



### Herausforderung

Wie kann der deponierelevante Gehalt an biologisch abbaubarem organischem Kohlenstoff (BOC) in Asche- und Schlackenabfällen für eine zuverlässige Deponieklassenzuordnung schnell und automatisiert bestimmt werden?

### Lösung

Durch die Pyrolyseoption nach VGB<sup>[1]</sup> Methode und das TIC-Automatikmodul bietet der multi EA 4000 ein zuverlässiges und automatisiertes Analyseverfahren zur Bestimmung des BOC und des TOC nach der Differenzmethode.

## Bestimmung des deponierelevanten organischen Kohlenstoffs nach DIN EN 15936 und VGB-Pyrolyseverfahren in Abfällen aus Hochtemperaturprozessen – Vergleich mit der TOC<sub>400</sub> Methode

### Einleitung

In der Abfallverwertung und bei der Deponierung von Abfällen ist Kohlenstoff nicht gleich Kohlenstoff. So sind beispielsweise organische Kohlenstoffanteile schnell chemisch-biologisch zersetzbar und führen zur Bildung von Deponiegasen (Methan) sowie der Mobilisierung von Schwermetallen durch die Bildung organischer Säuren. Anorganischer und elementarer Kohlenstoff hingegen verhält sich im Deponierkörper weitestgehend inert und ist daher bezüglich seiner Umweltrelevanz anders zu bewerten. In vielen Regionen weltweit erfolgt die Abfallentsorgung durch Deponierung auf Deponien unterschiedlicher Deponieklassen, welche sich hinsichtlich ihrer Bauweise (z.B. spezielle Untergrundabdichtung für den Grundwasserschutz, Sickerwassersammlung und -aufbereitung, Deponiegasmanagement) für unterschiedliche Müllsorten eignen. Neben anderen

Parametern wie z.B. Schwermetallen stellt auch der Parameter TOC (gesamter organischer Kohlenstoff) eine wichtige Größe bei der Deponieklassenzuordnung dar. Er wird i.d. Regel über das Verfahren A (TOC Differenz-Methode) oder B (direktes Verfahren) der DIN EN 15936<sup>[2]</sup> durch trockene Verbrennung in Sauerstoffatmosphäre bestimmt. Hierbei wird effektiv zwischen anorganischen (TIC) und organischen Kohlenstoffanteilen in der Abfallprobe unterschieden. Da nach der Definition in dieser Norm der elementare Kohlenstoff (EC – elemental carbon) einen Teil des organischen Kohlenstoffs darstellt, wird jedoch für eine Reihe von Abfällen mit hohen Ruß-Kohlenstoff-Anteilen der deponierelevante organische Kohlenstoff stark überbewertet.

Eine alternative Methode zur Bestimmung des TOC-Gehaltes in Abfällen stellt das Temperaturgradienten-Verfahren

nach DIN 19539<sup>[3]</sup> bzw. prEN 17505<sup>[4]</sup> mit dem Parameter TOC<sub>400</sub> dar. Hierbei wird davon ausgegangen, dass bei 400 Grad Ofentemperatur alle organischen Bestandteile katalytisch zu CO<sub>2</sub> oxidiert werden, rußartige (elementare) Kohlenstoff-Verbindungen als ROC (restlicher organischer Kohlenstoff) bei 600 °C bzw. 900 °C, sowie TIC bei 900 °C nach Verfahren A oder B unter oxidativen oder inerten Trägergas-Bedingungen bestimmt werden können. Wie allerdings Vergleichsmessungen gezeigt haben, wurden nach diesem Verfahren für die meisten untersuchten Abfälle aus Hochtemperaturprozessen deutliche Überbefunde für TOC<sub>400</sub> ermittelt. Die Ursache hierfür ist, dass auch viele rußartige Kohlenstoffverbindungen bereits bei 400 °C zu CO<sub>2</sub> abreagieren. Dies wird auch durch eine wissenschaftliche

Veröffentlichung des Forschungszentrums Karlsruhe (KIT)<sup>[5]</sup> belegt.

Eine Abhilfe zur korrekten Erfassung des deponierelevanten biologisch abbaubaren organischen Kohlenstoffs bietet das VGB Pyrolyseverfahren<sup>[6]</sup>. Hierbei wird der elementare Kohlenstoff-Anteil in direkter Messung, nach pyrolytischer Entfernung des organischen Kohlenstoffs bei 850°C unter Inertgas-Bedingungen, durch trockene Verbrennung im Sauerstoffstrom bestimmt. Durch Differenzbildung  $TOC - EC = BOC$  kann der deponierelevante abbaubare organische Kohlenstoff aus den TOC-Ergebnissen nach DIN EN 15936 und den EC-Ergebnissen nach VGB-Methode einfach berechnet werden.

