

TEXTE

136/2020

# Untersuchungen zur möglichen Freisetzung von Nanopartikeln bei der Ablagerung und bodenbezogenen Anwendung von mineralischen Abfällen

Abschlussbericht



TEXTE 136/2020

Umweltforschungsplan des  
Bundesministeriums für Umwelt,  
Naturschutz und nukleare Sicherheit

Forschungskennzahl 3716 34 319 0  
FB000255

# **Untersuchungen zur möglichen Freisetzung von Nanopartikeln bei der Ablagerung und bodenbezogenen Anwendung von mineralischen Abfällen**

Abschlussbericht

von

Jürgen Oischinger, Martin Meiller, Dr.-Ing. Robert Daschner  
Fraunhofer UMSICHT, Sulzbach-Rosenberg

Dr. Dieter Hennecke, Dr. Kerstin Hund-Rinke, Boris Meisterjahn, Nicola Schröder  
Fraunhofer IME, Schmallenberg

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

# Impressum

**Herausgeber:**

Umweltbundesamt  
Wörlitzer Platz 1  
06844 Dessau-Roßlau  
Tel: +49 340-2103-0  
Fax: +49 340-2103-2285  
buergerservice@uba.de  
Internet: www.umweltbundesamt.de

 /umweltbundesamt.de

 /umweltbundesamt

**Durchführung der Studie:**

Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik  
UMSICHT  
Institutsteil Sulzbach-Rosenberg  
An der Maxhütte 1  
92237 Sulzbach-Rosenberg

Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie  
IME  
Auf dem Aberg 1  
57392 Schmallenberg

**Abschlussdatum:**

Februar 2019

**Redaktion:**

Fachgebiet III 2.4 Abfalltechnik, Abfalltechniktransfer  
Patric Heidecke

Publikationen als pdf:

<http://www.umweltbundesamt.de/publikationen>

ISSN 1862-4804

Dessau-Roßlau, Juli 2020

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autorinnen und Autoren.

## Kurzbeschreibung

Erste wissenschaftliche Studien zum Verbleib von technischem Nanomaterial (ENM) in Abfallverbrennungsanlagen [BÖR16, LAN16, WAL12, BAR16] deuten darauf hin, dass der Großteil der verwendeten ENM in den festen Verbrennungsrückständen verbleibt, wobei es möglicherweise nicht dauerhaft in diesen gebunden wird [WAL12]. Dementsprechend verlagert sich der Fokus der Untersuchungen hin zu nachgelagerten Schritten in der Verwertung bzw. Entsorgung der nanomaterialhaltigen mineralischen Rückstände aus der Verbrennung. Dies wurde zum Anlass genommen, um im Rahmen des zweijährigen UFOPLAN-Vorhabens „Untersuchungen zur möglichen Freisetzung von Nanopartikeln bei der Ablagerung und bodenbezogenen Anwendung von mineralischen Abfällen“ mögliche Emissionspfade für aus der Hausmüll- bzw. Klärschlammverbrennung stammende Nanopartikel mithilfe von Laborversuchen zu untersuchen. Als ENM wurde nanoskaliges Titandioxid ( $n\text{TiO}_2$ ) in Form des Produkts Hombikat UV 100 WP der Fa. Venator eingesetzt. Nach der Herstellung ENM-haltiger HMV-Schlacken und Klärschlammaschen in großtechnischen Abfallbehandlungsanlagen, wurden diese in Laborversuchen hinsichtlich ihres Staubungs- und Elutionsverhaltens untersucht. Bei den Staubungsversuchen wurde bei Proben mit geringem Wasseranteil Titan sowohl bei den untersuchten HMV-Schlacken als auch bei den Klärschlammaschen in der alveolengängigen, der thorakalen und der einatembaren Fraktion des Staubs in höherer Konzentration als bei der Referenz detektiert. Bei den nassen Schlacken - welche typischerweise den Verhältnissen in der Praxis entsprechen - konnte Titan nur im thorakalen Staub gegenüber der Referenzprobe nachgewiesen werden. Neben den Staubungsversuchen wurden auch Elutionsversuche durchgeführt. In den Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass standardisierte Labor-Elutionsverfahren in der Lage sind, im Vergleich mit Kontrollmaterialien erhöhte Mobilität von  $n\text{TiO}_2$  sicher anzuzeigen. Die beobachtete erhöhte Mobilität im Laborversuch konnten in Simulationsversuchen im Technikumsmaßstab bestätigt werden. Dort, wo die Elutionsversuche keine erhöhte Mobilität anzeigte, trat sie auch im Simulationsversuch nicht auf.

## Abstract

Initial scientific studies on the fate of engineered nanomaterials (ENM) in waste incineration plants [BÖR16, LAN16, WAL12, BAR16] indicate that most of the used ENM remains in the solid combustion residues and may not be permanently bound to them [WAL12]. Accordingly, the focus of the investigations shifted to downstream steps in the recovery or disposal of nanomaterial-containing mineral residues from incineration. Against this background possible emission pathways of nanoparticles from municipal solid waste and sewage sludge incineration were investigated by laboratory tests in the framework of the biennial project of the German Federal Environment Agency "Investigations on the possible release of nanoparticles in the deposition and soil-related application of mineral waste". Nanoscale titanium dioxide ( $n\text{TiO}_2$ ) in the form of the product Hombikat UV 100 WP from Co. Venator was used as an example of ENM. After the production of ENM-containing bottom ash and sewage sludge ash in large-scale waste treatment plants, these residues were investigated in laboratory tests regarding their dustiness and leaching behavior. In the measurements of the dustiness in the samples with low water content, titanium was detected both in the bottom ash and in the sewage sludge ash in a higher concentration than in the reference for the inhalable, the thoracic and the respirable fraction of the dust. In case of the wet bottom ash, which are typical for the conditions in practice, For the wet bottom ashes - which typically correspond to the conditions in practice - titanium could only be detected in the thoracic fraction of the dust compared to the reference sample. In addition to the dustiness measurements leaching experiments were carried out. The investigations showed that standardized laboratory elution methods are able to reliably indicate increased mobility of  $n\text{TiO}_2$  compared to control materials. The observed increased mobility in the laboratory experiment could be confirmed in pilot plant simulations. Where the elution experiments did not indicate increased mobility, they did not occur in the simulation experiment either.



## Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis .....	8
Tabellenverzeichnis .....	12
Abkürzungsverzeichnis .....	13
Zusammenfassung .....	14
Summary .....	30
1 Einleitung .....	45
2 Aufgabenstellung .....	46
2.1 Problemstellung .....	46
2.2 Zielsetzung .....	46
2.3 Lösungsweg .....	47
3 Theoretische Grundlagen (AP 1) .....	49
3.1 Begriffsbestimmung Nanomaterial .....	49
3.2 Schlacke und Asche aus der thermischen Restabfallbehandlung .....	49
3.3 Verhalten von nanoskaligem Titandioxid in Deponien .....	53
3.4 Chemische Analytik .....	53
3.4.1 Gesamtgehalts Analytik .....	53
3.4.2 Nanopartikel Analytik .....	53
4 Praktische Untersuchungen im Rahmen des Forschungsvorhabens .....	55
4.1 Wahl des Nanomaterials (AP 2.1) .....	55
4.2 Herstellung der Verbrennungsrückstände (AP 2.2) .....	56
4.2.1 Verbrennungsversuche in der Hausmüllverbrennungsanlage GKS .....	56
4.2.2 Schlackeaufbereitung in der MAV Kelheim .....	59
4.2.3 Verbrennungsversuche in der Klärschlammverbrennungsanlage ZVK Steinhäule .....	61
4.3 Charakterisierung der Verbrennungsrückstände (AP 3.1) .....	64
4.3.1 HMV-Schlacken .....	64
4.3.2 Klärschlammasche .....	73
4.4 Verhalten bei der mechanischen Aufbereitung (AP 3.2) .....	77
4.4.1 Untersuchungen zum Staubungsverhalten in Anlehnung an DIN EN 15051-2 .....	77
4.4.2 HMV-Schlacken .....	80
4.4.3 Klärschlammaschen .....	84
4.5 Verhalten bei Elutionsversuchen (AP 3.3) .....	88
4.5.1 Versuchsdurchführung .....	88
4.5.2 Chemische Analytik bei Elutionsuntersuchungen .....	89
4.5.2.1 Ti-Gesamtgehalte .....	89

4.5.2.2	Single Particle (sp) ICP-MS Analysen	90
4.6	Verhalten bei Deponiekörpern (AP 3.4) .....	92
4.6.1	Versuchsdurchführung .....	92
4.6.2	Chemische Analytik bei Simulationsuntersuchungen mit Restmüllschlacke .....	99
4.6.2.1	Ti-Gesamtgehalte	99
4.6.2.2	Single Particle (sp) ICP-MS Analysen	100
4.7	Verhalten bei der bodenbezogenen Verwertung (AP 3.5) .....	102
4.7.1	Versuchsdurchführung .....	102
4.7.2	Chemische Analytik bei Simulationsuntersuchungen mit Klärschlammasche .....	108
4.7.2.1	Ti-Gesamtgehalte	108
4.7.2.2	Single Particle (sp) ICP-MS Analysen	109
5	Schlussfolgerungen und Handlungsempfehlungen (AP 4) .....	111
6	Quellenverzeichnis .....	114

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Mögliche Emissionspfade von Nanopartikeln nach der thermischen Behandlung.....	15
Abbildung 2:	Übersicht der Vorgehensweise im Projekt.....	16
Abbildung 3:	Global erwartete Emissionspfade [KEL14].....	17
Abbildung 4:	REM-Aufnahmen der nTiO <sub>2</sub> -Suspension bei verschiedenen Vergrößerungen.....	17
Abbildung 5:	Titankonzentrationen der Stichproben der HMV-Rohschlacken.....	18
Abbildung 6:	Titankonzentrationen der aufbereiteten HMV-Schlacken zu verschiedenen Zeitpunkten der Alterung.....	18
Abbildung 7:	Gegenüberstellung der REM-EDX-Aufnahmen der Rohschlacke vom Referenz-Versuchstag und vom nTiO <sub>2</sub> -Versuchstag.....	19
Abbildung 8:	Vergleich der mittels REM-EDX ermittelten Titankonzentrationen ...	20
Abbildung 9:	REM-Aufnahmen der Rohschlacke vom nTiO <sub>2</sub> -Versuchstag .....	20
Abbildung 10:	Titangehalte der Siebschnitte der getrockneten HMV-Schlacken.....	21
Abbildung 11:	Staubungsverhalten der getrockneten HMV-Schlacken.....	22
Abbildung 12:	Titangehalte im einatembaren, im thorakalen und im alveolengängigen Staub der getrockneten HMV-Schlacken .....	22
Abbildung 13:	Titankonzentrationen der Klärschlammasche .....	23
Abbildung 14:	REM-EDX-Aufnahmen der Klärschlammasche vom Referenz- Versuchstag und nTiO <sub>2</sub> -Versuchstag .....	24
Abbildung 15:	Vergleich der mittels REM-EDX ermittelten Titankonzentrationen ...	24
Abbildung 16:	REM-Aufnahmen der Klärschlammasche vom nTiO <sub>2</sub> -Versuchstag ....	25
Abbildung 17:	Titangehalte der Siebschnitte der Klärschlammaschen .....	25
Abbildung 18:	Staubungsverhalten der Klärschlammaschen .....	26
Abbildung 19:	Titangehalte im einatembaren, im thorakalen und im alveolengängigen Staub der Klärschlammaschen .....	26
Abbildung 20:	Mögliche Emissionspfade von Nanopartikeln nach der thermischen Behandlung.....	47
Abbildung 21:	Übersicht der Vorgehensweise im Projekt.....	48
Abbildung 22:	Übersicht verschiedener Definitionen zu Nanomaterialien .....	49
Abbildung 23:	Geschätztes Aufkommen und Verbleib von Schlacken aus MVA in Deutschland im Jahr 2009 nach [ALW10], Quelle: [ITA09].....	50
Abbildung 24:	MARTIN Entschlacker [MAR16a] .....	51
Abbildung 25:	MARTIN Trockenentschlackung [MAR16b] .....	51
Abbildung 26:	Übersicht Stand der Aufbereitungstechniken von Schlacken aus der Nassentschlackung .....	52
Abbildung 27:	Beispiel für transientes Signal im single-particle mode der ICP-MS...54	

Abbildung 28:	Beispiel für eine aus einem transienten Signal auf Basis von Kalibration und Annahme sphärischer Partikel der Zusammensetzung und Dichte von $\text{TiO}_2$ errechnete anzahlbasierte Partikelgrößenverteilung.....	54
Abbildung 29:	Global erwartete Emissionspfade [KEL14].....	55
Abbildung 30:	REM-Aufnahmen der $\text{nTiO}_2$ -Suspension bei verschiedenen Vergrößerungen.....	56
Abbildung 31:	Zeitplan für die Verbrennungsversuche im GKS.....	56
Abbildung 32:	Probenahmeplan für die Messstellen im GKS.....	57
Abbildung 33:	Probenahmestellen Rückstände im GKS.....	57
Abbildung 34:	Eindüsung des Nanomaterials im GKS.....	58
Abbildung 35:	Verladung der Schlacke im GKS.....	58
Abbildung 36:	Zwischenlagerung der Rohschlacken bei der MAV Kelheim.....	59
Abbildung 37:	Schlackeaufbereitung in der MAV Kelheim.....	59
Abbildung 38:	Übersicht Zusammensetzung Schlacke.....	60
Abbildung 39:	Aufbereitete Schlacke.....	61
Abbildung 40:	Weitere Zwischenlagerung der aufbereiteten Schlacken.....	61
Abbildung 41:	Zeitplan für die Verbrennungsversuche im ZVK Steinhäule.....	62
Abbildung 42:	Probenahmeplan für die Messstellen im ZVK Steinhäule.....	62
Abbildung 43:	Probenahmestellen im ZVK Neu-Ulm.....	63
Abbildung 44:	Eindüsung des Nanomaterials im ZVK Steinhäule.....	63
Abbildung 45:	Vergleich der pH-Werte der HMV-Schlacken.....	64
Abbildung 46:	Ausgewählte Eluatkonzentrationen der HMV-Schlacken.....	65
Abbildung 47:	Titankonzentrationen der Stichproben der HMV-Rohschlacken.....	66
Abbildung 48:	Gegenüberstellung überschlägig errechneter Titangehalte bei verschiedenen Schlackengehalten sowie einer Transferrate an Titan in die Schlacke von a) 65 Ma.-% und b) 100 Ma.-% mit dem gemessenen Titanwert in der Schlacke.....	67
Abbildung 49:	Titankonzentrationen der aufbereiteten HMV-Schlacken zu verschiedenen Zeitpunkten der Alterung.....	68
Abbildung 50:	Gegenüberstellung der REM-EDX-Aufnahmen der Rohschlacke vom Referenz-Versuchstag und vom $\text{nTiO}_2$ -Versuchstag.....	69
Abbildung 51:	Vergleich der mittels REM-EDX ermittelten Titankonzentrationen ...	69
Abbildung 52:	REM-Aufnahmen der Rohschlacke vom $\text{nTiO}_2$ -Versuchstag.....	70
Abbildung 53:	REM-EDX-Aufnahmen der gealterten Schlacke (3 Monate, Fraktion fein) vom $\text{nTiO}_2$ -Versuchstag.....	71
Abbildung 54:	REM-Aufnahmen der gealterten Schlacke (3 Monate, Fraktion fein) vom $\text{nTiO}_2$ -Versuchstag.....	71

Abbildung 55:	REM-EDX-Aufnahmen der gealterten Schlacke (3 Monate, Fraktion grob) vom nTiO <sub>2</sub> -Versuchstag.....	72
Abbildung 56:	REM-Aufnahmen der gealterten Schlacke (3 Monate, Fraktion grob) vom nTiO <sub>2</sub> -Versuchstag .....	72
Abbildung 57:	Elementkonzentrationen der Klärschlammasche im Feststoff gemäß DüMV .....	73
Abbildung 58:	Titankonzentrationen der Klärschlammasche .....	74
Abbildung 59:	Gegenüberstellung überschlägig errechneter Titangehalte bei einem Aschegehalt von 25 Ma.-% sowie einer Transferrate an Titan in die Schlacke von a) 16 Ma.-% und b) 90 Ma.-% mit dem gemessenen Titanwert in der Schlacke .....	75
Abbildung 60:	REM-EDX-Aufnahmen der Klärschlammasche vom Referenz-Versuchstag und nTiO <sub>2</sub> -Versuchstag .....	76
Abbildung 61:	Vergleich der mittels REM-EDX ermittelten Titankonzentrationen ...	76
Abbildung 62:	REM-Aufnahmen der Klärschlammasche vom nTiO <sub>2</sub> -Versuchstag ....	77
Abbildung 63:	Schematischer Aufbau der Prüfeinrichtung .....	78
Abbildung 64:	Prüfstand rotierende Trommel.....	78
Abbildung 65:	Teilchengrößenverteilung nach DIN EN 481 [DGU18].....	80
Abbildung 66:	Siebanalyse der getrockneten HMV-Schlacken .....	81
Abbildung 67:	Titangehalte der Siebschnitte der getrockneten HMV-Schlacken.....	81
Abbildung 68:	Staubungsverhalten der Stichproben der getrockneten HMV-Schlacken .....	82
Abbildung 69:	Titangehalte im einatembaren, im thorakalen und im alveolengängigen Staub der getrockneten HMV-Schlacken .....	83
Abbildung 70:	Staubungsverhalten der feuchten HMV-Schlacken.....	83
Abbildung 71:	Titangehalte im einatembaren, im thorakalen und im alveolengängigen Staub der feuchten HMV-Schlacken.....	84
Abbildung 72:	Siebanalyse der Klärschlammaschen.....	85
Abbildung 73:	Titangehalte der Siebschnitte der Klärschlammaschen .....	85
Abbildung 74:	Staubungsverhalten der Klärschlammaschen .....	86
Abbildung 75:	Titangehalte im einatembaren, im thorakalen und im alveolengängigen Staub der Klärschlammaschen .....	86
Abbildung 76:	Schematische Darstellung der Säulenelution und Säulenanlage .....	88
Abbildung 77:	Gesamttitangehalte in Säulenperkolaten von Referenz- und nTiO <sub>2</sub> -Restmüllschlacken. ....	89
Abbildung 78:	Gesamttitangehalte in Säulenperkolaten von Referenz- und nTiO <sub>2</sub> -Klärschlamm-Boden-Reaktoren zu drei verschiedenen Probenahmezeitpunkten. ....	90
Abbildung 79:	TiO <sub>2</sub> -Partikelanzahl in Säulenperkolaten der Proben aus Referenz und nTiO <sub>2</sub> -Restmüllschlacken. ....	90

