedenen Mengen eingesetzt wurde. Ein verdünnter Standard wurde aufgrund der erwarteten niedrigen Kohlenstoffkonzentrationen in den Proben gewählt. Die Herstellung des verdünnten Standards erfolgte durch Mahlen von reinem $CaCO_3$ (enthält 12 % C) zusammen mit reinem Al_2O_3 im Verhältnis 1:10. Die resultierende Konzentration des Standards betrug 1,2 % C. Verschiedene Mengen dieses Standards wurden direkt in keramische Probenschiffchen eingewogen, welche in den Ofen des Feststoff-TOC-Analysators eingeführt und thermisch zersetzt wurden. Die Kalibrierkurve ist in Abbildung 1 dargestellt.

Tabelle 1: Kalibrierung

Parameter	Kalibrierstandard	Kohlenstoffgehalt [%]	Einwaage [mg]	Kalibrierter Bereich [mg $C_{absolut}$]
TC	$CaCO_3$ verdünnt mit Al_2O_3	1,2	17 – 176	0,2 – 2,1

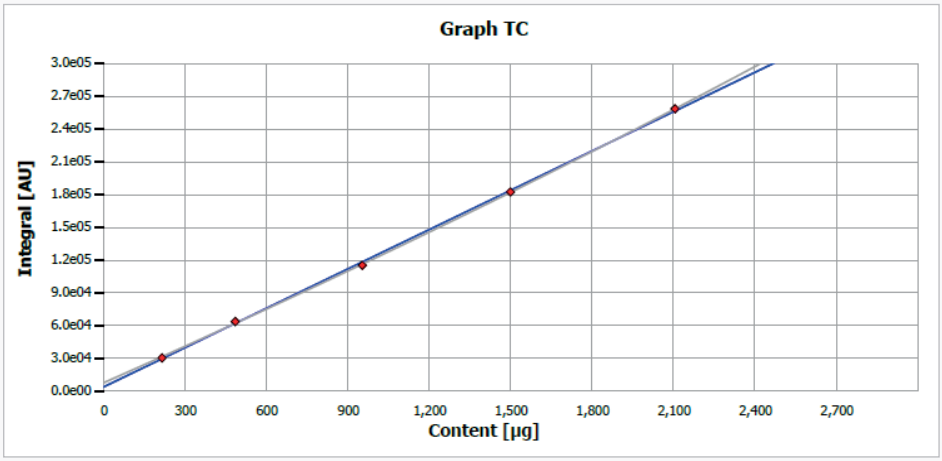


Tabelle 1: Kalibrierkurve

Geräteeinstellungen

Die Messungen wurden mit dem multi N/C 3300 duo durchgeführt, welcher aus dem Hauptgerät multi N/C 3300 mit dem Autosampler AS vario ER in Kombination mit einem Hochtemperaturofen HT 1300 und einem Feststoffprobengeber FPG 48 besteht. Die folgenden Gerätekonfigurationen können alternativ für die Bestimmung des TOC in Aschen, Schlacken und Filterstäuben durch die Direkt- oder Differenzmethode verwendet werden:
Alle unten genannten Geräte sind mit einem robusten keramischen Verbrennungsrohr ausgestattet, das durch hohe Mengen an Alkali- oder Erdalkalimetallen oder Säuredämpfen nicht beeinträchtigt wird. Verbrennungstemperaturen von bis zu 1300 °C (multi N/C duo Systeme) bzw. 1500 °C (multi EA 4000 Konfigurationen) gewährleisten einen quantitativen Aufschluss aller Kohlenstoffverbindungen.

Tabelle 2: Weitere Gerätekonfigurationen

Gerätekonfiguration	Betriebsmodus	Weitere Parameter / Vorteile
multi N/C 2300 duo (multi N/C 2300 + AS 60 + HT 1300 + FPG 48)	Automatische Bestimmung von TOC, direkte Methode	NPOC/TOC/TIC/TC-Bestimmung in Wasserproben, erweiterbar mit TN_b-Option (CLD, ChD) für Wasserproben
multi N/C 2300 + HT 1300 multi N/C 3300 + HT 1300	Manuelle Bestimmung von TOC, direkte Methode	NPOC/TOC/TIC/TC-Bestimmung in Wasserproben, erweiterbar mit TN_b-Option (CLD, ChD) für Wasserproben
multi EA 4000 + FPG 48	Automatische Bestimmung von TOC, direkte Methode	Erweiterbar für TS- (Gesamtschwefel) und TCl- (Gesamtchlor) Bestimmung in festen Proben
multi EA 4000 + FPG 48 + TIC auto	Automatische Bestimmung von TOC und/oder TIC, Differenz- oder direkte Methode, automatische Ansäuerung	Erweiterbar für TS- (Gesamtschwefel) und TCl- (Gesamtchlor) Bestimmung in festen Proben