## Material und Methoden

Die Bestimmung des Parameters TOC (total organic carbon) erfolgte nach der TOC-Differenzmethode in Übereinstimmung mit DIN EN 15936. Bei der TOC-Differenzmethode ergibt sich der TOC aus der Subtraktion des TIC (total anorganic carbon) vom TC (total carbon):

$$TOC = TC - TIC.$$

Hierzu müssen der TC und der TIC bestimmt werden. Beide Messungen je Probe wurden mit Hilfe des multi EA 4000 mit automatischem TIC-Feststoffmodul und dem automatischen Feststoffprobengeber FPG 48 durchgeführt. Pro Analyse wurden zwei Probenaliquote in Keramikschißchen eingewogen. Das erste Probenaliquot wurde im TIC-Reaktor mit 40 % H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> angesäuert, wobei das CO<sub>2</sub> aus dem Karbonat freigesetzt und der TIC direkt gemessen wurde. Zur besseren Benetzbarkeit mit der Säure wurden nach dem Einwiegen der Probe in Keramikschißchen einige Tröpfchen einer TIC-freien Tensid-Lösung zugegeben. Dies führte zu einer hydrophilen Aufschlammung, selbst bei hydrophoben Proben. Mit dem zweiten Schißchen wurde der Probenaliquot direkt in das keramische Verbrennungsrohr des Widerstandsofens bei 1200 °C überführt und in einer reinen Sauerstoffatmosphäre vollständig oxidiert. Bei beiden Durchläufen wurde das Messgas getrocknet und gereinigt und der Kohlenstoffgehalt mittels NDIR-Detektor (nicht-dispersive Infrarot Spektrometrie) gemessen. Die Berechnung des TOC erfolgte automatisch mit der multiWin-Software.

Die Bestimmung des BOC wurde ebenfalls mit einer Differenzmethode durchgeführt:  $BOC = TOC - RC$ . Die Bestimmung des RC (Restkohlenstoff) - gleichbedeutend mit EC (elementarer Kohlenstoff) - wurde gemäß dem Pyrolyseverfahren der VGB-Norm 4.4.2.1 durchgeführt. Für die Analyse des Restkohlenstoffs (bzw. des elementaren Kohlenstoffs) wurde die Ofentemperatur auf 850 °C

eingestellt. Bevor die Probe dem Ofen zugeführt wurde, wurde das Verbrennungsrohr mit Ar (1,5 l/min) gespült. Argon als Inertgas kann auch anstelle von Stickstoff für den Pyrolyseschritt verwendet werden. Die Proben wurden in die heiße Inertgasatmosphäre eingebracht und dort 300 s lang gehalten. Innerhalb dieser Pyrolysezeit verdampften die leichteren Bestandteile, und komplexe organische Strukturen wurden zu leichteren Verbindungen pyrolysiert. Mit einem konstanten Ar-Strom wurden diese Komponenten zusammen mit dem CO<sub>2</sub> aus den ebenfalls zersetzten Karbonaten in einen Abzug ausgetrieben. Nach der Pyrolysephase schaltete das System automatisch in den Verbrennungsmodus um und das Verbrennungsrohr mit dem noch heißen Schißchen wurde mit einem O<sub>2</sub>-Strom (2,5 l/min) gespült. Der auf dem Probenschißchen verbliebene Kohlenstoff wurde sofort oxidiert, worauf das Messgas getrocknet, gereinigt und zur quantitativen CO<sub>2</sub>-Bestimmung in den NDIR-Detektor geleitet wurde. Die Berechnung des BOC wurde extern durchgeführt.

### Proben und Reagenzien

- 6 Proben wurden untersucht, darunter Abfälle aus einer Gießerei (Probe 1), der Aluminiumproduktion (Probe 2), einem Recyclingprozess (Probe 3), Koks aus der Erdölraffination (Probe 4), sowie Flugasche (Probe 5) und Müllverbrennungsschlacke (Probe 6)
- 40 % Phosphorsäure für die automatische TIC-Bestimmung
- TIC Kalibrationsstandard Kalziumkarbonat
- EC Kalibrationsstandard Glaskohlenstoff
- Aluminiumoxid zur Herstellung der Feststoffverdünnungen der Kalibrierstandards

### Probenvorbereitung

Alle Proben wurden bei 40 °C getrocknet, von offensichtlichen Verunreinigungen befreit und schließlich gemahlen, um feine Pulver in voller Übereinstimmung mit EN 15936 zu erhalten. Alle Proben wurden direkt und ohne weitere Vorbereitung gemessen, mit Ausnahme der automatischen TIC-Bestimmung, bei der einige Tropfen einer Tensid-Lösung auf die eingewogene Probe aufgebracht wurden, um die Säurebenetzbarkeit zu erhöhen.

### Kalibrierung

Der multi EA 4000 wurde für die Bestimmung aller Parameter unter Verwendung eines Standards mit konstanter Konzentration und verschiedener Probenmengen kalibriert. Als Kalibriersubstanz für Gesamtkohlenstoff (TC) und Restkohlenstoff (RC) bzw. elementaren Kohlenstoff (EC) wurde Glaskohlenstoff verwendet. Dieser wurde bei Bedarf mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  verdünnt. Der TIC wurde mit verdünntem Kalziumkarbonat (1,2 %  $\text{CaCO}_3$  in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) kalibriert. Die Kalibrierkurven sind in den Abbildungen 1 - 3 dargestellt, die Kalibrierbereiche sind in Tabelle 1 beschrieben.