Abbildung 80:	Partikelanzahl in Säulenperkolaten der Proben aus Referenz- und nTiO <sub>2</sub> -Klärschlamm-Boden-Reaktoren zu drei verschiedenen Probenahmezeitpunkten. ....	91
Abbildung 81:	Herstellung des Gemisches aus Grob- und Feinanteil der Schlacke... ..	92
Abbildung 82:	Einlagerung des Schlackegemisches (A + B + C) und leichte Befeuchtung während der Einlagerung (D). ....	93
Abbildung 83:	Verschließen des Reaktors (A - E); A: Deckel (vorn) und motorgetriebener Druckplatte (hinten); C: Blick auf die motorgetriebene Spindelplatte mit der der Druck ausgeübt wird; F: Anzeige des ausgeübten Drucks (hier 19.588 t auf die Gesamtoberfläche ( $\equiv 13 \text{ t/m}^2$ )). ....	94
Abbildung 84:	Reaktor mit Beregnungslanze, angeschlossener Pumpe und Sickerwasserauslauf. ....	95
Abbildung 85:	Gesamttitangehalte in Sickerwasserproben von Referenz- und TiO <sub>2</sub> -Reaktoren (Probenahmezeitraum vom 17.01.2018 - 22.11.2018)... ..	100
Abbildung 86:	Medianwerte der mittels spICP-MS ermittelten Partikelgrößenverteilungen in Sickerwasserproben der Restmüllschlacke-Deponiereaktoren. ....	100
Abbildung 87:	TiO <sub>2</sub> -Partikelkonzentration in Sickerwasserproben aus den Referenz und nTiO <sub>2</sub> -Restmüllschlackereaktoren. ....	101
Abbildung 88:	Herstellung des Gemisches aus Boden (RefeSol 04-A) und Klärschlammasche. ....	103
Abbildung 89:	Blick in die Reaktorhalle (A+B) und in einen der Reaktoren mit dem Gemische aus Boden (RefeSol 04-A) und Klärschlammasche (C) sowie Aufnahmeelement (D) für Gewicht (untere Anzeige) und Temperatur (obere Anzeige). ....	104
Abbildung 90:	Temperaturverlauf nach der Einlagerung des Gemisches aus Boden (RefeSol 04-A) und Klärschlammasche. ....	105
Abbildung 91:	Temperaturverlauf während des ersten Jahreszyklus, gemessen in 60 cm Abstand vom Rand. ....	105
Abbildung 92:	Temperaturverlauf über den gesamten Versuchsverlauf mit drei Jahreszyklen, gemessen in 20, 40 und 60 cm Abstand vom Rand (Klärschlammasche). ....	106
Abbildung 93:	Gesamttitangehalt in den getrockneten Boden-Klärschlammgemischen. ....	108
Abbildung 94:	Gesamttitankonzentration in Sickerwasserproben der Klärschlamm-Boden-Reaktoren. ....	108
Abbildung 95:	Medianwerte der mittels spICP-MS ermittelten Partikelgrößenverteilungen in Sickerwasserproben der Klärschlamm-Boden-Reaktoren. ....	109
Abbildung 96:	TiO <sub>2</sub> -Partikelkonzentration in Sickerwasserproben aus den Referenz und nTiO <sub>2</sub> -Klärschlamm-Boden-Reaktoren zu drei verschiedenen Probenahmezeitpunkten. ....	110

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Übersicht Zugabemengen nTiO <sub>2</sub> -Suspension GKS.....	58
Tabelle 2:	Übersicht Zugabemengen nTiO <sub>2</sub> -Suspension ZVK Steinhäule .....	63
Tabelle 3:	Klassifikation für das Staubungsverhalten nach dem Verfahren mit rotierender Trommel [DIN15051-2] .....	79
Tabelle 4:	Beispiele für das Staubungsverhalten verschiedener Proben nach dem Prüfverfahren mit rotierender Trommel nach [PEN10] und [SCH07] .....	80
Tabelle 5:	Anteil von Fein- und Grobschlacke bei Referenz und TiO <sub>2</sub> -Behandlung .....	92
Tabelle 6:	Versuchsablauf zum Verhalten von Restmüllschlacke in Deponiekörpern.....	96
Tabelle 7:	Physikalisch-chemische Parameter des für die Untersuchungen zur bodenbezogenen Verwertung ausgewählten Bodens. ....	102
Tabelle 8:	Mikrobielle Biomasse in den Reaktoransätzen mit Boden-Asche-Gemisch. ....	106
Tabelle 9:	Versuchsablauf zum Verhalten von Klärschlammasche bei der bodenbezogenen Verwertung.....	107

## Abkürzungsverzeichnis

<b>AbfklärV</b>	Klärschlammverordnung
<b>AP</b>	Arbeitspaket
<b>BioAbfV</b>	Bioabfallverordnung
<b>BMBF</b>	Bundesministerium für Bildung und Forschung
<b>DepV</b>	Deponieverordnung
<b>DüMV</b>	Düngemittelverordnung
<b>ENM</b>	technisches Nanomaterialien (engl. engineered nanoamterial)
<b>Fraunhofer IME</b>	Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie IME
<b>Fraunhofer UMSICHT</b>	Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik
<b>GAH</b>	Gesellschaft für Abfallwirtschaft Hochsauerland mbH
<b>GKS</b>	Gemeinschaftskraftwerk Schweinfurt GmbH
<b>HMV</b>	Hausmüllverbrennung
<b>KIT</b>	Karlsruher Instituts für Technologie
<b>MAV</b>	Mineralstoff-Aufbereitung und -Verwertung
<b>MSWI</b>	Municipal solid waste incineration
<b>MVA</b>	Müllverbrennungsanlage
<b>nBaSO<sub>4</sub></b>	Nanoskaliges Bariumsulfat
<b>nCeO<sub>2</sub></b>	Nanoskaliges Cerdioxid
<b>nTiO<sub>2</sub></b>	Nanoskaliges Titandioxid
<b>TS</b>	Trockensubstanz
<b>UBA</b>	Umweltbundesamt
<b>ZRD</b>	Zentrale Reststoffdeponie Sauerland
<b>ZVK</b>	Zweckverband Klärwerk

## Zusammenfassung

Zum Verhalten nanomaterialhaltiger Abfälle in großtechnischen Verbrennungsanlagen liegen erste wissenschaftliche Studien vor. So deuten die Ergebnisse der Untersuchungen, die im Rahmen eines von Fraunhofer UMSICHT durchgeführten UFOPLAN-Vorhabens »Untersuchung möglicher Umweltauswirkungen bei der Entsorgung nanomaterialhaltiger Abfälle in Abfallbehandlungsanlagen« darauf hin, dass in modernen Abfallverbrennungsanlagen abgasseitig nicht mit erhöhten Emissionskonzentrationen an nanoskaligem Titandioxid ( $n\text{TiO}_2$ ) zu rechnen ist. Vielmehr verbleibt der Großteil des verwendeten Nanomaterials in den festen Verbrennungsrückständen. Ein geringer Teil wurde in den Rauchgasreinigungsprodukten wiedergefunden. Die Ergebnisse aus den Versuchen in der Müllverbrennungsanlage (MVA) stimmen im Wesentlichen mit denen in der ebenfalls untersuchten Klärschlammverbrennungsanlage überein [BÖR16]. Bei Versuchen des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) mit nanoskaligem Cerdioxid ( $n\text{CeO}_2$ ) an einer Pilotanlage für spezielle Abfälle (Drehrohr-ofen) ergaben sich ähnliche Befunde [LAN16]. Erste Ergebnisse aus Verbrennungsversuchen mit nanoskaligem Bariumsulfat ( $n\text{BaSO}_4$ ) in einer Müllverbrennungsanlage im Rahmen des Verbundvorhabens »NanoEmission« zeigen ebenfalls diese Tendenz [BAR16]. Die Ergebnisse decken sich auch mit den Aussagen von Walser et al. [WAL12], die Messungen mit nanoskaligem Cerdioxid ( $n\text{CeO}_2$ ) in einer Müllverbrennungsanlage in der Schweiz durchgeführt haben. Die Ergebnisse der Forschergruppe um Walser indizieren, dass die oberflächlich aufgetragenen Nanopartikel nicht dauerhaft in die entstehenden Verbrennungsrückstände eingebunden sind. Dementsprechend verlagert sich der Fokus der Untersuchungen hin zu nachgelagerten Schritten in der Verwertung bzw. Entsorgung der nanomaterialhaltigen mineralischen Rückstände aus der Verbrennung.

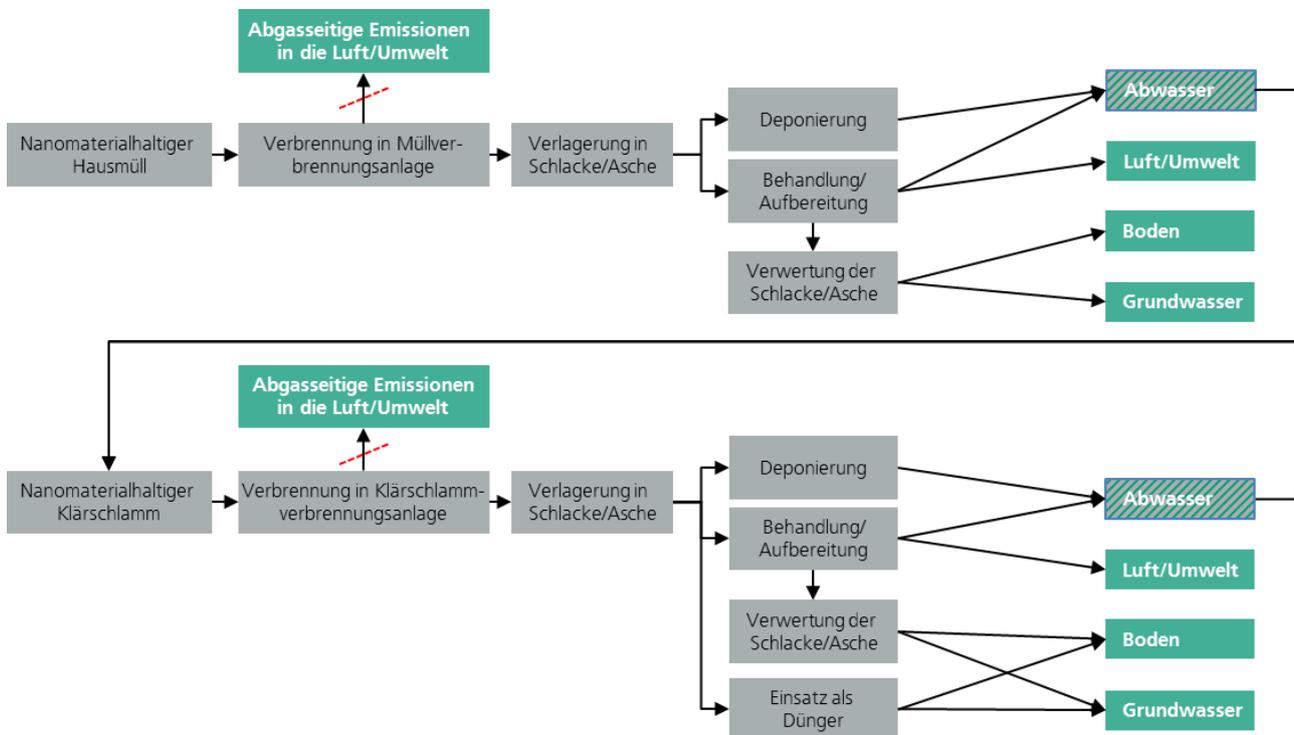
Es bleibt insofern eine Vielzahl an Fragen, die in diesem Zusammenhang noch zu klären sind. In welcher Form liegen Nanomaterialien in den mineralischen Rückständen vor? Wie ist deren Verhalten in Bezug auf mögliche Anwendungen wie Deponiebau, Straßenbau oder gar in der bodenbezogenen Nutzung? Können bei der Aufbereitung oder Anwendung nanoskalige Materialien freigesetzt werden?

Diese bislang ungeklärten Fragen bedürfen auf Grund der steigenden Expositionswahrscheinlichkeit einer systematischen Untersuchung. Mögliche Gefahren müssen frühzeitig erkannt werden, um gegebenenfalls entsprechende Gegenmaßnahmen einleiten zu können.

In Abbildung 1 sind mögliche Emissionspfade für aus der Hausmüll- bzw. Klärschlammverbrennung stammende Nanopartikel dargestellt. Es werden die wesentlichen Pfade für einen Eintrag in die Umwelt skizziert. Rauchgasreinigungsprodukte werden in Deutschland zumeist als Bergversatz verwertet bzw. in Untertagedeponien entsorgt. In beiden Fällen wird das Risiko einer Freisetzung wesentlich geringer eingestuft als bei einer Verwertung bzw. Entsorgung der nanomaterialhaltigen mineralischen Rückstände aus der Verbrennung. Bei der Deponierung nanomaterialhaltiger Schlacken und Aschen können Nanopartikel unter Umständen mit dem Sickerwasser ins Abwasser und damit zur Abwasserbehandlungsanlage gelangen. Die Partikel werden in der Abwasserbehandlung zwar nicht unmittelbar freigesetzt, vielmehr verlagern sie sich auf andere Umweltkompartimente. Deshalb bedarf es einer detaillierten Untersuchung der Vorgänge in Deponien sowie bei der bodenbezogenen Anwendung, die zu einer potentiellen Freisetzung der Nanopartikel führen können, um folglich eine mögliche Verteilung sowie anfallende Mengen besser schätzen zu können. Bei der Behandlung bzw. Aufbereitung nanomaterialhaltiger Aschen und Schlacken besteht das Risiko der Freisetzung von Nanopartikel zum einen über die Abluft und zum anderen über anfallende Abwässer während der Schlackebehandlung. Bei der anschließenden Verwertung der Schlacken und Aschen z. B. im Straßenbau muss ein besonderes Augenmerk auf die Schutzgüter Boden und Grundwasser gelegt werden. Im Sinne des vorsorgenden Boden- und Grundwasserschutzes muss eine Beeinträchtigung der beiden Schutzgüter ausgeschlossen werden. Gleiches gilt bei dem Einsatz von Klärschlammmasche als Dünger. Durch eingehende Betrachtung der festen Rückstände aus der Verbrennung sowie deren Emissionsverhalten in Luft und Wasser können grundlegende Erkenntnisse zur Exposition von Nanopartikeln aus Schlacken und Aschen aus

Abfallverbrennungs- sowie Klärschlammverbrennungsanlagen bei der weiteren Aufbereitung und Entsorgung gewonnen werden.

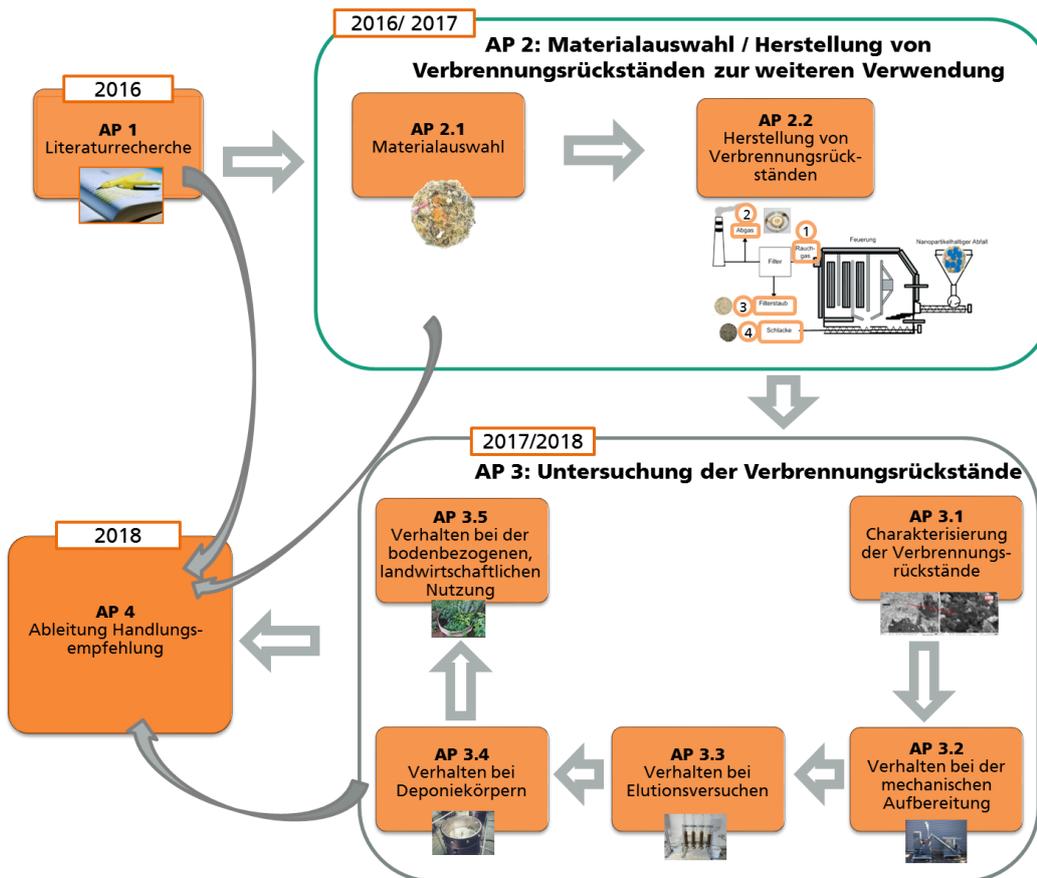
Abbildung 1: Mögliche Emissionspfade von Nanopartikeln nach der thermischen Behandlung



Mögliche Emissionspfade für aus der Hausmüll- bzw. Klärschlammverbrennung stammende Nanopartikel nach der thermischen Behandlung

In Abbildung 2 ist die Vorgehensweise innerhalb des Projekts dargestellt. Auf Basis einer Literaturrecherche wird in AP 1 der aktuelle Kenntnisstand zum Verbleib technischer Nanomaterialien (ENM) in festen Verbrennungsrückständen untersucht und dokumentiert. In AP 2.1 wird einerseits die Auswahl der Tracersubstanz, andererseits die Auswahl bzw. Zusammensetzung der Modellbrennstoffe getroffen. Im Nachgang zur Expertenrunde vom 14.03.2017 wurde die Konzeption des Vorhabens angepasst. Auf Anraten verschiedener Stakeholder und Experten wurde die Herstellung der Schlacken in Technikumsanlagen hin zu großtechnischen Anlagen verlagert, um praxisnähere Ergebnisse zu erhalten. Für die Durchführung der Versuche stellten die Müllverbrennungsanlage Gemeinschaftskraftwerk Schweinfurt (GKS), die Klärschlammverbrennungsanlage Zweckverband Klärwerk (ZVK) Steinhäule sowie der Schlackeaufbereiter Mineralstoff-Aufbereitung und -Verwertung (MAV) Kelheim ihre Anlagen zur Verfügung (AP 2.2). Die bei der Verbrennung anfallenden Rückstände wurden in AP 3.1 beprobt und mittels verschiedener Analyseverfahren charakterisiert. Verbrennungsrückstände wurden in Arbeitspaket 3.2 in Abhängigkeit von ihrer weiteren Verwendung in verschiedenen Schritten weiterverarbeitet und dabei mechanisch beansprucht. Es wurde untersucht, ob es zu einer Freisetzung von nanoskaligen Partikeln kommt und inwieweit sich Nanopartikel aus Verbrennungsrückständen lösen können. Anschließend wurde das Verhalten des Tracermaterials bei Elutionsversuchen (AP 3.3), bei Deponiekörpern (AP 3.4) und bei der bodenbezogenen Nutzung (AP 3.5) untersucht. Durch Auswertung und Diskussion der durchgeführten Versuche in Arbeitspaket 4 konnten Erkenntnisse über das Verhalten des ausgewählten Nanomaterials in mineralischen Verbrennungsrückständen gewonnen werden. Dabei wurde insbesondere der Fokus auf eine mögliche Exposition entlang des weiteren Verwertungspfad der Verbrennungsrückstände gelegt, um mögliche Gefährdungspotenziale zu identifizieren.