Methodenparameter

Für die Analyse von Flugasche-, Schlacken- und Filterstaubproben wurden Standardmethodeneinstellungen für nicht-reaktive Proben gewählt. Ein Zusatz von Oxidations- oder Verzögerungsmitteln war nicht erforderlich. Die Parametereinstellungen für die Verbrennung und die Probenzufuhr sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3: Methodeneinstellungen multi N/C 3300 duo

Parameter	Verbrennungstemperatur [°C]	Probenzuführungsgeschwindigkeit [mm/min]	Halteposition Probengeber [mm]	Wartezeit in Halteposition [s]
TC	1200	500	-	0

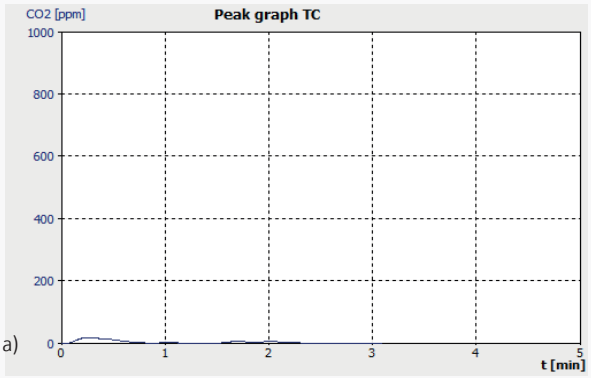
Analyse und Diskussion

Die Analyseergebnisse aller Kraftwerksproben sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Die Messungen wurden als Dreifachbestimmung durchgeführt. Die erzielte Reproduzierbarkeit der Messungen lag im erwarteten Bereich. Typische Messkurven sind in Abbildung 2 dargestellt.

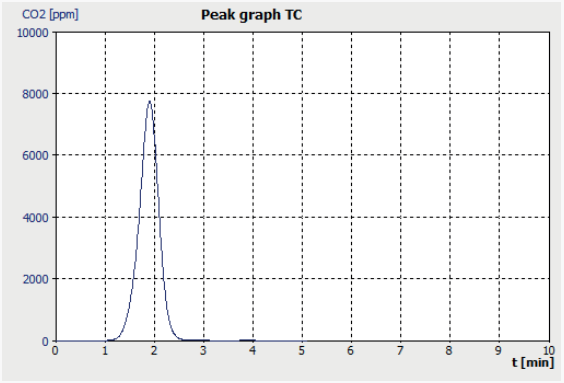
Tabelle 4: Ergebnisse

Probe	Einwaage [mg]	TOC ± SD [%]	RSD [%]
Schlacke/Klinker	ca. 500	< 0.04	-
Flugasche	ca. 100	0,79 ± 0,02	2,5
Filterstaub	ca. 100	1,96 ± 0,06	3,1
Kontrollstandard A nach DIN EN 15936 (Na_2CO_3, Na_4-EDTA, Al_2O_3, 5% TOC)	ca. 40	4,92 ± 0,04	0,8

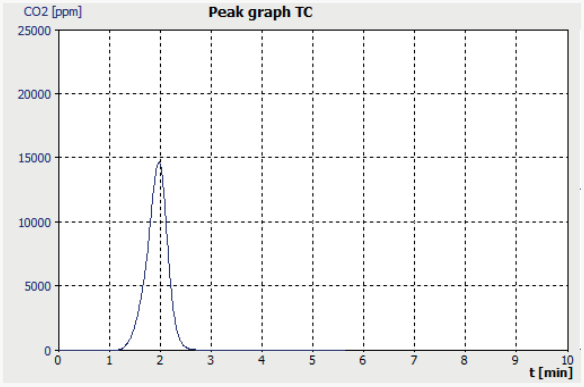
a)



b)



c)



d)