Tabelle 1: Kalibrierung der verschiedenen Kohlenstoffarten

Parameter	Standard	Gehalt [%]	Masse [mg]	Kalibrierbereich [mg]
TIC	$\text{CaCO}_3$	1,2	16 – 141	0,2 – 1,7
TC (1.200 °C)	Glaskohlenstoff	9,91	14 – 86	1,4 – 8,6
TC (1.200 °C)	Glaskohlenstoff	9,91	86 – 509	8,6 – 51
RC/EC	Glaskohlenstoff	9,91	20 – 80	2 – 8
RC/EC	Glaskohlenstoff	9,91	80 - 378	8 – 38

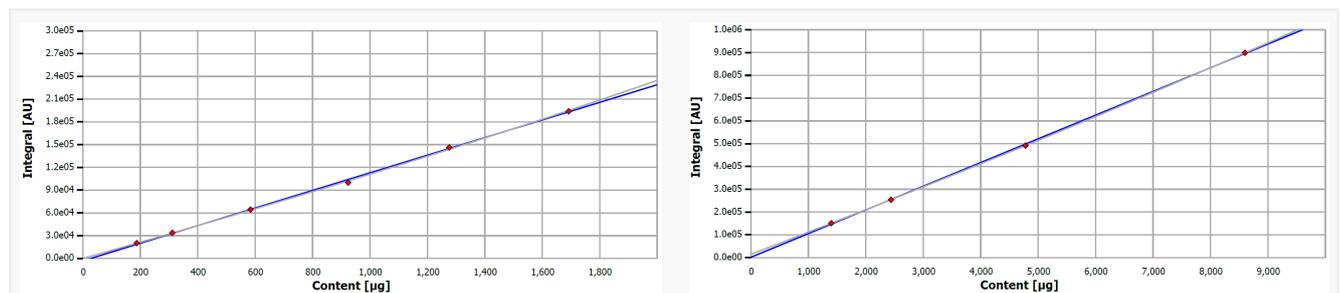


Abb. 1: Kalibrierkurven für den TIC (links, 1,2 %) und TC (rechts, niedriger Bereich, 1200 °C, 9,91 %)

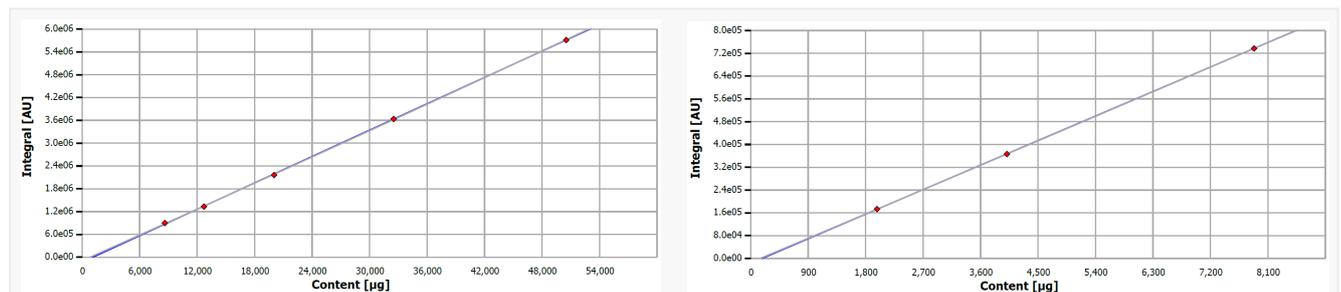


Abb. 2: Kalibrierkurven für den TC (links, hoher Bereich, 1200 °C, 9,91 %) und RC/EC (rechts, niedriger Bereich, 850 °C, 9,91 %)

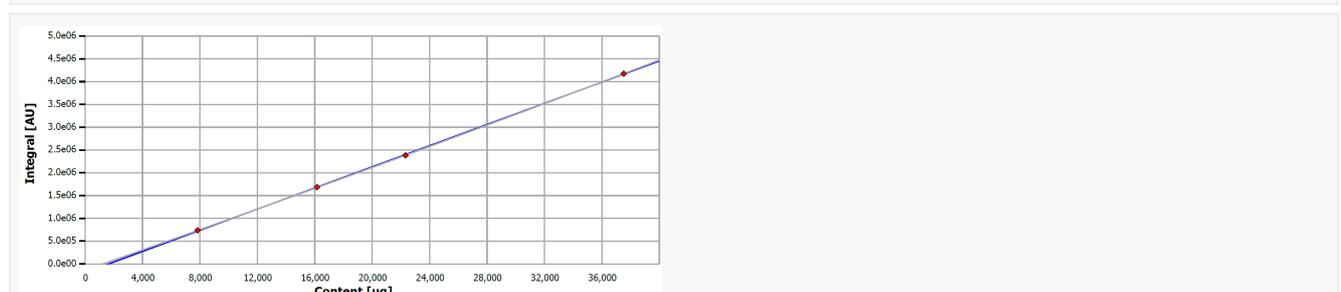


Abb. 3: Kalibrierkurve für den RC/EC (hoher Bereich, 850 °C, 9,91 %)

## Ergebnisse und Diskussion

### TOC-Differenz-Bestimmung

Die Analyseergebnisse der TOC-Messungen nach der Differenzmethode sind in Tabelle 2 aufgeführt. Typische Messkurven sind in den folgenden Abbildungen dargestellt. Die Messungen wurden als Dreifachmessungen für jede Probe durchgeführt. Die Kontrollstandards wurden nur als Einzelwert gemessen. Das typische Gewicht der Proben lag zwischen 20 und 300 mg, je nach erwartetem Gehalt und Parameter.