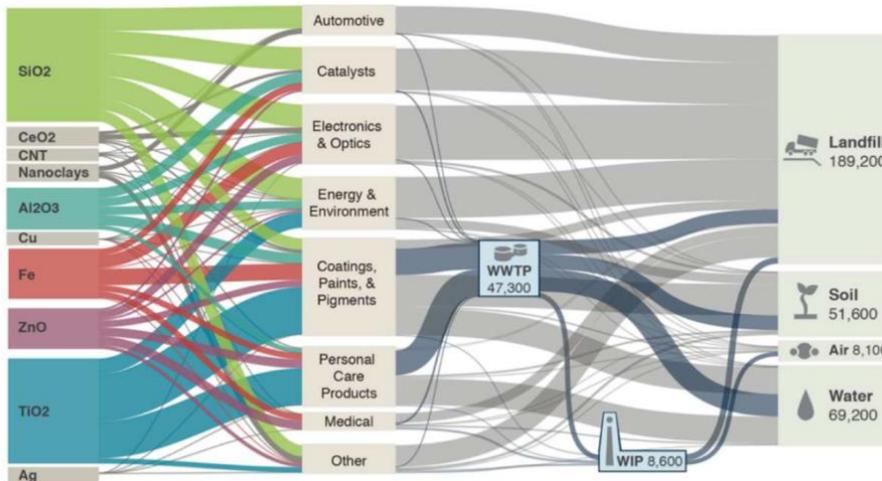
Abbildung 2: Übersicht der Vorgehensweise im Projekt



Darstellung der Arbeitspakete im Forschungsvorhaben „Untersuchungen zur möglichen Freisetzung von Nanopartikeln bei der Ablagerung und bodenbezogenen Anwendung von mineralischen Abfällen“

Hinsichtlich einer möglichen Gefährdung sind die Verbreitung und die Einsatzmengen der Nanomaterialien von großer Bedeutung. Die Einsatzstoffe mit der größten Mengenrelevanz sind insbesondere  $\text{SiO}_2$  und  $\text{TiO}_2$  (vgl. Abbildung 3) [BUR16, KEL14].  $\text{SiO}_2$  ist als Tracer jedoch ungeeignet, da hohe Hintergrundkonzentrationen in den Verbrennungsrückständen zu erwarten sind, was eine Detektion sowie belastbare Analytik deutlich erschwert. Aus demselben Grund sind auch Eisen, Zink- und Aluminiumoxide, welche ebenfalls nennenswerte Anteile aufweisen, als Tracer wenig geeignet. Weiterhin sind Carbon-Nano-Tubes und Nanosilber hinsichtlich der verarbeiteten Mengen durchaus relevant, allerdings aus wirtschaftlichen Gesichtspunkten keine Option für das Vorhaben. In anderen Forschungsprojekten [LAN16, WAL12] wurde zudem Cerdioxid im nanoskaligen Maßstab eingesetzt, da sich Cerdioxid ebenfalls sehr gut als Tracer eignet. Vor dem Hintergrund der vorliegenden Erfahrung von Fraunhofer UMSICHT mit nanoskaligem Titandioxid hinsichtlich Einbringung des Materials in eine Feuerung und der relevanten Analytik sowie den Produktionsmengen von nanoskaligem Titandioxid und der Relevanz des Stoffes für beide Entsorgungspfade (Abwasser und Abfall) wurde nanoskaliges Titandioxid als Modellschubstanz gewählt.

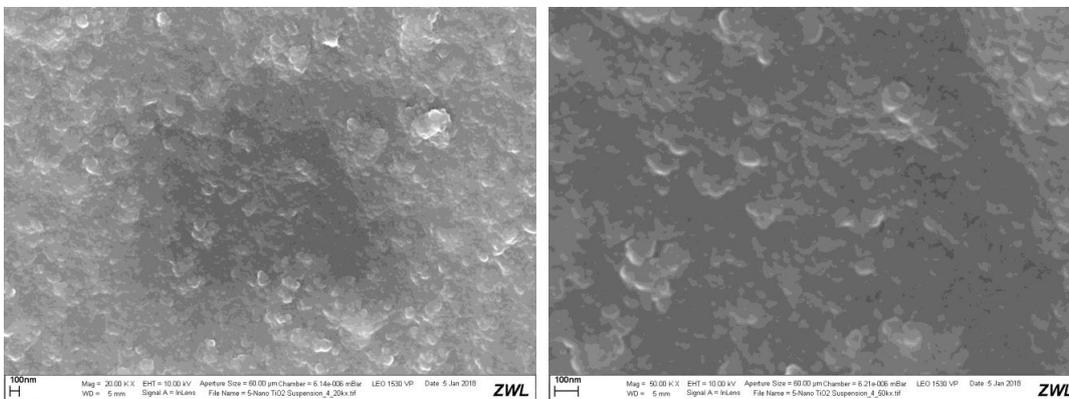
Abbildung 3: Global erwartete Emissionspfade [KEL14]



Global erwartete Emissionspfade sowie deren Verbleib in der Umwelt [KEL14]

Für die Versuche wurde das Produkt Hombikat UV 100 WP der Fa. Huntsman/VENATOR eingesetzt. Bei dem Produkt handelt es sich um eine wässrige Suspension/Dispersion auf Basis von Hombikat UV 100, mit einem Gehalt an  $n\text{TiO}_2$  von ca. 42 Ma.-%. Die mittels XRD bestimmte Kristallitgröße ist  $< 10$  nm. Der Einsatzbereich der Suspension liegt in der Herstellung von Anstrichmitteln, Druckfarben und Kittens, UV-Absorbern sowie Transparentlacken [VEN17] [VEN18]. Abbildung 4 zeigt REM-Aufnahmen der  $n\text{TiO}_2$ -Suspension bei verschiedenen Vergrößerungen.

Abbildung 4: REM-Aufnahmen der  $n\text{TiO}_2$ -Suspension bei verschiedenen Vergrößerungen



REM-Aufnahme der  $n\text{TiO}_2$ -Suspension in 20.000-facher (links) und 50.000-facher (rechts) Vergrößerung

Im GKS fanden die Verbrennungsversuche mit Hausmüll an zwei Versuchstagen statt. Am ersten Versuchstag wurden die Referenzversuche und am zweiten Versuchstag die Versuche mit  $n\text{TiO}_2$ -Zugabe an der Linie 11 des GKS durchgeführt. An beiden Versuchstagen wurde die Rohschlacke im Schlackebunker gesammelt und per LKW zur Schlackeaufbereitung der MAV Kelheim transportiert. Die Rohschlacken vom „Referenz“-Versuchstag und vom „ $n\text{TiO}_2$ “-Versuchstag wurden ca. 3 Wochen bei der MAV Kelheim gelagert. Danach erfolgte die Schlackeaufbereitung. Zunächst wurde die Referenz-Rohschlacke durch die Anlage gefahren. Im Anschluss wurde die Anlage gereinigt und die  $n\text{TiO}_2$ -Rohschlacke durchgesetzt. Die aufbereiteten Schlacken wurden dann zur weiteren Lagerung nach Sulzbach-Rosenberg transportiert. Nach einer Lagerung von 3 Monaten wurde ein Teil der Schlacke an das Fraunhofer IME geliefert und konnte für die anschließenden Versuche genutzt werden.

In Abbildung 5 sind die mittels ICP-OES ermittelten Titankonzentrationen von Stichproben der Rohschlacke am Auswurf des Entschlackers für die beiden Versuchstage dargestellt. Die Gehalte der nTiO<sub>2</sub>-Schlacke liegen im Mittel bei allen Proben um den Faktor ca. 2,7 höher als die der Referenz-Schlacke. Um mögliche Fehlinterpretationen zu vermeiden, ist darauf hinzuweisen, dass die Gehalte der nTiO<sub>2</sub> Schlacken aufgrund verschiedener Faktoren (Probenahme, Vermischung im Schlackebunker) nicht den Gehalten der Rohschlacke im Schlackebunker bzw. der Schlacke, die in die Aufbereitungsanlage der MAV Kelheim ging, entsprechen. Eine detaillierte Beschreibung bzw. Plausibilitätsprüfung folgt ab Seite 65 (vgl. auch Abbildung 48). Eine Beprobung der Schlackehaufwerke bei der MAV Kelheim vor der Aufbereitung erfolgte im Rahmen der Versuche nicht. Für die Sieb- und Staubungsversuche wurden die Stichproben der Rohschlacke herangezogen, da die nTiO<sub>2</sub>-Rohschlacke höhere Werte an Titan aufwies als die aufbereitete nTiO<sub>2</sub>-Schlacke. In der Praxis werden Schlacken in der Regel erst nach einer Aufbereitung weiterverwendet oder deponiert. Aus diesem Grund wurden für die Elutions- und Deponiesimulationsversuche die aufbereiteten Schlacken (Fein- und Grobfraktion gemischt, 3 Monate gealtert) eingesetzt. Der Gehalt an Titan in der nTiO<sub>2</sub>-Schlacke gegenüber dem Hintergrundgehalt in der Referenzschlacke ist bei der aufbereiteten Schlacke (Fein- und Grobfraktion gemischt, 3 Monate gealtert) um den Faktor ca. 1,8 erhöht (vgl. Abbildung 6).

Abbildung 5: Titankonzentrationen der Stichproben der HMV-Rohschlacken

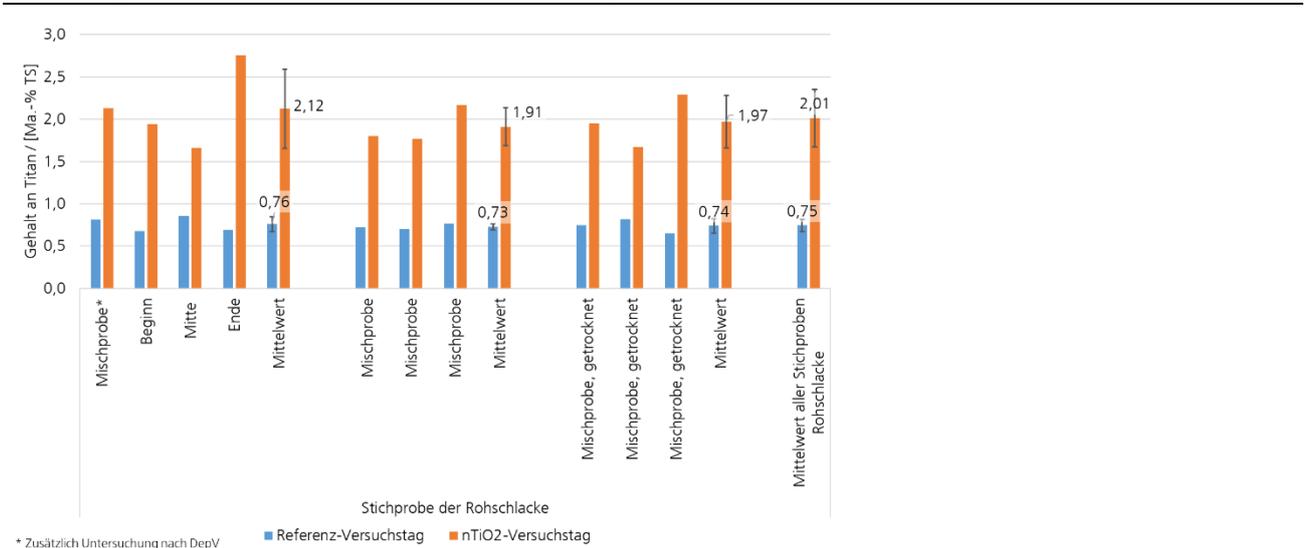
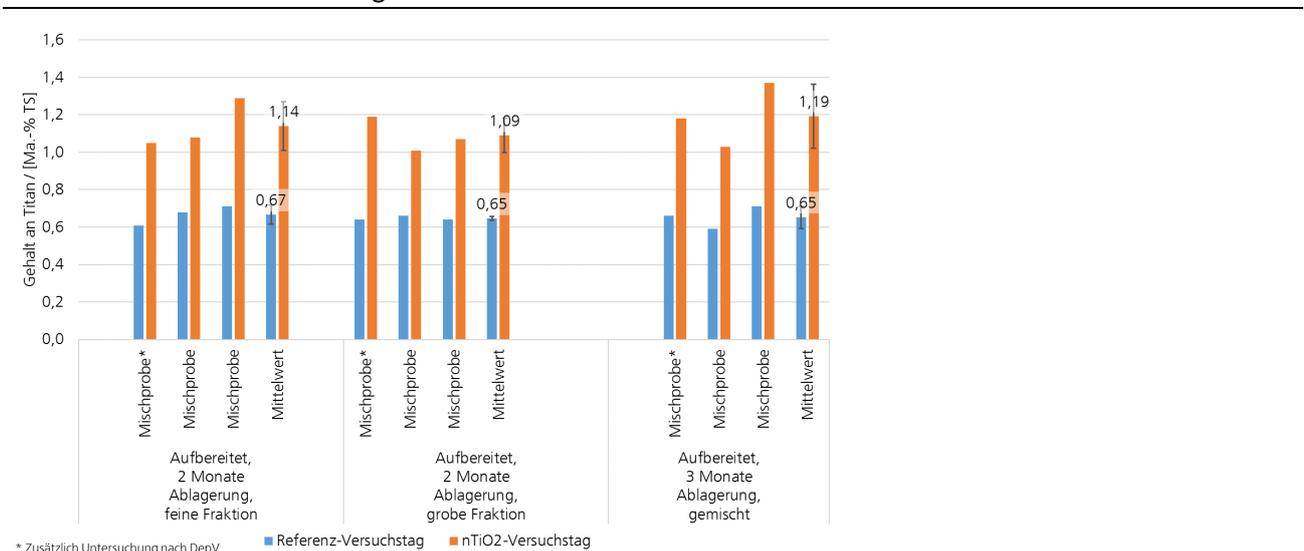
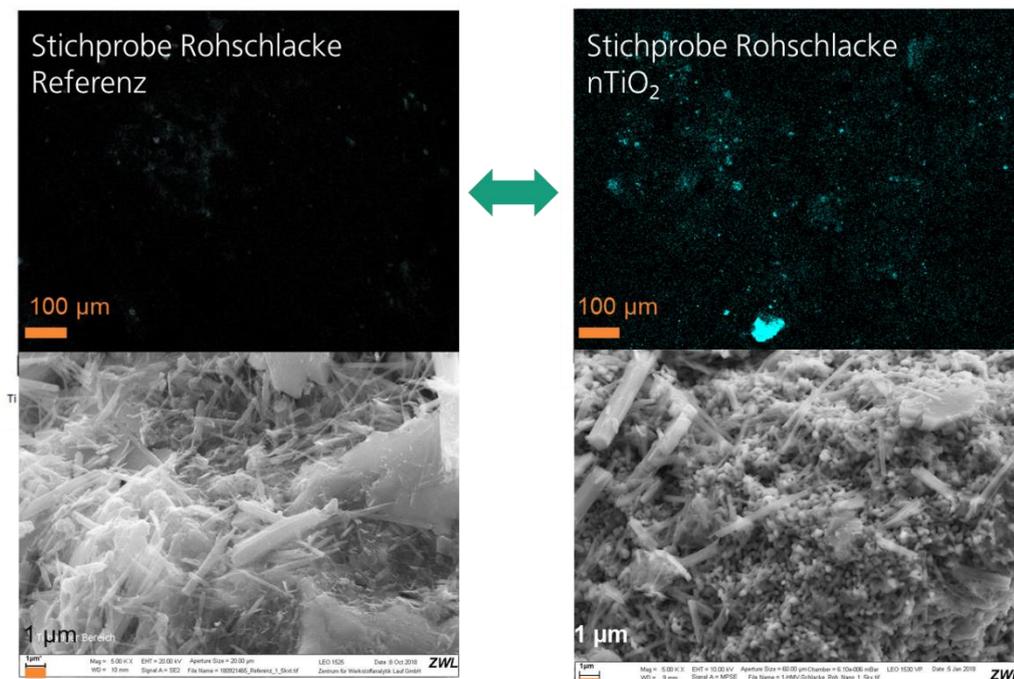