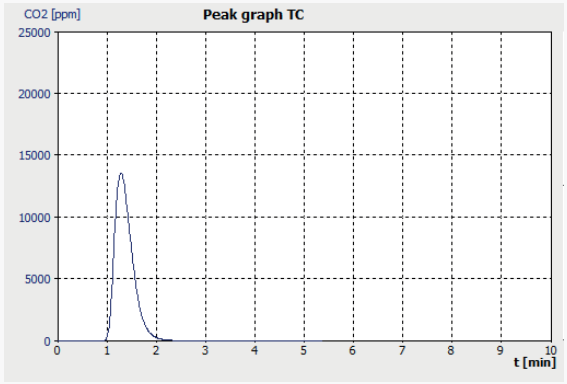


Abb. 2: Typische Messkurven der untersuchten Proben: a) Schlacke/Klinker, b) Flugasche, c) Filterstaub und d) Kontrollmischung A nach DIN EN 15936.

Zusammenfassung

Die direkte Methode zur TOC-Bestimmung bietet einige Vorteile für die hier untersuchten Probentypen. Eine sehr einfache Probenvorbereitung kann direkt in den Keramikschiffchen durchgeführt werden, die Ansäuerung ist bei einer kleineren
Anzahl an Proben in wenigen Minuten erledigt, die Trocknung über Nacht erfordert keinen zusätzlichen Aufwand. Die vollautomatische Messung der vorbehandelten Proben mit Hilfe des Feststoffprobengebers FPG 48 ist schnell und zuverlässig. Die erzielten Ergebnisse unterstreichen die Fähigkeit des multi N/C duo Systems, den TOC in typischen Kraftwerksproben wie Flugasche, Schlacke und Filterstaub zu bestimmen. Das angewandte Verfahren entsprach vollständig der Norm DIN EN 15936.
Darüber hinaus eignen sich die multi N/C duo Systeme für die automatisierte Analyse von TOC (TIC, TC), NPOC, POC und TN_b in Wasserproben ohne aufwändige Hardware-Modifikationen des Gerätes. Das Ändern der Konfiguration in der Software und das Laden der gewünschten Methode sind mit wenigen Mausklicks erledigt und der Feststoff-TOC-Analysator verwandelt sich in einen vollautomatischen Flüssigkeitsanalysator oder umgekehrt.

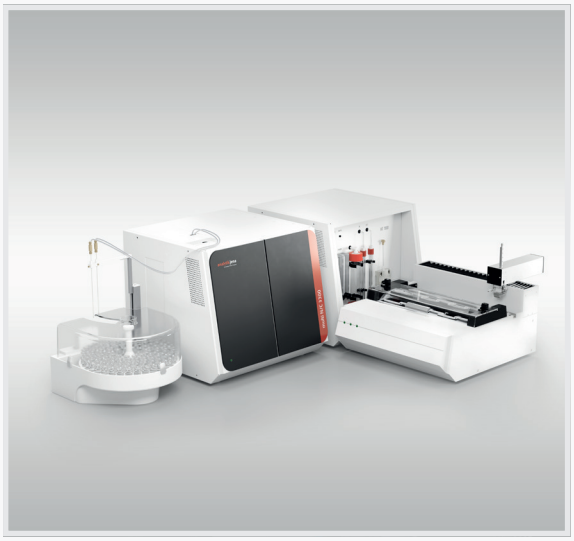


Abb. 2: multi NC 3300 duo

Referenzen

DIN EN 13137: Charakterisierung von Abfall – Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) in Abfall, Schlämmen und Sedimenten

DIN EN 15936: Boden, Abfall, behandelter Bioabfall und Schlamm – Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) mittels trockener Verbrennung

ISO 10694 Soil quality - Determination of organic and total carbon after dry combustion (elementary analysis)

Dieses Dokument ist zum Zeitpunkt der Veröffentlichung wahr und korrekt; die darin enthaltenen Informationen können sich ändern. Dieses Dokument kann durch andere Dokumente ersetzt werden, einschließlich technischer Änderungen und Korrekturen.

Unternehmenshauptsitz
Analytik Jena GmbH+Co. KG
Konrad-Zuse-Straße 1
07745 Jena · Deutschland

Tel. +49 3641 77 70
Fax +49 3641 77 9279

info@analytik-jena.com
www.analytik-jena.com

Version 2.0 · Autor: BB
de · 03/2025
© Analytik Jena GmbH+Co. KG | Bilder ©: pixabay/bernswaelz