Tabelle 2: Ergebnisse der TIC-, TC- (1.200 °C), und TOC-Bestimmung

Probenbezeichnung	TIC [%] ± SD	TIC RSD [%]	TC [%] ± SD	TC RSD [%]	TOC [%] ± SD	TOC RSD [%]
Probe 1	0,018 ± 0,005	27,0	15,35 ± 0,63	4,1	15,34 ± 0,71	4,1
Probe 2	0,15 ± 0,009	5,7	32,97 ± 1,06	3,2	32,81 ± 1,07	3,3
Probe 3	0,97 ± 0,026	2,7	20,61 ± 0,28	1,4	19,63 ± 0,28	1,5
Probe 4	0,073 ± 0,023	30,7	94,9 ± 2,48	2,6	94,8 ± 2,48	2,6
Probe 5	3,40 ± 0,025	0,7	11,62 ± 0,06	0,5	8,22 ± 0,04	0,5
Probe 6	0,22 ± 0,029	13,1	35,06 ± 0,64	1,8	34,84 ± 0,65	1,9
TC 10	-	-	9,65	-	-	-
TC 100	-	-	101,86	-	-	-
CaCO <sub>3</sub> 0,12	0,15	-	-	-	-	-
CaCO <sub>3</sub> 1,2	1,12	-	-	-	-	-