Abbildung 6: Titankonzentrationen der aufbereiteten HMV-Schlacken zu verschiedenen Zeitpunkten der Alterung



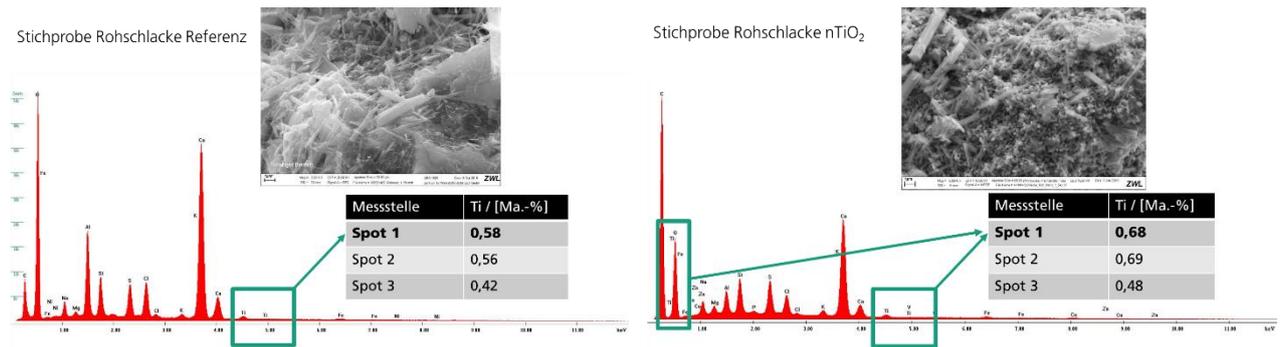
Im Rahmen der Versuche wurde nanoskaliges Material eingesetzt. Die vorliegenden Analysen zum Gehalt an Titan in den Schlacken vom  $n\text{TiO}_2$ -Versuchstag lassen jedoch keine Aussagen hinsichtlich der Nanoskaligkeit des Titans/Titandioxids zu. Erste qualitative Einschätzungen lassen sich anhand der REM-EDX-Aufnahmen vornehmen. In Abbildung 7 sind REM-EDX-Aufnahmen der Rohschlacke aus den Versuchen mit (rechts) und ohne (links)  $n\text{TiO}_2$ -Zugabe dargestellt. Im oberen Teil der Abbildung sind EDX-Mapping-Aufnahmen zu sehen, bei der titanhaltige Partikel hellblau eingefärbt sind. Bei der Rohschlacke vom  $n\text{TiO}_2$ -Versuchstag ist eine feine Verteilung erkennbar. Darüber hinaus können auch größere Strukturen identifiziert werden. Im ersten optischen Vergleich sind auf der Rohschlacke vom  $n\text{TiO}_2$ -Versuchstag deutlich mehr Titanpartikel erkennbar. Diese Tendenz bestätigt sich auch bei Betrachtung der Konzentrationen an Titan, die mittels REM-EDX ermittelt wurden. Am Referenz-Versuchstag beträgt die mittlere Titankonzentration der untersuchten Probe 0,52 Ma.-% und am  $n\text{TiO}_2$ -Versuchstag 0,62 Ma.-% (vgl. Abbildung 8). Die mittels REM-EDX ermittelten Konzentrationen unterscheiden sich verfahrensbedingt von denen der ICP-OES-Messungen. Mittels REM-EDX werden vor allem die Elementgehalte an der Oberfläche detektiert, wohingegen bei einer ICP-OES-Messung eine Laborprobe aufgeschlossen und anschließend deren Elementgehalt analysiert wird.

Abbildung 7: Gegenüberstellung der REM-EDX-Aufnahmen der Rohschlacke vom Referenz-Versuchstag und vom  $n\text{TiO}_2$ -Versuchstag



Gegenüberstellung der REM-EDX-Aufnahmen der Rohschlacke vom Referenz-Versuchstag (links) und vom  $n\text{TiO}_2$ -Versuchstag (rechts): „klassische“ REM-Aufnahme (unten), EDX-Mapping-Aufnahme bei der die titanhaltigen Partikel hellblau eingefärbt sind (oben).

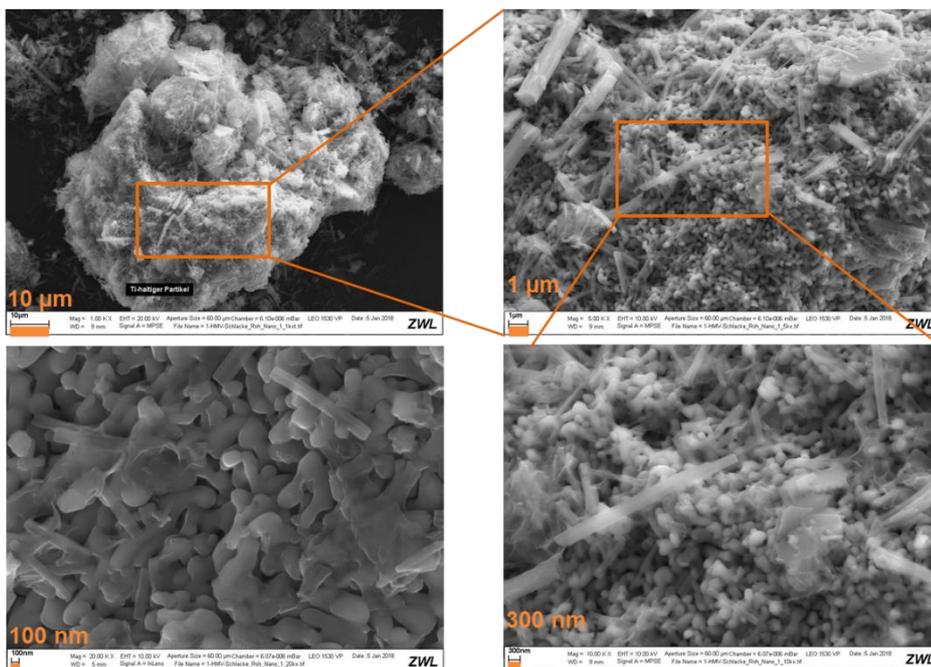
Abbildung 8: Vergleich der mittels REM-EDX ermittelten Titankonzentrationen



Vergleich der mittels REM-EDX ermittelten Titankonzentrationen an verschiedenen Stellen in der Probe für den Referenz-Versuchstag und den nTiO<sub>2</sub>-Versuchstag

Abbildung 9 zeigt REM-Aufnahmen der Rohschlacke vom nTiO<sub>2</sub>-Versuchstag in verschiedenen Vergrößerungen. Bei 20.000-facher Vergrößerung des titanhaltigen Partikels sind versinterte Strukturen in nm-Bereich erkennbar.

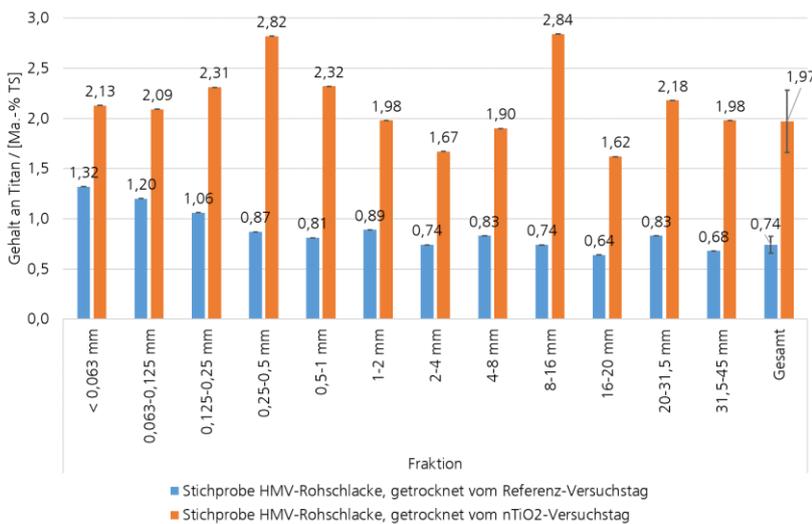
Abbildung 9: REM-Aufnahmen der Rohschlacke vom nTiO<sub>2</sub>-Versuchstag



REM-Aufnahmen der Rohschlacke vom nTiO<sub>2</sub>-Versuchstag in verschiedenen Vergrößerungen

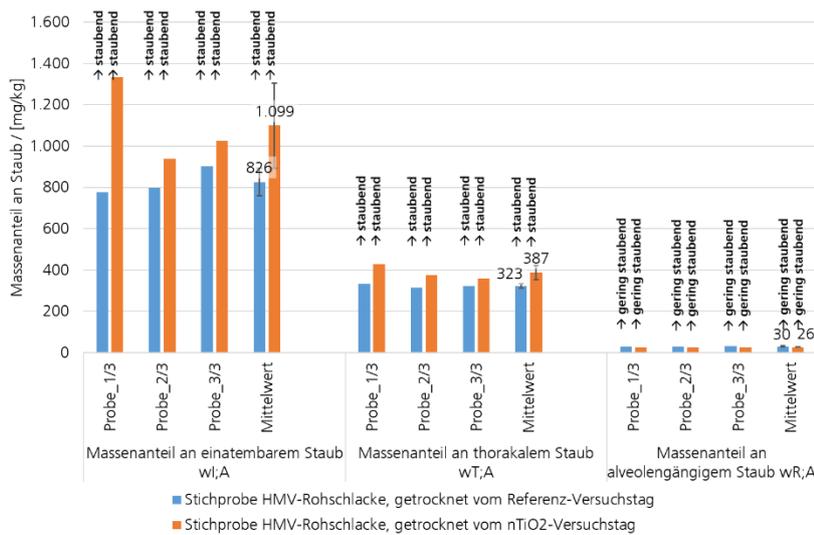
Neben einer Charakterisierung der Verbrennungsrückstände wurde auch das Verhalten bei der mechanischen Aufbereitung untersucht. Dies umfasste Sieb- und Staubungsversuche. Der Abbildung 10 können die Titangehalte der Siebschnitte der HMV-Schlacken entnommen werden. Das zugegebene Titan wurde in allen Fraktionen mit schwankender Konzentration, aber dennoch erhöht (Faktor ca. 2,5-3,8) gegenüber dem Hintergrundgehalt gemessen. Es sind keine Tendenzen besonders mit Titan angereicherter Fraktionen beim nTiO<sub>2</sub>-Versuchstag erkennbar. Die über alle Fraktionen verteilten Titangehalte indizieren eine gleichmäßige Verteilung der Suspension im Müllaufgabetrichter bzw. auf dem Rost.

Abbildung 10: Titangehalte der Siebschnitte der getrockneten HMV-Schlacken



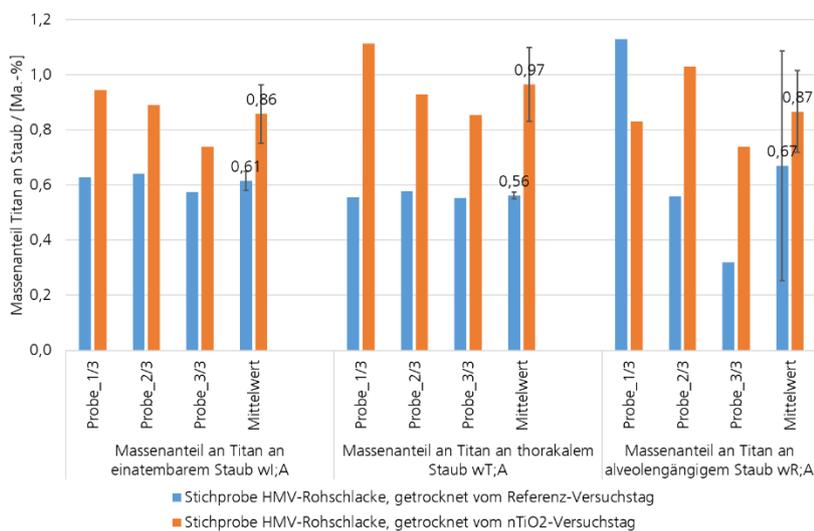
Das Prüfverfahren mit rotierender Trommel (DIN EN 15051-2) „ist für allgemeine Handhabungsprozesse von Schüttgütern geeignet, einschließlich all jener Prozesse, bei denen das Schüttgut herabfällt oder herabfallen kann“ [DIN15051-2, S. 5]. Das Verfahren mit rotierender Trommel bildet einen Prozess ab, bei dem das dasselbe Schüttgut wiederholt herabfällt. Die DIN EN 15051-2 gilt nicht für die Bewertung der Handhabungsverfahren von Schüttgütern. Durch die Klassifikation von Schüttgütern hinsichtlich ihres Staubungsverhaltens werden vielmehr „Fachleute für Arbeitshygiene und Verfahrenstechniker bei der Bewertung und Überprüfung der durch Schwebstaub verursachten Gesundheitsrisiken unterstützt“ [DIN15051-2, S. 11]. Der Schwebstaub wird hierbei in einatembarem, thorakalem und alveolengängigem Staub unterteilt. Für jede Fraktion des Schwebstaubs erfolgt eine Klassifikation in „staubarm“, „gering staubend“, „staubend“ und „stark staubend“, entsprechend dem Staubungsverhaltens des Schüttguts. In Abbildung 11 ist das Staubungsverhalten der Stichproben der getrockneten HMV-Rohschlacken dargestellt. Die Untersuchung der getrockneten Staubproben entspricht einem Worst-Case Szenario, da in der Praxis die Schlacken deutlich feuchter sind. Die Schlacken von beiden Versuchstagen (Referenz/nTiO<sub>2</sub>) führen jeweils beim einatembaren, beim thorakalen und beim alveolengängigen Staub zur Einstufung in gleiche Staubklassen. Dies indiziert, dass vergleichbare Proben der Schlacken vom Referenz- und vom nTiO<sub>2</sub>-Versuchstag untersucht wurden. Beim einatembaren und beim thorakalen Staub werden die beiden Schlacken als „staubend“ und beim alveolengängigen Staub als „gering staubend“ eingestuft.

Abbildung 11: Staubungsverhalten der getrockneten HMV-Schlacken



In Abbildung 12 sind die Titangehalte im einatembaren, im thorakalen und im alveolengängigen Staub der HMV-Schlacken illustriert. Im Mittel ist in allen drei Fraktionen (Faktor 1,4 bei einatembarem, Faktor 1,7 bei thorakaler und Faktor 1,3 bei alveolengängiger) Titan in höheren Konzentrationen als im Hintergrund messbar, d.h. es ist grundsätzlich eine Verlagerung mit dem Staub möglich. Bei feuchten Proben der HMV-Schlacken war eine Verlagerung des Titans mit thorakalem Staub nachweisbar. Beim einatembaren und beim alveolengängigen Staub der feuchten Proben konnte das Titan nicht mehr nachgewiesen werden.

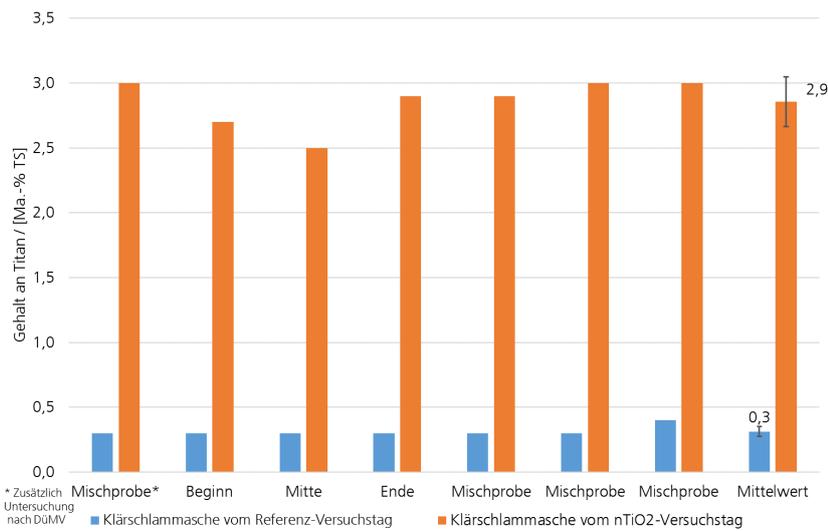
Abbildung 12: Titangehalte im einatembaren, im thorakalen und im alveolengängigen Staub der getrockneten HMV-Schlacken



Die Verbrennungsversuche mit Klärschlamm wurden im ZVK Steinhäule in Neu-Ulm an der Linie 3 durchgeführt. Die Vorgehensweise war analog zu der beim GKS. So wurden am ersten Versuchstag die Referenzversuche und am zweiten Versuchstag die Versuche mit nTiO<sub>2</sub> Zugabe durchgeführt.

Abbildung 13 zeigt die Titankonzentrationen der Klärschammasche an beiden Versuchstagen. Die Hintergrundkonzentration an Titan in der Klärschlammasche beträgt im Mittel 0,3 Ma.-% TS. Durch die Zugabe des nTiO<sub>2</sub> wurde eine durchschnittliche Erhöhung an Titan um den Faktor ca. 9,7 auf 2,9 Ma.-% erreicht. Eine detaillierte Beschreibung bzw. Plausibilitätsprüfung folgt ab Seite 74 (vgl. auch Abbildung 59).

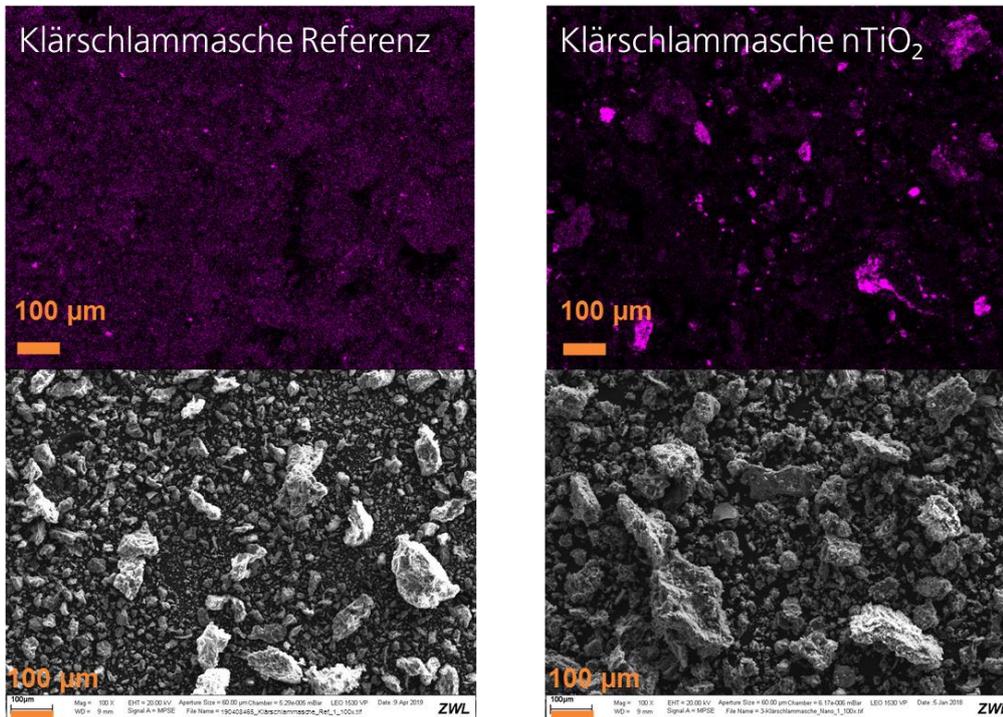
Abbildung 13: Titankonzentrationen der Klärschlammasche



Titankonzentrationen der Klärschlammasche verschiedener Proben an beiden Versuchstagen

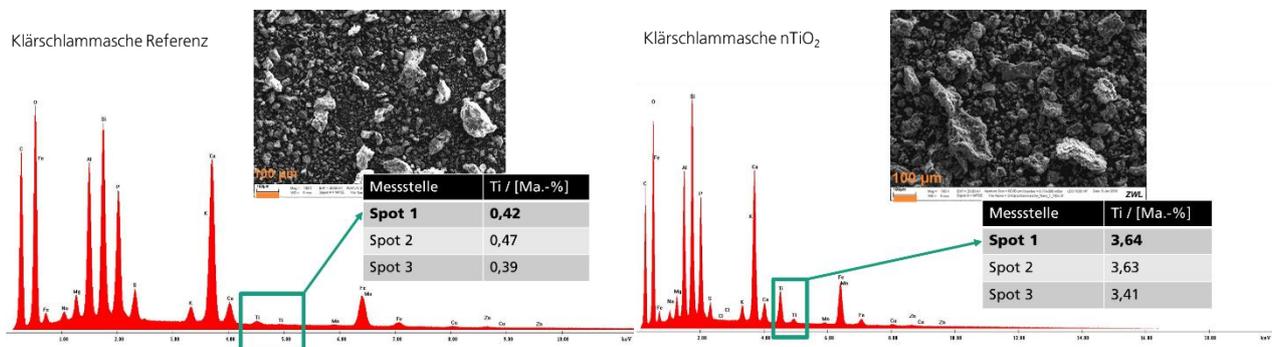
Abbildung 14 zeigt die REM-EDX-Aufnahmen der Klärschlammasche vom nTiO<sub>2</sub>-Versuchstag. In der Mapping-Aufnahme der nTiO<sub>2</sub>-Klärschlammprobe (Abbildung 14, oben rechts) ist das Titan - ähnlich wie bei dem entsprechenden Foto der Schlacken - fein verteilt. Zum Teil sind aber auch größere Strukturen erkennbar. Auf der Klärschlammasche vom nTiO<sub>2</sub>-Versuchstag sind im ersten optischen Vergleich deutlich mehr Titanpartikel erkennbar, als bei der vom Referenz-Versuchstag. Bei Betrachtung der Konzentrationen an Titan, die mittels REM-EDX ermittelt wurden, wird diese Vermutung auch bestätigt. So beträgt die mittlere Titankonzentration der untersuchten Probe am Referenz-Versuchstag 0,43 Ma.-% und am nTiO<sub>2</sub>-Versuchstag 3,56 Ma.-% (vgl. Abbildung 15). Die mittels REM-EDX ermittelten Konzentrationen unterscheiden sich verfahrensbedingt von denen der ICP-OES-Messungen. Mittels REM-EDX werden vor allem die Elementgehalte an der Oberfläche detektiert, wohingegen bei einer ICP-OES-Messung eine Laborprobe aufgeschlossen und anschließend deren Elementgehalt analysiert wird. Im Vergleich zu den Stichproben der HMV-Rohschlacken sind die Abweichungen zwischen REM-EDX und ICP-OES bei den Klärschlammaschen aber deutlich geringer. Bei den Klärschlammaschen handelt es sich um ein sehr feines, homogenes Material. Vermutlich liegen deshalb die mittels REM-EDX ermittelten Gehalte näher bei den mittels ICP-OES ermittelten Werten.

Abbildung 14: REM-EDX-Aufnahmen der Klärschlammasche vom Referenz-Versuchstag und nTiO<sub>2</sub>-Versuchstag



Gegenüberstellung der REM-EDX-Aufnahmen der Klärschlammasche vom Referenz-Versuchstag (links) und vom nTiO<sub>2</sub>-Versuchstag (rechts): „klassische“ REM-Aufnahme (unten), EDX-Mapping-Aufnahme bei der die titanhaltigen Partikel lila eingefärbt sind (oben).

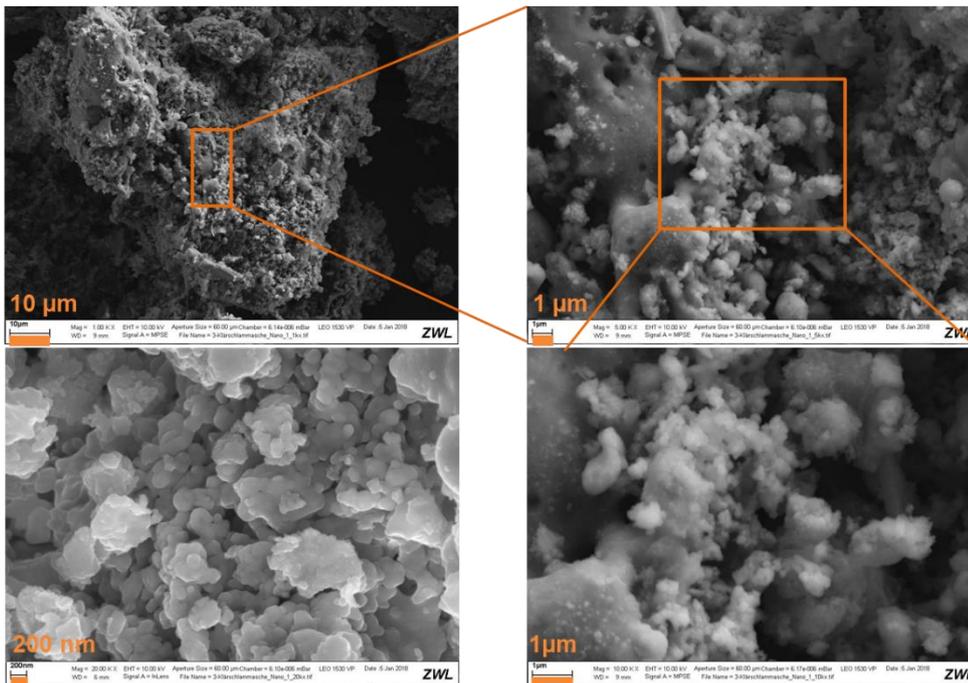
Abbildung 15: Vergleich der mittels REM-EDX ermittelten Titankonzentrationen



Vergleich der mittels REM-EDX ermittelten Titankonzentrationen an verschiedenen Stellen in der Probe für den Referenz-Versuchstag und den nTiO<sub>2</sub>-Versuchstag

In Abbildung 16 sind REM-Aufnahmen der Klärschlammasche vom nTiO<sub>2</sub>-Versuchstag in verschiedenen Vergrößerungen zu sehen. Bei 20.000-facher Vergrößerung des titanhaltigen Partikels sind - ähnlich wie bei den Schlacken - versinterte Strukturen in nm-Bereich erkennbar.

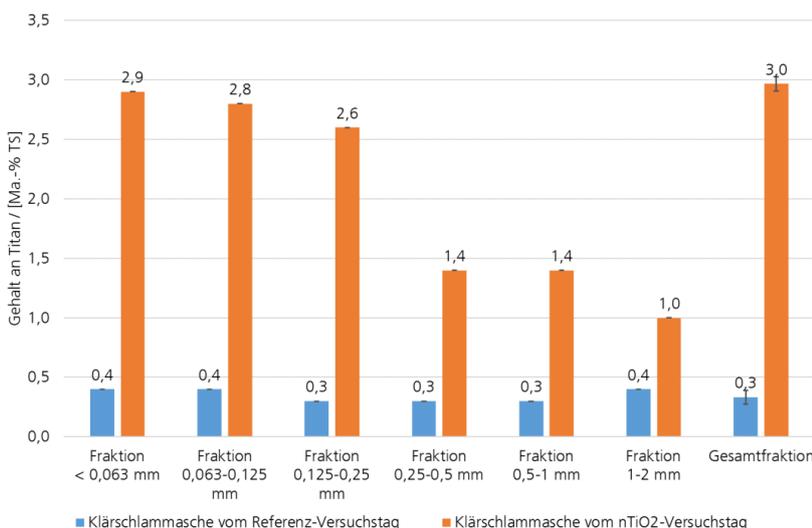
Abbildung 16: REM-Aufnahmen der Klärschlammasche vom nTiO<sub>2</sub>-Versuchstag



REM-Aufnahmen der Klärschlammasche vom nTiO<sub>2</sub>-Versuchstag in verschiedenen Vergrößerungen

Bei der Klärschlammasche handelt es sich gegenüber den Stichproben der HMV-Schlacken um ein deutlich feineres Material. Zur Analyse der Gehalte an Titan wurden die 3 Siebschnitte der entsprechenden Korngrößen je Versuchstag zusammengeführt. Das zugegebene nTiO<sub>2</sub> konnte in allen Fraktionen (Faktor ca. 2,5 - 7,3) gegenüber dem Hintergrundgehalt nachgewiesen werden (vgl. Abbildung 17), wobei tendenziell höhere Konzentrationen in den feinen Fraktionen nachgewiesen werden konnten.

Abbildung 17: Titangehalte der Siebschnitte der Klärschlammaschen



Die Abbildung 18 zeigt das Staubungsverhalten der Klärschlammaschen in den drei Fraktionen. Der höhere Feinanteil in den Klärschlammaschen gegenüber den HMV-Schlacken spiegelt sich auch im Staubungsverhalten wider. So werden sowohl die Klärschlammaschen vom Referenz-Versuchstag als auch vom Versuchstag mit nTiO<sub>2</sub>-Zugabe beim einatembaren, beim thorakalen und beim alveolengängigen Staub als „stark staubend“ eingestuft.

Abbildung 18: Staubungsverhalten der Klärschlammaschen

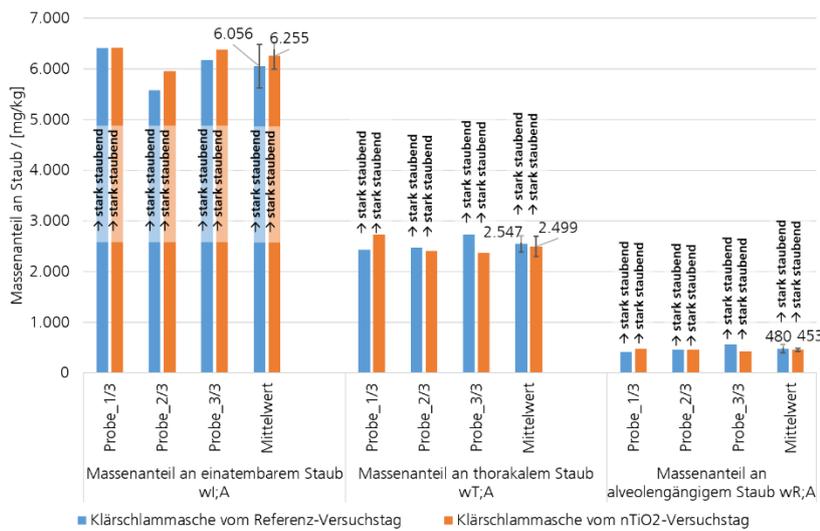
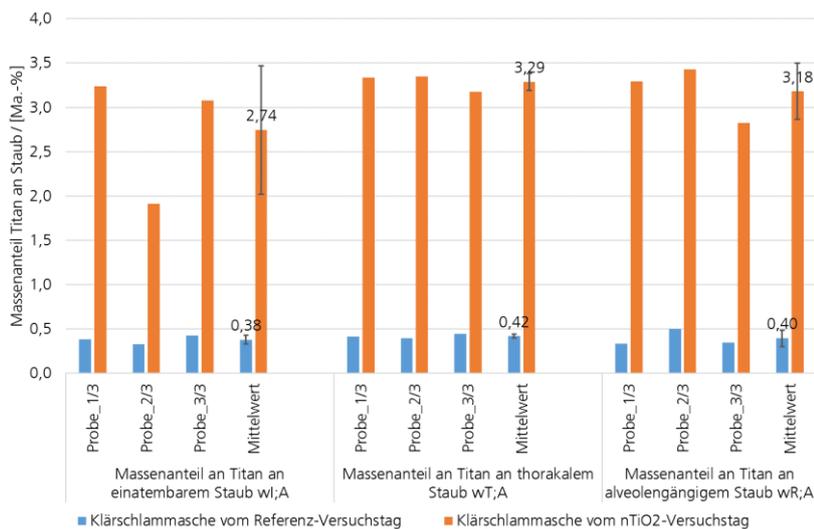


Abbildung 19 gibt die Titangehalte im einatembaren, im thorakalen und im alveolengängigen Staub der Klärschlammaschen wider. Titan ist in allen Fraktionen gegenüber dem Hintergrund deutlich erhöht. Im Mittel ist in allen drei Fraktionen (Faktor 7,2 bei einatembarer, Faktor 7,8 bei thorakaler und Faktor 8,4 bei alveolengängiger) Titan in höheren Konzentrationen als im Hintergrund messbar, d.h. es ist eine Verlagerung mit dem Staub möglich.

Abbildung 19: Titangehalte im einatembaren, im thorakalen und im alveolengängigen Staub der Klärschlammaschen



Zur Untersuchung der potentiellen Freisetzung der Nanopartikel unter Deponiebedingungen (Restmüllschlacken) als auch bei der bodenbezogenen Verwertung (Klärschlammaschen), wurden am IME sowohl Versuche in Simulationsreaktoren als auch Laborversuche (Säulenelutionsversuche) durchgeführt. Für die Elutionsversuche mit den Klärschlammaschen in bodenbezogener Verwertung wurden Proben aus den Reaktoren zu drei unterschiedlichen Probenahmezeitpunkten (AP 3.5) genommen und

nach DIN 19528 in Glassäulen mit 5,5 cm Innendurchmesser eluiert. Zusätzlich erfolgten Elutionsversuche mit der Referenz- und nTiO<sub>2</sub>-Restmüllschlacken (AP 3.4). Das Perkolat wird bei 5 vordefinierten Wasser-/Feststoffverhältnissen (0,3, 1, 2, 4 und 10 L/kg) beprobt. Die im Elutionsversuch erhaltenen Perkolatproben wurden auf ihren TiO<sub>2</sub>-Gesamtgehalt (ICP-OES) und Partikelanzahl (spICP-MS) hin untersucht.

Die Gesamtgehaltsanalytik nach Flusssäureaufschluss zeigt keinen signifikanten Unterschied zwischen den TiO<sub>2</sub>-Gehalten in den Säulenperkolaten, der Referenz und nTiO<sub>2</sub>-behandelten Restmüllschlacken (siehe Abbildung 77). Die Sickerwasserproben aus den Deponiereaktoren mit dem gleichen Material weisen ebenfalls keinen Unterschied im TiO<sub>2</sub>-Gesamtgehalt auf (siehe Abbildung 85). Die TiO<sub>2</sub>-Partikelanzahl in den Säulenperkolaten sowohl von Referenz- als auch nTiO<sub>2</sub>-Restmüllschlacke steigt mit Erhöhung des Wasser-/Feststoff-Verhältnisses während der Säulenelution an. Bis zu einem Wasser-/Feststoff-Verhältnis von 10 L/kg steigt in den Referenz-Säulenperkolaten die Partikelanzahl um den Faktor 158 und im Falle der nTiO<sub>2</sub>-Perkolate um den Faktor 200. Im Gegensatz dazu konnte bei den Gesamttitangehalten kein eindeutiger Unterschied zwischen Referenz- und nTiO<sub>2</sub>-Reaktoren beobachtet werden. Die Partikelzahl im Falle der nTiO<sub>2</sub>-Schlackeperkolaten kann größer als in den Referenz-Schlackeperkolaten sein, wenn vermehrt kleinere Partikel vorhanden sind, die nur einen geringen Einfluss auf die Gesamtmasse mitbringen.

Die TiO<sub>2</sub>-Fracht in den Säuleneluat zu drei verschiedenen Probenahmezeitpunkten aus den Reaktoren wurden zur Untersuchung des Verhaltens bei der bodenbezogenen Nutzung (AP 3.5) analysiert. In den Perkolaten der Klärschlamm-Boden-Proben wurde eine erhöhte TiO<sub>2</sub>-Fracht für das nTiO<sub>2</sub>-behandelte Klärschlamm-Bodengemisch nachgewiesen. Die Einzelpartikelanalysen der Säulenperkolate der Klärschlammaschen (Referenz und nTiO<sub>2</sub>) zeigen, wie in der Gesamtgehaltsbestimmung, einen höheren TiO<sub>2</sub>-Austrag bei den mit nTiO<sub>2</sub> versetzten Klärschlammaschen. Die Partikelanzahl in den Perkolaten steigt in beiden Fällen mit Erhöhung des Wasser-/Feststoff-Verhältnisses an. In den nTiO<sub>2</sub>-Perkolaten liegt die Partikelanzahl bei einem W/F von 10 L/kg bei der ersten Probenahme (17.01.2018) um den Faktor 10 höher als in den Referenz-Perkolaten. Bei den folgenden Probenahmen (17.04. und 21.06.2018) wurden in den nTiO<sub>2</sub>-Perkolaten um den Faktor 4 höhere Partikelanzahlen gemessen (vergleiche Abbildung 80).