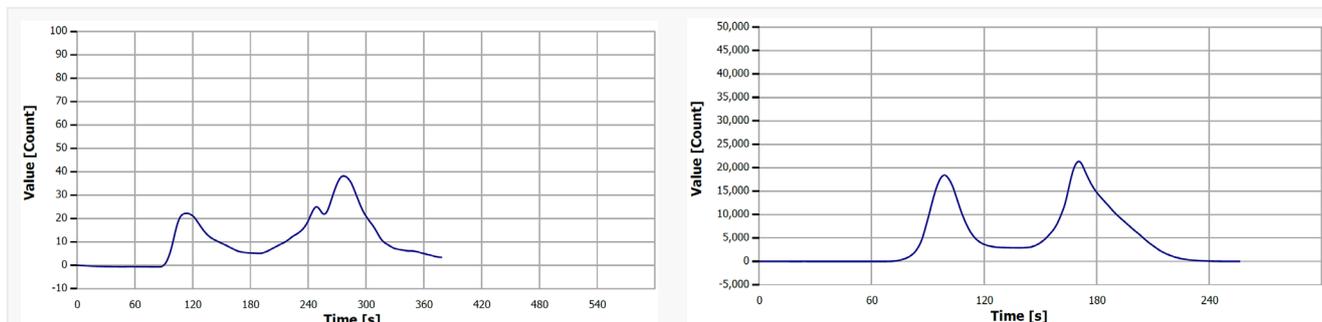


Abb. 4: Messkurve für die TIC- (links) und TC-Bestimmung (rechts) der Probe 1

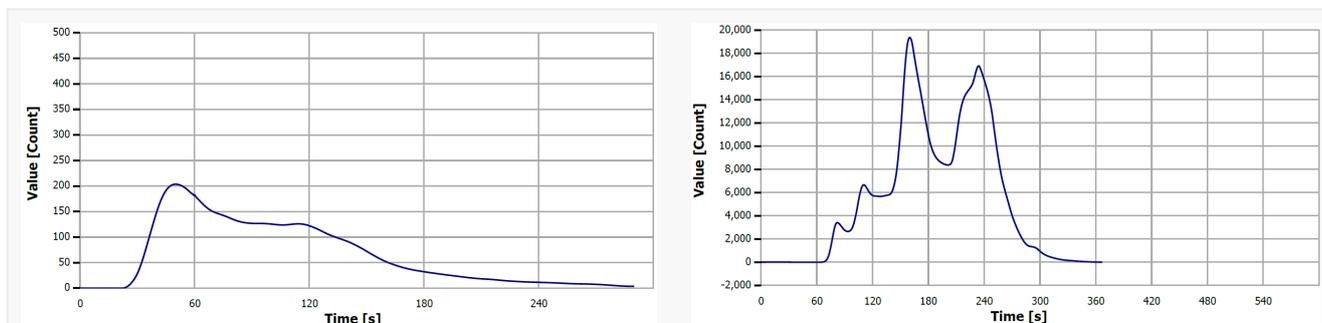


Abb. 5: Messkurve für die TIC- (links) und TC-Bestimmung (rechts) der Probe 2

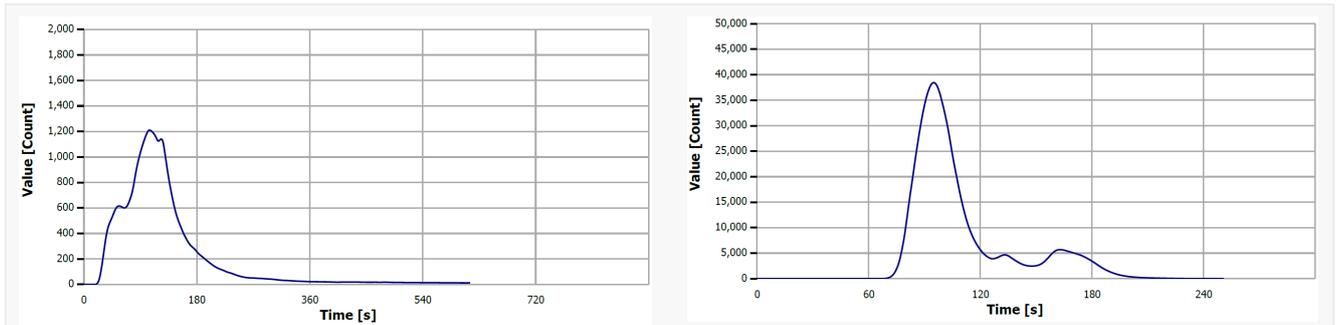


Abb. 6: Messkurve für die TIC- (links) und TC-Bestimmung (rechts) der Probe 3

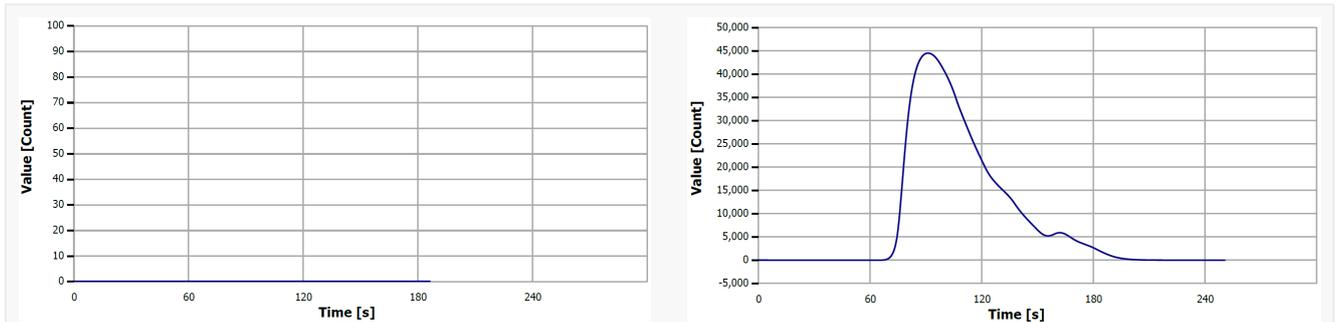


Abb. 7: Messkurve für die TIC- (links) und TC-Bestimmung (rechts) der Probe 4

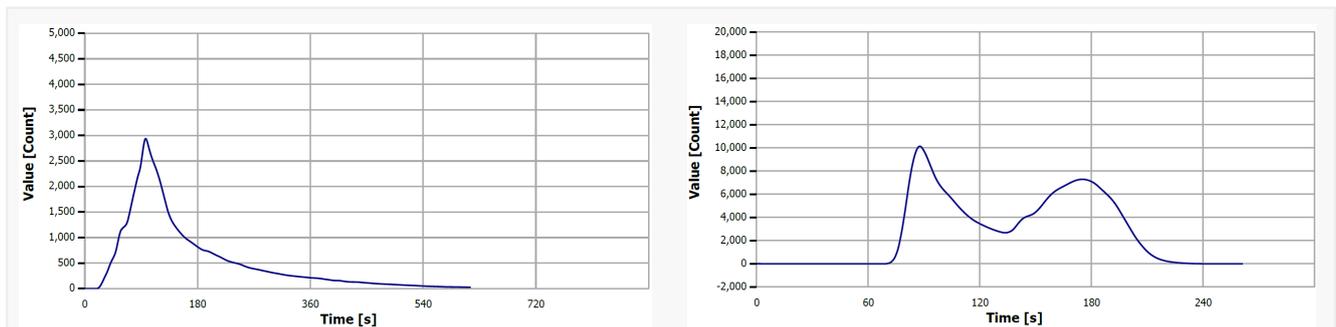


Abb. 8: Messkurve für die TIC- (links) und TC-Bestimmung (rechts) der Probe 5

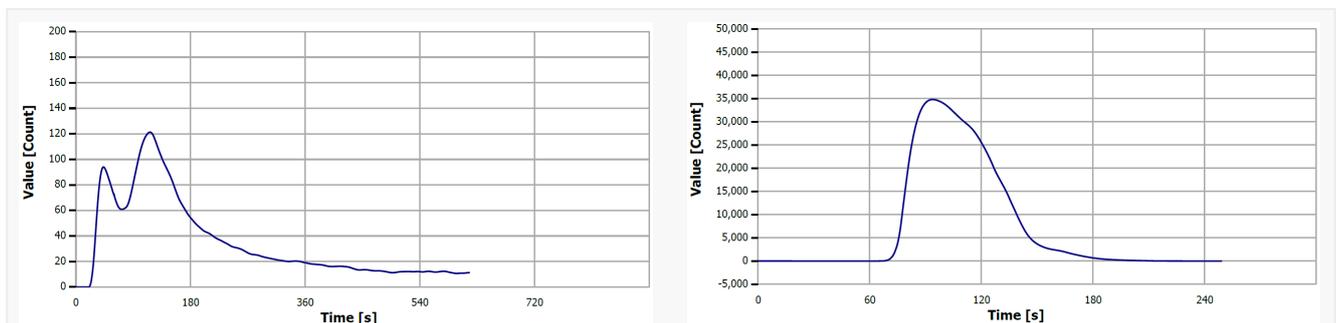


Abb. 9: Messkurve für die TIC- (links) und TC-Bestimmung (rechts) der Probe 6

Da die Proben aus Hochtemperaturprozessen (Ruß, Schlacke, Asche) stammten, war der TIC-Gehalt bei den meisten Proben sehr niedrig. Eine Ansäuerung war bei allen Proben möglich, mit Ausnahme der Probe 4. Selbst mit einer Tensid-Lösung als Benetzungsmittel war die wasserabweisende Eigenschaft der Probe zu stark, um ein verlässliches Ergebnis zu erhalten. Bei allen anderen Proben und allen TC-Messungen wurden die Bestimmungen erfolgreich durchgeführt, und die Standardabweichungen lagen im erwarteten Bereich.