Für die Reaktorversuche wurde die in zwei Größenfraktionen am IME angelieferte Restmüllschlacke vor Versuchsstart wieder im Originalverhältnis zusammengemischt. Im Anschluss daran wurde das Material in die Reaktoren eingelagert. Dies erfolgte in Schichten von ca. 30 cm, die jeweils mit ca. 10 t/m<sup>2</sup> verpresst wurden. Auch eine leichte Befeuchtung fand statt. Nachdem im Reaktor eine Füllhöhe von 90 cm erreicht worden war, erfolgte die finale Verpressung. Drei Beregnungslanzen wurden in 20 cm, 40 cm und 60 cm Einbautiefe vom Rand her direkt unter der Schlackenoberfläche eingebaut. Alle 14 Tage wurde eine Beregnung mit synthetischem Regenwasser durchgeführt. Die Beregnung erfolgt mit 36 L. Dies entspricht einem Jahresniederschlag von 500 mm. Das entstehende Sickerwasser wird aufgefangen und für chemische Analytik verwendet.

Als Inkubationstemperatur wurde 20 °C gewählt. Um eine Selbsterhitzung der eingelagerten Schlacke zu ermöglichen, wurde die Temperatursteuerung geändert. Sie erfolgte nun über das Einlagerungsgut und ein Nachführen des Reaktors in Abhängigkeit der Temperatur der eingelagerten Schlacke. Durch diese interne Temperatursteuerung werden beispielsweise bei der Simulation von Kompostierung die Selbsterhitzungsvorgänge durch umfassende mikrobielle Aktivität ermöglicht. Bei den Schlackereaktoren zeigte sich jedoch, dass keine weitere Selbsterhitzung stattfand. Nach Aussage des Beraterkreises zeigt dies an, dass die Vorbehandlung (Abtrennung von Metallen) erfolgreich und umfassend erfolgt war. Aufgrund der ausbleibenden Selbsterhitzung wurde die Temperatursteuerung wieder bis zum Versuchsende auf die externe Vorgabe von 20 °C umgestellt.

Die aufgefangenen Sickerwasserproben wurden sowohl im Hinblick auf den Gesamttitangehalt, als auch nanopartikelspezifisch mittels Einzelpartikel-ICP-MS (spICP-MS) analysiert. Der Gesamttitangehalt wird nach Aufschluss der jeweiligen Proben mit Flußsäure mittels ICP-OES bestimmt. Anhand der Gesamttitangehalte der Sickerwasserproben sowohl von Referenz- als auch nTiO<sub>2</sub>-Schlackenreaktoren konnte, wie bei den Elutionsversuchen, kein eindeutiger Unterschied zwischen Referenz- und nTiO<sub>2</sub>-Reaktoren beobachtet werden. Die TiO<sub>2</sub>-Partikelkonzentrationen in den Sickerwasserproben sowohl von Referenz- als auch nTiO<sub>2</sub>-Schlackenreaktoren weisen ebenfalls keinen eindeutigen Unterschied durch das zugesetzte nTiO<sub>2</sub> zwischen Referenz- und nTiO<sub>2</sub>-Reaktor auf. Das reine nTiO<sub>2</sub>-Material (Hombikat UV 100 WP) hat eine mittels spICP-MS ermittelte Partikelgröße von 110 ± 3,5 nm. Die Partikelgrößen in den Sickerwässern der Referenz- und nTiO<sub>2</sub>-Schlacken schwanken über die Versuchsdauer in einer Größenordnung von 92 bis 147 nm. Es konnte zwischen beiden Sickerwässern kein eindeutiger Trend bezüglich der Partikelgröße festgestellt werden, der durch eine bevorzugte Elution des zugesetzten Materials bedingt sein könnte.

Analog zur Analytik der Sickerwasserproben aus den Schlackenreaktoren wurden auch für die Klärschlamm-Boden-Reaktoren Gesamttitananalysen und Einzelpartikelanalysen (spICP-MS) durchgeführt.

Für die Untersuchungen zur bodenbezogenen Verwertung von Klärschlammasche wurden der Verbrennungsrückstand von AP 2.2 mit einem landwirtschaftlichen Boden aus dem Referenzbodenprogramm (04-A) gemischt. Hierfür wurde ein sandiger Boden mit einem höheren organischen Kohlenstoffgehalt gewählt, um „worst-case“ Bedingungen hinsichtlich des Austrags zu simulieren. Diesem Boden (700 kg Trockenmasse pro Reaktor) wurde die Klärschlammasche in einer Konzentration von 5 % bezogen auf die Bodentrockenmasse zugesetzt. Eine Zugabe von 5 % entspricht unter Berücksichtigung einer angenommenen Pflugschartiefe von 25 cm einer Zugabe von ca. 190 Tonnen pro Hektar. Dieser Wert liegt ca. um den Faktor 10 höher als z. B. die Ausbringungsmengen nach Bioabfallverordnung (BioAbfV). Da einem Sandböden Verbrennungsrückstände nicht als Bodenverbesserer zugesetzt werden, stehen keine Angaben zur realen Einsatzmenge zur Verfügung. Die hohe Einsatzmenge wurde gewählt, um einerseits ein „Worst-Case-Szenario“ abzubilden, andererseits auch um sicher zu gehen, dass eine Detektion der Nanopartikel möglich ist.

Die Inkubation fand bei 20 - 22 °C statt und simulierte damit eine Sommerphase. Durch Temperieren der Reaktorwand wärmte sich das Füllgut nach Einlagerung innerhalb von 3 Tagen auf die eingestellte Temperatur. Drei Jahreszyklen wurden gefahren. Nach jeder Winterperiode wurde der Boden umgegraben, eine Bodenprobe für die Säulenversuche entnommen, sowie der Boden portionsweise (jeweils 10 L) mit einer Gießkanne fein verteilt über einen Zeitraum von 1 - 2 Tagen beregnet bis ca. 5 L Sickerwasser gewonnen wurde. Vor der Beaufschlagung des Bodens sowie nach der 2. und 3. Probenahme wurde die mikrobielle Biomasse in dem Boden-Asche-Gemisch jedes Reaktors bestimmt [DIN14240]. Die Biomasse nimmt über die Zeit ab, was anzeigt, dass die leicht verwertbaren Kohlenstoffquellen abgebaut werden. Boden mit und ohne Asche verhält sich vergleichbar. Die Abnahme der Kohlenstoffquellen war erwünscht, da über den Metabolismus Exoenzyme und Stoffwechselprodukte freigesetzt werden können, die wiederum zu einer potentiellen TiO<sub>2</sub>-Auswaschung beitragen können.

In den Klärschlammaschen der vor der Verbrennung gespikten Materialien wurde ein etwa um den Faktor ca. 9,7 höherer Titangehalt (mg/kg TM) ermittelt. Im Sickerwasser wurde im Verhältnis zum Gesamtgehalt, im mit nTiO<sub>2</sub>-gespikten Klärschlammaschen deutlich mehr titanhaltige Partikel aus dem Reaktor freigesetzt (ca. Faktor 30). Es wurden signifikant stärkere Austräge an partikulärem TiO<sub>2</sub> im Sickerwasser aus den gespikten Klärschlammaschen gegenüber der Referenz gemessen. Die Medianwerte der ermittelten Partikelgrößenverteilungen im Sickerwasser aus den mit nTiO<sub>2</sub>-Klärschlamm-Boden gefüllten Reaktoren im Vergleich zum Referenzklärschlamm-Bodengemisch, zeigen eine geringe Verschiebung der Größenverteilungen hin zu größeren Partikeln. Die Partikelgrößen im Sickerwasser des Referenz-Reaktors liegen im Bereich von 88 bis 95 nm und die Partikel im Sickerwasser

des nTiO<sub>2</sub>-Reaktors liegen in der Größenordnung von 103 bis 113 nm vor. Diese Verschiebung lässt sich durch die Überlagerung der *kleineren* natürlichen titanhaltigen Partikel (88-95 nm) mit dem zugegebenen Hombikat UV100WP (110 - 115 nm) erklären und resultiert in einem mittleren Größenbereich von 103 bis 113 nm.

Im Fall der Restmüllschlacken konnte keine erhöhte Freisetzung des vor der Verbrennung zugegebenen nTiO<sub>2</sub> gegenüber der Kontrolle gemessen werden. In der Simulation der bodenbezogenen Verwertung von Klärschlammaschen wurde dagegen eine deutlich erhöhte Freisetzung von nTiO<sub>2</sub> gegenüber der Kontrolle festgestellt. Der Unterschied zeigte sich noch größer, als aufgrund der TiO<sub>2</sub>-Gesamtgehalte im Boden-Asche-Gemisch zu erwarten war.

Die Elutionsversuche mittels standardisiertem Säulenverfahren nach DIN 19528 spiegeln in beiden Fällen (Restmüllschlacke und Klärschlammasche) die Ergebnisse der Sickerwässer der Simulationsversuche wieder. Es kann zwar keine direkte Ableitung der eluierten Mengen an nTiO<sub>2</sub> getroffen werden, aber eine Aussage zum erhöhten Austrag relativ zur Kontrolle ist möglich. Die Elutionsversuche erscheinen daher geeignet für eine Vorhersage einer erhöhten Freisetzung in einem Standard-Laborexperiment. Eine Verwendung des Standardverfahrens in der Praxis gibt es bereits.

Eine Voraussage der genauen Größenordnung des erhöhten Austrags liefern die Labor Elutionsversuche aber nicht. Selbst wenn das der Fall wäre, würden Triggerwerte benötigt, um die im Elutionsexperiment erzielten Ergebnisse im Rahmen einer Bewertung der Materialien einzuordnen. Davon sind wir aber gegenwärtig weit entfernt und weitere Forschung ist notwendig, um belastbare Aussagen zum Risiko des Austrags von ENM aus Recycling-/Abfallmaterialien zu treffen.

## Summary

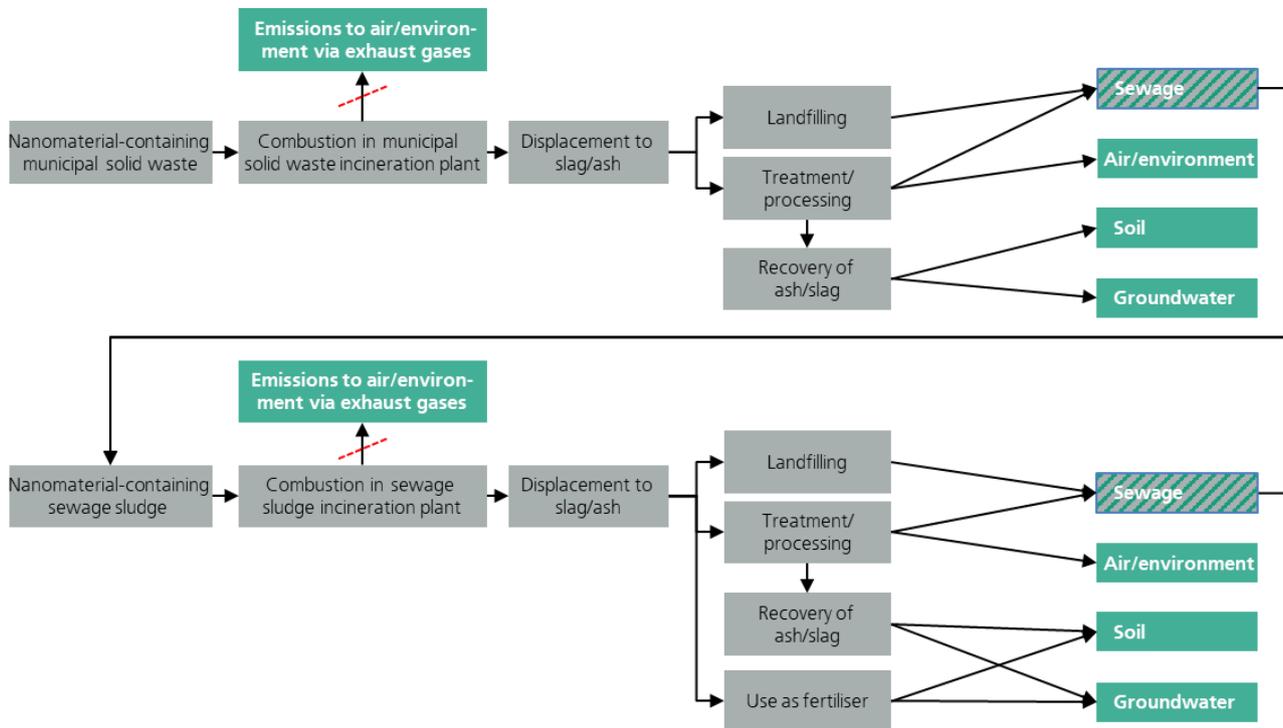
Initial scientific studies are available on the behaviour of nanomaterial-containing waste in large-scale incineration plants. For example, the results of the investigations carried out by Fraunhofer UMSICHT within the framework of the UFOPLAN project "Investigation of possible environmental effects in the disposal of nanomaterial-containing waste in waste treatment plants" indicate that in modern waste incineration plants increased emission concentrations of nanoscale titanium dioxide ( $n\text{TiO}_2$ ) are not to be expected. Rather, most of the deployed nanomaterial remains in the solid combustion residues. A small part was recovered in the flue gas cleaning products. The results of the tests in the municipal solid waste incineration (MSWI) plant are essentially the same as in the sewage sludge incineration plant investigated [BÖR16]. Experiments by the Karlsruhe Institute of Technology (KIT) with nanoscale cerium dioxide ( $n\text{CeO}_2$ ) on a pilot plant for special waste (rotary furnace) revealed similar findings [LAN16]. Initial results from combustion experiments with nanoscale barium sulphate ( $n\text{BaSO}_4$ ) in a waste incineration plant as part of the joint research project »NanoEmission« also show this tendency [BAR16]. The results are also consistent with the statements of Walser et al. [WAL12], who carried out measurements with nanoscale cerium dioxide ( $n\text{CeO}_2$ ) in a waste incineration plant in Switzerland. The results of the research group led by Walser indicate that superficially applied nanoparticles are not permanently involved in the resulting combustion residues. Accordingly, the focus of the investigations shifted to downstream steps in the recovery or disposal of nanomaterial-containing mineral residues from incineration.

So far, there are a multitude of questions that need to be clarified in this context. In which form are nanomaterials present in the mineral residues? What is their behaviour with regard to possible applications such as landfill, road construction or soil-related applications? Can nanoscale materials be released during processing or application?

These hitherto unexplained questions require a systematic investigation due to the increasing probability of exposure. Possible dangers have to be identified at an early stage so that appropriate countermeasures can be taken if necessary.

Figure 1 shows possible emission paths for nanoparticles derived from municipal solid waste or sewage sludge incineration. The essential paths for an entry into the environment are outlined. In Germany, flue gas cleaning products are mostly used as stoppe filling or disposed in underground depots. In both cases, the risk of release is much lower than in the case of recovery or disposal of nanomaterial-containing mineral residues from incineration. When landfilling nanomaterial-containing slags and ashes, nanoparticles may possibly enter the wastewater with the leachate. Although the particles are not released directly during wastewater treatment, they rather shift to other environmental compartments. Therefore, a detailed investigation of the processes in landfills as well as in the soil-related application, which can lead to a potential release of the nanoparticles, is required for a better estimation of accumulating amounts and possible distributions. In the treatment or processing of nanomaterial-containing ashes and slags, there is the risk of a release of nanoparticles on the one hand via the exhaust air and on the other by accruing wastewater during slag treatment. In the subsequent utilization of the slags and ashes, e.g. in road construction, special attention must be paid to soil and groundwater as subjects of protection. In the sense of precautionary soil and groundwater protection, an impairment of the two subjects of protection must be excluded. The same applies to the use of sewage sludge ash as fertilizer. By detailed analysis of solid residues from incineration as well as their emission behaviour in air and water basic insights into the exposition of nanoparticles from slags and ashes from waste and sewage sludge incineration can be provided during further treatment and disposal.

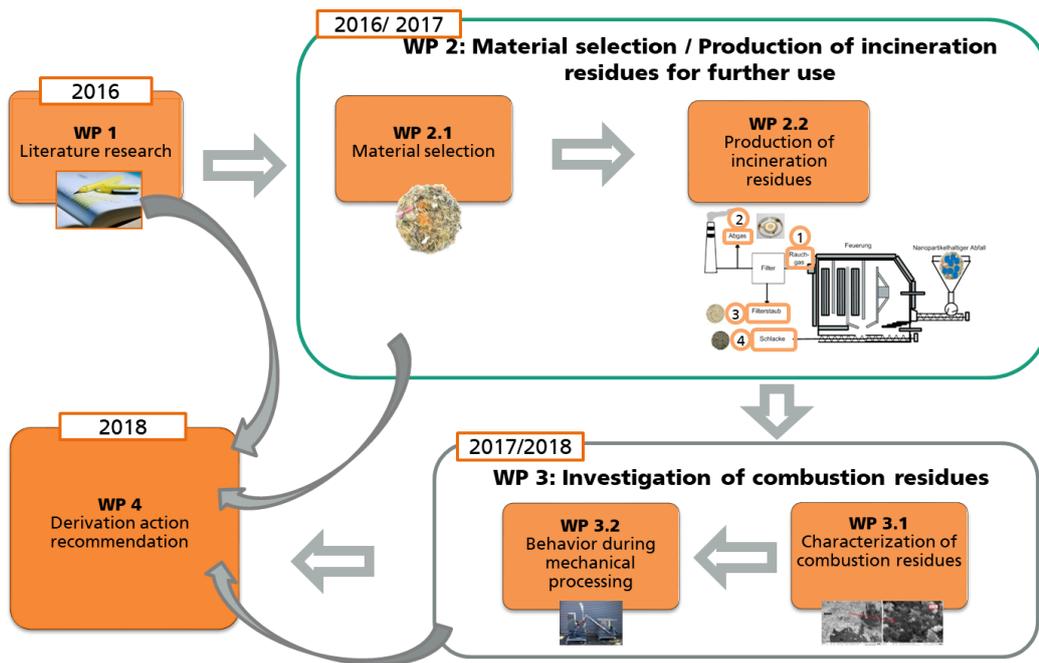
Figure 1: Possible emission pathways of nanoparticles after thermal treatment



Possible emission pathways for nanoparticles resulting from municipal solid waste or sewage sludge incineration after thermal treatment

Figure 2 shows the procedure within the project. On the basis of a literature research, the current state of knowledge on the fate of engineered nanomaterials (ENM) in solid incineration residues will be investigated and documented in WP 1. In WP 2.1, on the one hand the selection of the tracer substance and on the other hand the selection or composition of the model fuels is made. After the meeting of experts on 14.03.2017, the conception of the project was adapted. On the advice of various stakeholders and experts, the production of slags in pilot plant facilities was relocated to large-scale facilities in order to obtain more practical results. For carrying out the experiments the waste incineration plant “Gemeinschaftskraftwerk Schweinfurt (GKS)”, the sewage sludge incineration plant “Zweckverband Klärwerk (ZVK) Steinhäule” as well as the slag preparation plant “Mineralstoff-Aufbereitung and -Verwertung (MAV) Kelheim” made their facilities available (AP 2.2). The residues resulting from the combustion were sampled in WP 3.1 and characterized by various analytical methods. The combustion residues were further processed in work package 3.2 as a function of their further use in various steps and subjected to mechanical stress. It was investigated whether there is a release of nanoscale particles and to what extent nanoparticles can dissolve from combustion residues. Subsequently, the behavior of the tracer material was investigated in leaching experiments (AP 3.3), in landfills (AP 3.4) and in soil-related applications (AP 3.5). By evaluating and discussing the experiments carried out in work package 4, it was possible to gain insights into the behaviour of the selected nanomaterial in mineral combustion residues. In particular, the focus was on possible exposure along the further recovery path of incineration residues in order to identify possible hazard potentials.