### RC/EC-Bestimmung (850 °C) für die BOC-Berechnung

Die Analyseergebnisse der Messungen zur RC/EC-Bestimmung sind in Tabelle 4 aufgeführt. Typische Messkurven sind in den folgenden Abbildungen dargestellt. Die Messungen wurden für jede Probe dreifache durchgeführt. Das typische Gewicht der Proben lag zwischen 50 und 300 mg, je nach erwartetem Gehalt und Parameter.

Tabelle 3: Ergebnisse der RC/EC-Bestimmung (850 °C)

Probenbezeichnung	RC/EC [%] ± SD	RC/EC RSD [%]
Probe 1	15,11 ± 0,24	1,6
Probe 2	16,56 ± 0,30	1,8
Probe 3	17,61 ± 0,06	0,3
Probe 4	95,70 ± 2,44	2,6
Probe 5	5,29 ± 0,28	5,2
Probe 6	30,74 ± 0,33	1,1
TC 10	9,92	-
TC 100	99,23	-

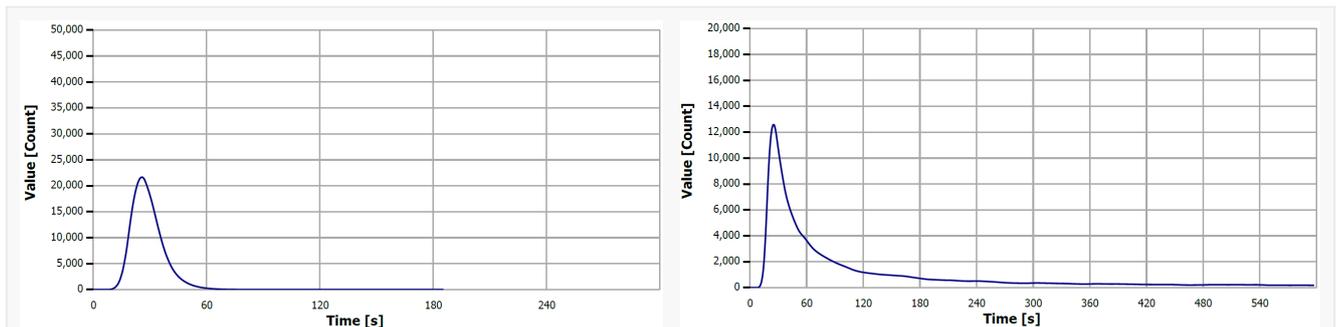


Abb. 10: Messkurven für den RC/EC für die Proben 1 (links) und 2 (rechts)

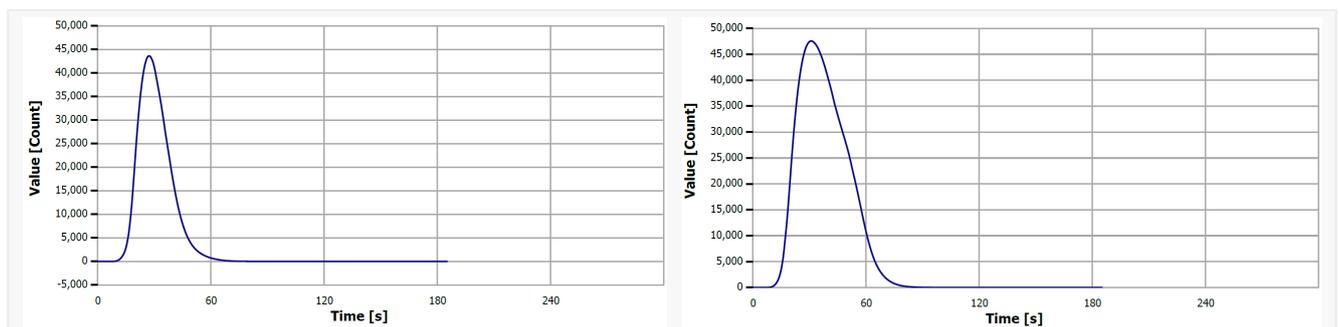


Abb. 11: Messkurven für den RC/EC für die Proben 3 (links) und 4 (rechts)

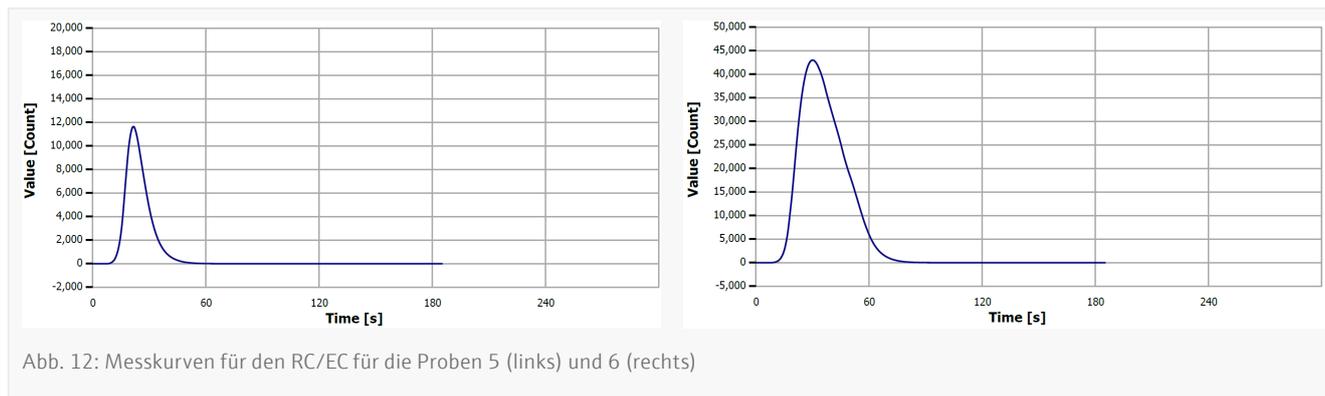


Abb. 12: Messkurven für den RC/EC für die Proben 5 (links) und 6 (rechts)

Die Messungen für die RC/EC-Bestimmung waren erfolgreich. Die Abweichungen liegen im erwarteten Bereich.

### Berechnung des BOC - Vergleich zum $TOC_{400}$

Bei diesen Proben war der Gehalt an elementarem Kohlenstoff, der nach dem Pyrolyseansatz gemäß VGB-Norm 4.4.2.1 ermittelt wurde, erwartungsgemäß recht hoch, wenn man bedenkt, dass die Proben aus Hochtemperaturprozessen stammen. Um den tatsächlichen organischen Kohlenstoff zu bestimmen, der für Mikroorganismen auf Deponien zugänglich ist, kann der RC/EC vom TOC abgezogen werden. Dies ist gemäß der Definition der biologisch abbaubare organische Kohlenstoff (BOC). Das Ergebnis der Berechnung ist in Tabelle 4 aufgeführt und wird mit den Ergebnissen der  $TOC_{400}$ -Methode (prEN 17505) verglichen.

Tabelle 4: Berechnung des BOC und Vergleich zum  $TOC_{400}$

Probenbezeichnung	TC [%] ± SD	TIC [%] ± SD	TOCdiff [%] ± SD	RC/EC [%] ± SD	BOC [%] ± SD	$TOC_{400}$ [%] ± SD**
Probe 1	15,35 ± 0,63	0,018 ± 0,005	15,34 ± 0,71	15,11 ± 0,24	0,23 ± 0,54	0,8 ± 0,037
Probe 2	32,97 ± 1,06	0,15 ± 0,009	32,81 ± 1,07	16,56 ± 0,30	16,25 ± 0,77	2,7 ± 0,18
Probe 3	20,61 ± 0,28	0,97 ± 0,026	19,63 ± 0,28	17,61 ± 0,06	2,02 ± 0,34	17,9 ± 0,62
Probe 4	94,9 ± 2,48	0,073 ± 0,023	94,8 ± 2,48	95,70 ± 2,44	-0,92* ± 4,36	90,1 ± 1,12
Probe 5	11,62 ± 0,06	3,40 ± 0,025	8,22 ± 0,04	5,29 ± 0,28	2,93 ± 0,24	6,6 ± 0,31
Probe 6	35,06 ± 0,64	0,22 ± 0,029	34,84 ± 0,65	30,74 ± 0,33	4,10 ± 0,89	31,9 ± 0,83

\* Negative Ergebnisse können als 0 betrachtet werden

\*\* Diese Ergebnisse wurden extern bei einem Auftragslabor ermittelt

Bei manchen Proben kann der BOC (= TOC - RC) negativ werden und wird daher als 0 definiert. Dies ist ein statistisches Phänomen, das durch die Fehlerbereiche der beiden großen Messwerte für TOC und RC/EC verursacht wird. In diesem Fall kann RC/EC als gleichwertig mit TC angesehen werden.

## Schlussfolgerung

Der multi EA 4000 eignet sich sehr gut für die Analyse der bereitgestellten Proben aus Hochtemperaturprozessen auf die verschiedenen Kohlenstoffarten. Die Ergebnisse sind reproduzierbar, und die Standardabweichungen gering. Alle drei Parameter TIC, TC, EC/RC werden benötigt, um die Parameter TOC und schließlich BOC zu bestimmen, welcher ein Maß für die Zuordnung der verschiedenen Abfallarten zu der entsprechenden Deponieklasse ist. Der multi EA 4000

bestimmt die verschiedenen Kohlenstoffparameter anhand der chemischen Eigenschaften der Kohlenstoffverbindungen in der Probe (Reaktion mit Säure, Verhalten in Inertgasatmosphäre und Sauerstoffatmosphäre bei erhöhten Temperaturen). Wie der Vergleich mit den extern gemessenen  $TOC_{400}$ -Werten bestätigte, lieferte der Ansatz der BOC-Bestimmung durch Kombination der TOC-Messung nach DIN EN 15936 und der VGB-Pyrolyse-Methode für