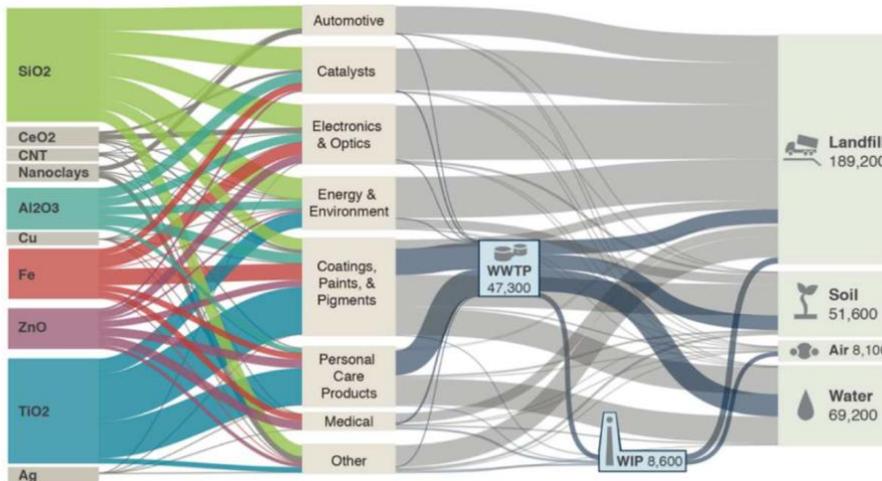
Figure 2: Overview of the procedure in the project



Possible emission pathways for nanoparticles resulting from municipal solid waste or sewage sludge incineration after thermal treatment

With regard to a possible hazard, the distribution and the quantities of nanomaterials are of great importance. The feedstocks with the greatest quantity relevance are in particular  $\text{SiO}_2$  and  $\text{TiO}_2$  (see Figure 3) [BUR16, KEL14]. However,  $\text{SiO}_2$  is unsuitable as a tracer, since high background concentrations are to be expected in the combustion residues, which makes detection and reliable analysis much more difficult. For the same reason, iron, zinc and aluminium oxides, which also have appreciable proportions, are poorly suited as tracers. Furthermore, carbon nanotubes and nanosilver are quite relevant in terms of processed quantities, but from an economic point of view, they are not an option for the project. In other research projects [LAN16, WAL12], cerium dioxide on a nanoscale scale range was used, as cerium dioxide is also very well suited as a tracer. Against the background of Fraunhofer UMSICHT's experience with nanoscale titanium dioxide with regard to introducing the material into a furnace and the relevant analytics as well as the production quantities of nanoscale titanium dioxide and the relevance of the substance for both disposal paths (wastewater and waste), nanoscale titanium dioxide was chosen as model substance.

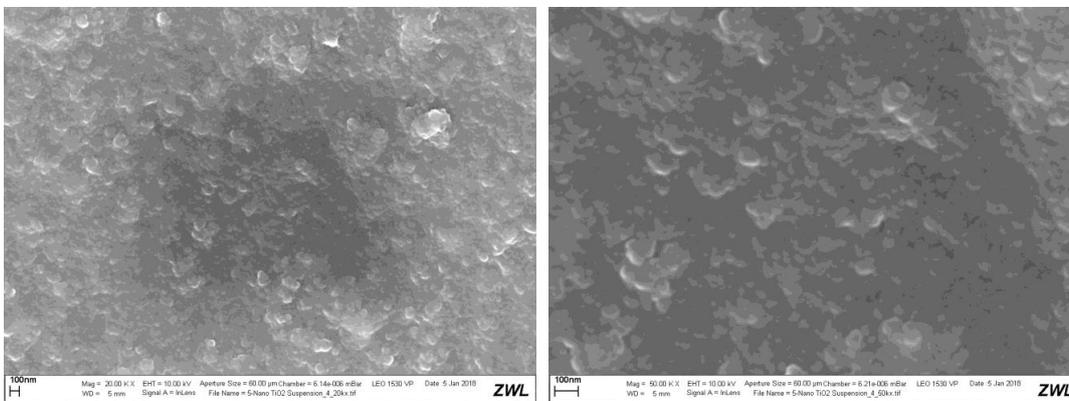
Figure 3: Globally expected emission paths [KEL14]



Globally expected emission pathways and their environmental fate [KEL14]

The product Hombikat UV 100 WP from Huntsman / VENATOR was used for the experiments. The product is an aqueous suspension / dispersion based on Hombikat UV 100, with a content of nTiO<sub>2</sub> of about 42% by mass. The crystallite size determined by XRD is <10 nm. The field of application of the suspension lies in the production of paints, printing inks and putties, UV absorbers and transparent varnishes [VEN17] [VEN18]. Figure 4 shows SEM images of the nTiO<sub>2</sub> suspension at different magnifications.

Figure 4: SEM images of the nTiO<sub>2</sub> suspension at different magnifications



SEM images of the nTiO<sub>2</sub> suspension in 20,000-x (left) and 50,000-x (right) magnification.

During two test days, the combustion experiments with waste were performed at line 11 of the GKS. On the first measurement day the reference experiments were carried out and on the second measurement day the experiments with nTiO<sub>2</sub>-injection were realized. On both test days, the raw slag is collected in the slag pit and transported by truck to the slag treatment plant of the MAV Kelheim. The raw slag of the reference measurement day and the measurement day with nTiO<sub>2</sub>-injection were stored for approximately 3 weeks at MAV Kelheim. Then the slag treatment was carried out. At first the reference raw slag was processed at the treatment plant. Subsequently, the plant was cleaned and the nTiO<sub>2</sub>-containing raw slag was passed through the plant. The treated slag was then transported to Sulzbach-Rosenberg for further storage. After a storage of 3 months, a part of the slag was delivered to the Fraunhofer IME and could be used for the subsequent experiments.

Figure 5 shows the titanium concentrations, determined by ICP-OES, of random samples of the raw slag at the dropping of the slag removal system for the two measurement days. The contents of the nTiO<sub>2</sub> slag are on average higher than the reference slag in all samples by a factor of approximately 2.7. In order to avoid possible misinterpretations, it should be noted that the contents of nTiO<sub>2</sub> slags do not correspond to the contents of the slag in the slag pit or the slag that went to the processing plant of the MAV Kelheim due to various factors (sampling, mixing in the slag pit). A detailed description and plausibility check follows from page 65 (see also Abbildung 48). A sampling of the slag heap at MAV Kelheim prior to treatment was not carried out during the tests. Samples of the raw slag were used for sieving and dustiness experiments, as the nTiO<sub>2</sub> raw slag had higher values of titanium than the treated nTiO<sub>2</sub> slag. In practice, slags are generally reused or landfilled only after treatment. For this reason, the processed slags (fine and coarse fraction mixed, 3 months aged) were used for the leaching and landfilling simulation experiments. The content of titanium in the nTiO<sub>2</sub> slag compared to the background content in the reference slag is increased by a factor of about 1.8 in the treated slag (fine and coarse fraction mixed, 3 months aged) (see Figure 6).

Figure 5: Titanium concentrations of the random samples of MSWI raw slags

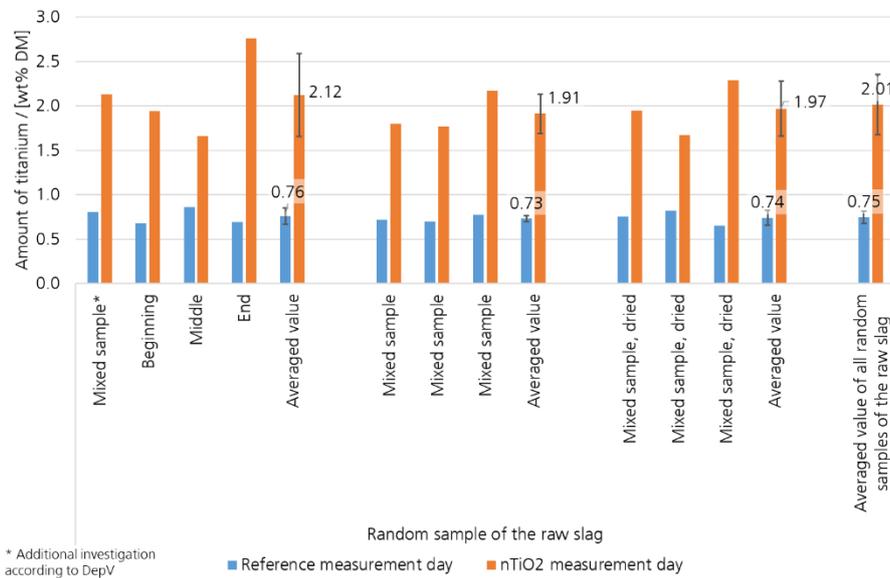
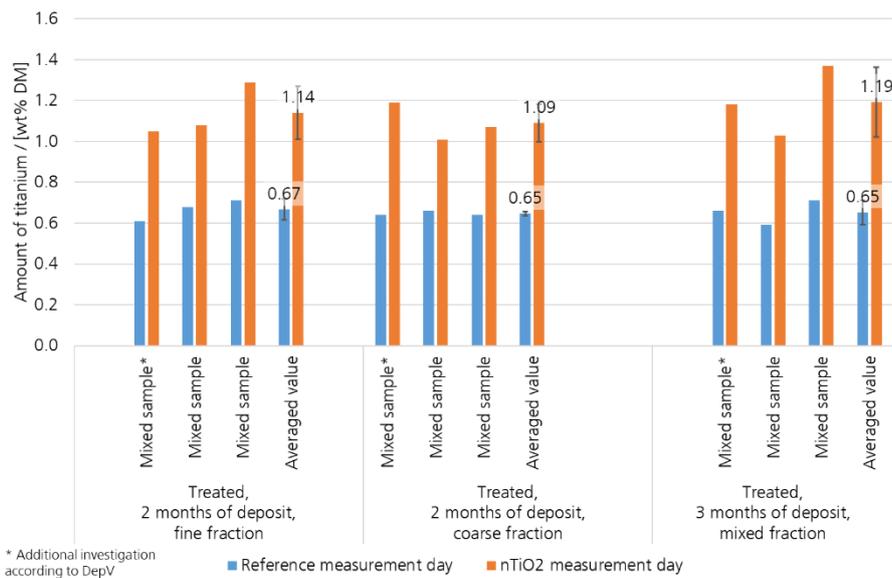
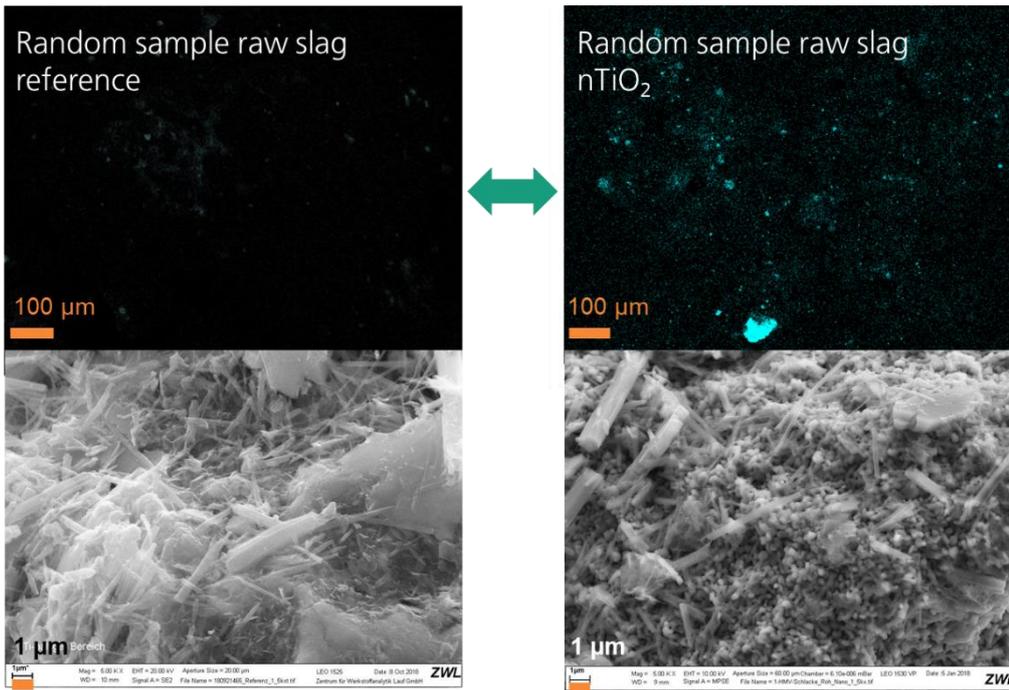


Figure 6: Titanium concentrations of processed MSWI slags at different times of aging



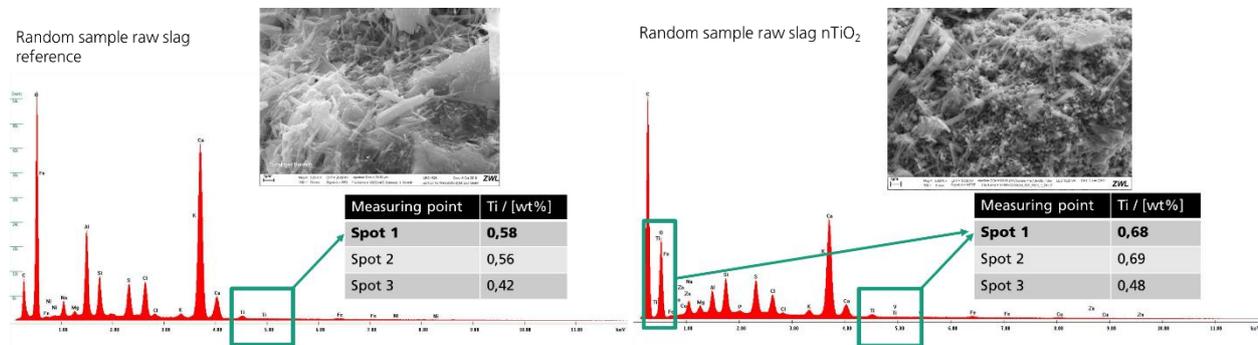
In the experiments a nanoscale material was used. However, the present analysis of the content of titanium in the slags of the nTiO<sub>2</sub> measurement day do not allow any statements regarding the nanoscale of the titanium / titanium dioxide. First qualitative assessments can be made on the basis of the SEM-EDX images. Figure 7 shows SEM-EDX images of the raw slag from the experiments with (right) and without (left) nTiO<sub>2</sub> injection. In the upper part of the figure EDX mapping images are shown, in which titanium-containing particles are colored light blue. The raw slag from the nTiO<sub>2</sub> measurement day shows a fine distribution. In addition, larger structures can be identified. In a first optical comparison, significantly more titanium particles are recognizable on the raw slag from the nTiO<sub>2</sub> measurement day. This tendency is also confirmed when looking at the concentrations of titanium, which were determined by means of SEM-EDX. On the reference day, the mean titanium concentration of the analysed sample is 0.52 wt% and on the nTiO<sub>2</sub> measurement day 0.62 wt% (see Figure 8). The concentrations determined by means of SEM-EDX differ from those of ICP-OES measurements due to the deployed analytical methods. By means of SEM-EDX the element contents especially on the surface are detected, whereas with ICP-OES measurement a laboratory sample is digested and subsequently its elemental content is analysed.

Figure 7: Comparison of the SEM-EDX images of the raw slag from the reference measurement day and from the nTiO<sub>2</sub> measurement day



Comparison of the SEM-EDX images of the raw slag from the reference measurement day (left) and the nTiO<sub>2</sub> measurement day (right): "classic" SEM image (bottom), EDX mapping image in which the titanium-containing particles are coloured in light blue (top).