die EC-Messung nachvollziehbare und korrekte Ergebnisse für den deponierelevanten abbaubaren organischen Kohlenstoffgehalt der untersuchten Abfallproben im Vergleich zu überschätzten  $\text{TOC}_{400}$ -Ergebnissen. Die Proben wiesen sehr unterschiedliche Konzentrationen der verschiedenen Kohlenstoffarten auf. Daher kann die Kalibrierung sowohl mit niedrig konzentrierten Referenzmaterialien oder selbstverdünnten Standards als auch mit reinem Kalziumkarbonat oder anderen höher konzentrierten Referenzmaterialien durchgeführt werden. Mit der Fähigkeit des multi EA 4000, bis zu 3 g Probe (abhängig von der spezifischen Dichte) zu nutzen, ist es in Kombination mit dem Weitbereichs-NDIR-Detektor möglich, höhere Gesamtkohlenstoffmengen der Analyse zuzuführen. Diese Eigenschaft kann optimal genutzt werden, um auf typischerweise auftretende Probeninhomogenitäten zu reagieren.

Mit dem eingesetzten FPG 48 als Feststoffprobengeber und dem TIC-Automatik-Modul kann der Prozess mit einem hohen Automatisierungsgrad durchgeführt werden. Der Bediener wiegt die Proben lediglich ein und bestückt den Autosampler. Zusätzlich kann das Messsystem zur Bestimmung von Gesamtschwefel (TS) und Gesamthalogenen (TX) aufgerüstet werden.

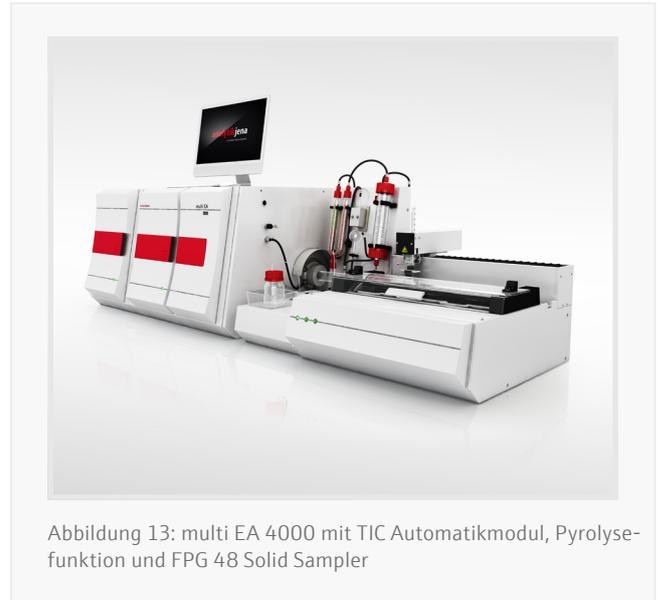


Abbildung 13: multi EA 4000 mit TIC Automatikmodul, Pyrolysefunktion und FPG 48 Solid Sampler

Tabelle 5: Konfiguration multi EA 4000

Modul	Bestellnummer	Beschreibung
multi EA 4000 C BU mit Pyrolyse-Option	450-126.568	Elementaranalysator zur Kohlenstoffbestimmung in Feststoffen (mit Pyrolysefunktion)
TIC-Feststoffmodul "automatic"	450-126.576	Für die direkte und automatische Bestimmung von TIC in Feststoffen
FPG 48 Feststoff-Autosampler	450-126.574	Automatischer Probengeber für den multi EA 4000

## Referenzen

- [1] VGB PowerTech ist eine internationale Interessengemeinschaft von Unternehmen der Strom- und Wärmeversorgungswirtschaft, mehr Informationen unter [www.vgbe.energy](http://www.vgbe.energy)
- [2] DIN EN 15936:2022-09 Boden, Abfall, behandelter Bioabfall und Schlamm - Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) mittels trockener Verbrennung
- [3] DIN 19539:2016-12 Untersuchung von Feststoffen - Temperaturabhängige Differenzierung des Gesamtkohlenstoffs ( $\text{TOC}_{400}$ , ROC,  $\text{TIC}_{900}$ )
- [4] prEN 17505:2022 Boden- und Abfallbeschaffenheit - Temperaturabhängige Unterscheidung von Gesamtkohlenstoff ( $\text{TOC}_{400}$ , ROC,  $\text{TIC}_{900}$ )
- [5] Katalytische Effekte bei heterogenen Verbrennungs- und Vergasungsreaktionen von Kohlenstoffen im Hinblick auf die thermische Abfallbehandlung, Forschungszentrums Karlsruhe – KIT, Tabelle 5.1, Wissenschaftliche Berichte FZKA 6077, Z. I. Meza-Renken, 04-1998
- [6] VGB-B 401 Handbuch "Chemie im Kraftwerk" – Band II: Analysenverfahren, Blatt 4.4.2.1 1/1993, Bestimmung von organischem Kohlenstoff in Müllverbrennungsschlacken unter Berücksichtigung des Koks-kohlenstoffgehaltes

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](mailto:info@analytik-jena.com)  
[www.analytik-jena.com](http://www.analytik-jena.com)

Version 1.0 · Author: BB  
 de · 10/2022  
 © Analytik Jena | Bilder ©: Analytik Jena