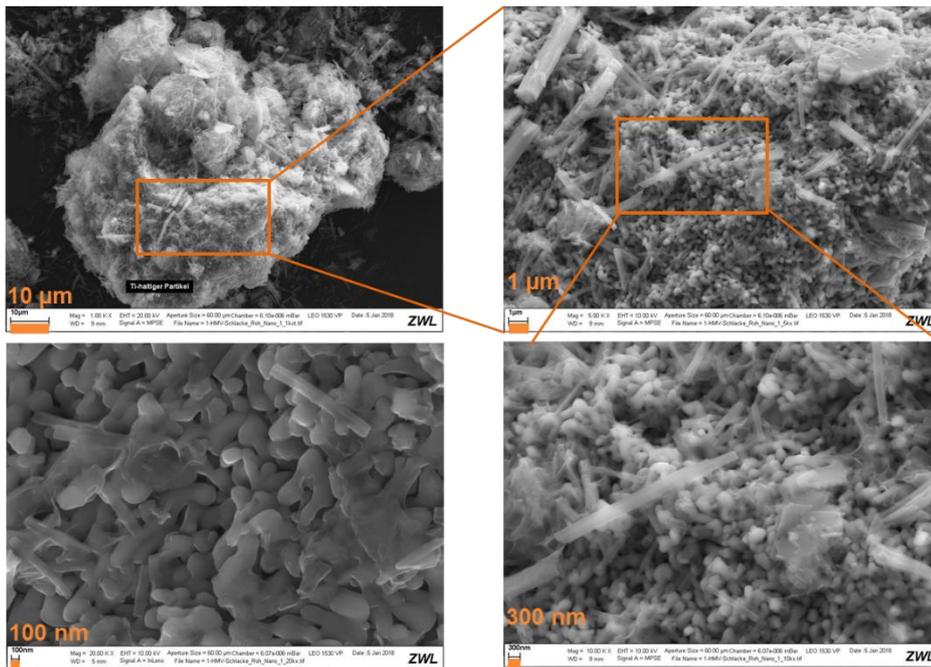
Figure 8: Comparison of the titanium concentrations determined by means of SEM-EDX



Comparison of the titanium concentrations determined by means of SEM-EDX at different points in the sample for the reference measurement day and the nTiO<sub>2</sub> measurement day

Figure 9 shows SEM images of the raw slag from the nTiO<sub>2</sub> measurement day at various magnifications. At 20,000x magnification the size of the titanium-containing particle, sintered structures in the nm range can be seen.

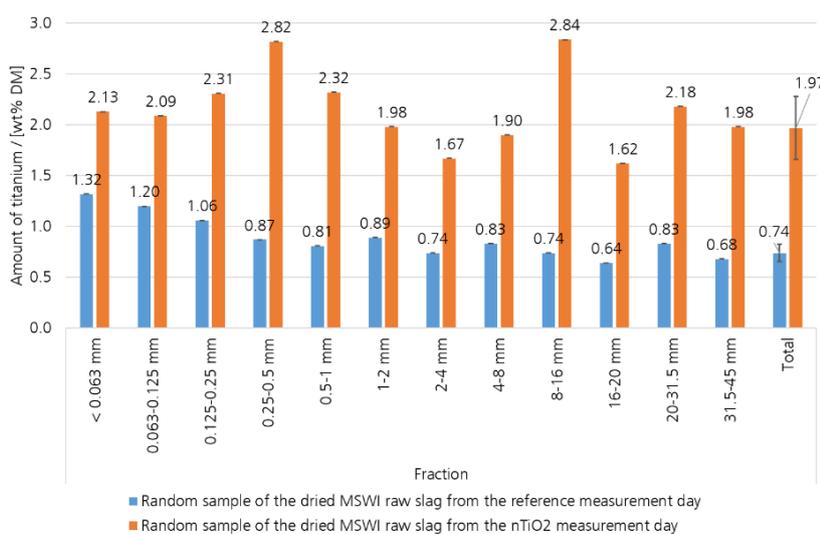
Figure 9: SEM images of the raw slag from the nTiO<sub>2</sub> measurement day



SEM images of the raw slag from the nTiO<sub>2</sub> measurement day at different magnifications

In addition to a characterization of the combustion residues, the behaviour of a mechanical treatment was also investigated. This included sieving and dustiness experiments. Figure 10 shows the titanium contents of the sieving fractions of the MSWI slags. The added titanium was measured in all fractions with varying concentrations, but still increased (factor about 2.5-3.8) compared to the background content. No tendencies, with particularly enriched titanium fractions, are evident on the nTiO<sub>2</sub> measurement day. The titanium contents distributed over all fractions indicate a uniform distribution of the suspension in the feeding hopper and on the grate.

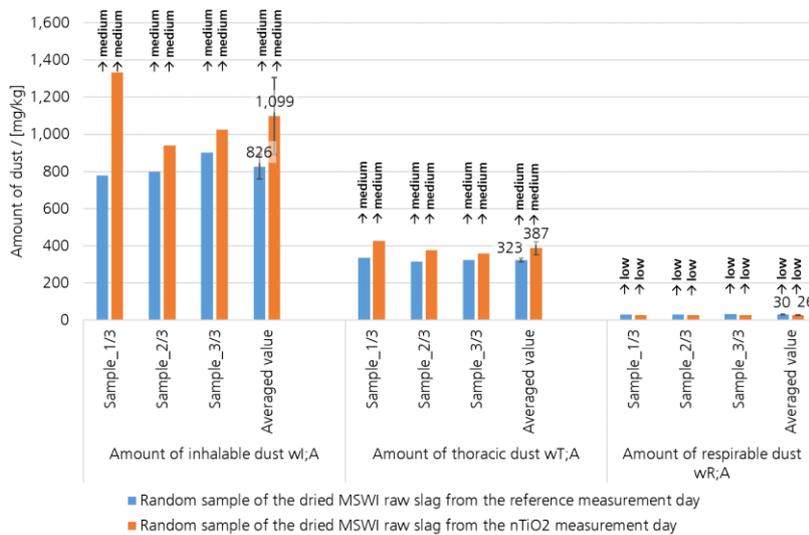
Figure 10: Titanium contents of the sieving fractions of the dried MSWI slags



The test method with rotating drum (DIN EN 15051-2) "is suitable for general handling processes of bulk materials, including all those processes in which the bulk material falls or may fall" [DIN15051-2, p. 5]. The rotating drum method forms a process in which the same bulk material repeatedly falls. DIN EN 15051-2 does not apply to an evaluation of handling methods of bulk materials. The classification

of bulk materials with regard to their dustiness behaviour rather supports "experts of occupational hygiene and process technicians in the assessment and verification of the health risks posed by suspended particulate matter" [DIN15051-2, p. 11]. The suspended particles are subdivided into inhalable, thoracic and respirable dust. For each fraction of suspended particulate matter, a classification is made into "very low", "low", "medium" and "high" according to the dustiness behaviour of the bulk material. Figure 11 shows the dustiness of the random samples of the dried MSWI raw slags. The investigation of the dried dust samples corresponds to a worst-case scenario, since in practice the slags are considerably moister. The slags from both test days (reference / nTiO<sub>2</sub>) lead to the classification into equal dust classes for inhalable, thoracic and respirable dust. This indicates that comparable samples of the reference and nTiO<sub>2</sub> measurement day of the raw slags were tested. For the inhalable and thoracic fraction of the dust, the two slags are classified as "medium" and as "low" for the respirable fraction.

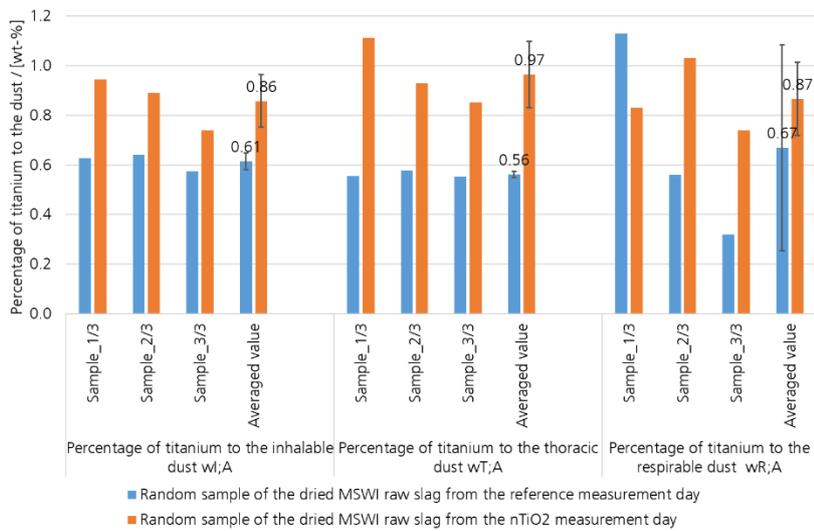
Figure 11: Dustiness of the dried MSWI raw slags



Titanium concentrations of the sewage sludge ash of different samples on both measurement days

Figure 12 illustrates the titanium contents in the inhalable, the thoracic and the respirable fraction of the dust from MSWI slags. On average, in all three fractions (factor 1.4 in the inhalable, factor 1.7 in the thoracic and factor 1.3 in the respirable fraction) titanium is measurable in higher concentrations than the background. Hence in principle a displacement with the dust is possible. In the wet samples of the MSWI slags, a displacement of titanium with the thoracic fraction of the dust was detectable. In the inhalable and in the respirable fraction of the dust of the wet samples, the titanium could no longer be detected.

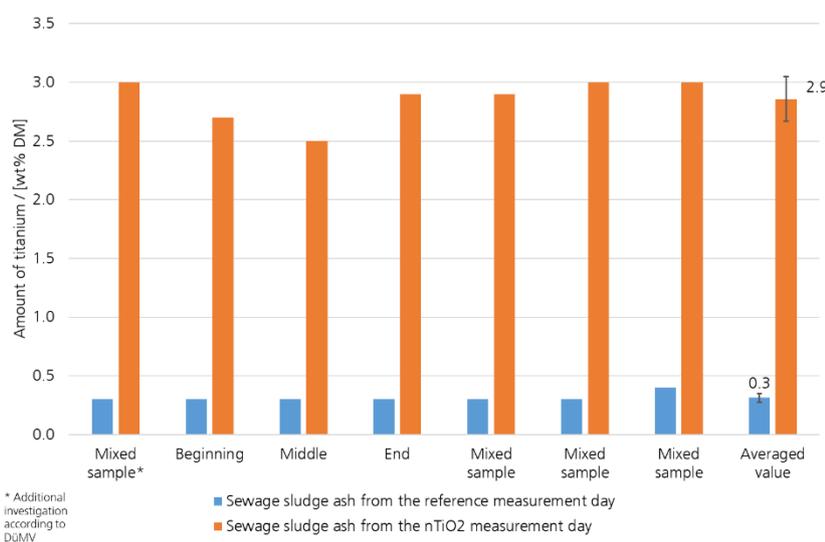
Figure 12: Titanium contents in the inhalable, the thoracic and the respirable fraction of the dust from MSWI slags



The combustion tests with sewage sludge were carried out in ZVK Steinhäule in Neu-Ulm on line 3. The procedure was analogous to the one of the GKS. Thus, the reference experiments were carried out on the first measurement day and the experiments with nTiO<sub>2</sub> injection on the second measurement day.

Figure 13 shows the titanium concentrations of the sewage sludge ash for both measurement days. The background concentration of titanium in the sewage sludge ash is 0.3 wt% DM on average. By injection of the nTiO<sub>2</sub> an average increase in titanium was achieved by a factor of about 9.7 to 2.9 wt%. A detailed description or plausibility check follows from page 74 (see also Abbildung 59).

Figure 13: Titanium concentrations of the sewage sludge ash

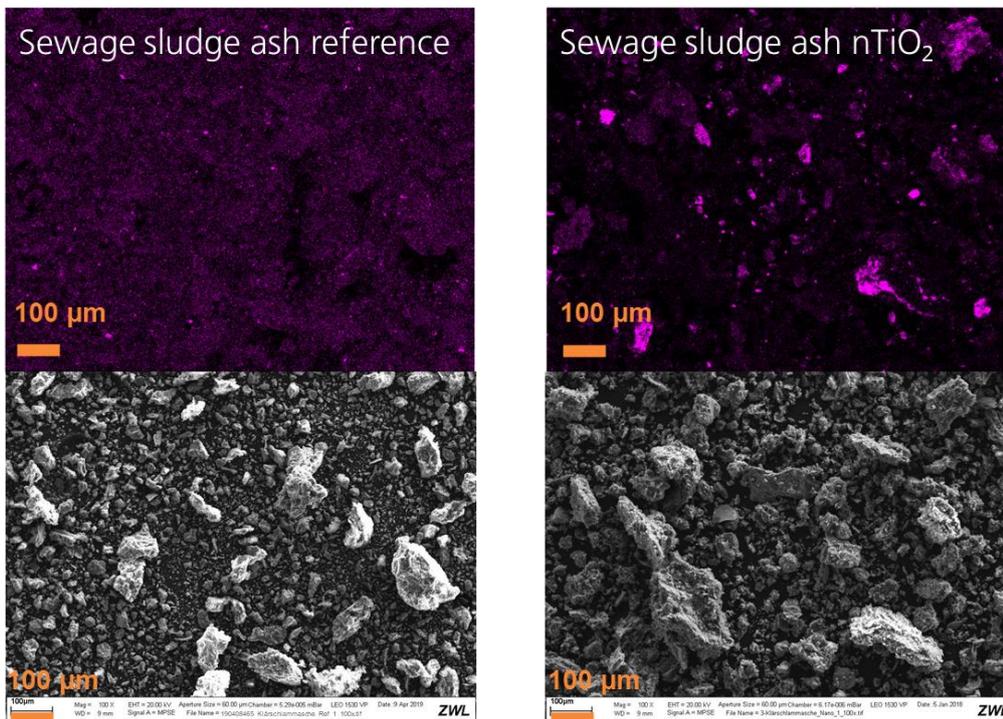


\* Additional investigation according to DuMV

Figure 14 shows the SEM-EDX images of the sewage sludge ash from the nTiO<sub>2</sub> measurement day. In the mapping images of the nTiO<sub>2</sub> sewage sludge ash (Figure 14, top right), the titanium is finely distributed, similar to the corresponding image of the slag. Partly, even larger structures are recognizable. On the sewage sludge ash from the nTiO<sub>2</sub> measurement day, significantly more titanium particles are recognizable in a first optical comparison than on the one from the reference measurement day. When

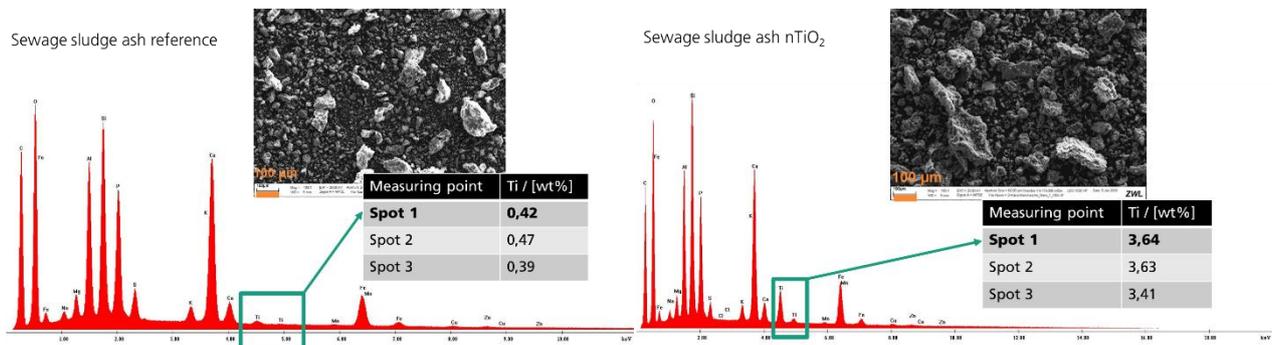
considering the concentrations of titanium, which were determined by means of SEM-EDX, this assumption is also confirmed. Thus, the mean titanium concentration of the investigated sample is 0.43 wt% for the reference measurement day and 3.56 wt% for the nTiO<sub>2</sub> measurement day (see Figure 15). The concentrations determined by means of SEM-EDX differ from those measured by ICP-OES due to the differing analytical methods. By means of SEM-EDX, predominately the element contents on the surface are detected, whereas with an ICP-OES measurement a laboratory sample is digested and then analysed regarding its elemental content. Compared to the random samples of the MSWI raw slags, however, the deviations between SEM-EDX and ICP-OES in the sewage sludge ashes are significantly lower. The sewage sludge ash is a very fine, homogeneous material. Therefore, the contents determined by means of SEM-EDX are presumably closer to the values obtained by means of ICP-OES.

Figure 14: SEM-EDX images of sewage sludge ash from the reference measurement day and nTiO<sub>2</sub> measurement day



Comparison of the SEM-EDX images of the sewage sludge ash from the reference measurement day (left) and the nTiO<sub>2</sub> measurement day (right): "classic" SEM image (bottom), EDX mapping image in which the titanium-containing particles are coloured in purple (top).

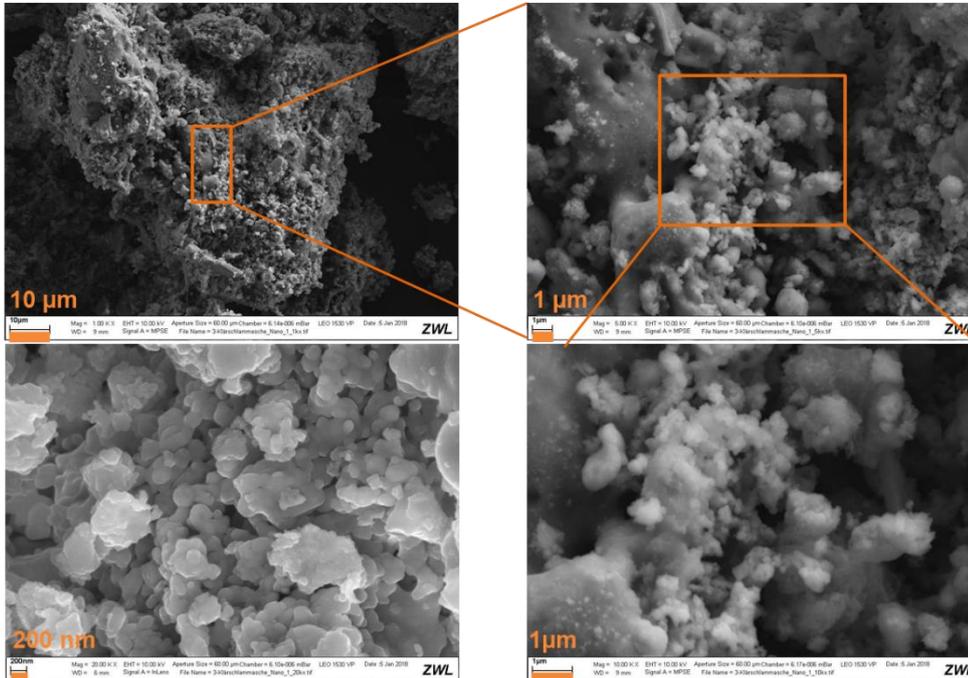
Figure 15: Comparison of the titanium concentrations determined by means of SEM-EDX



Comparison of the titanium concentrations determined by means of SEM-EDX at different points in the sample for the reference measurement day and the nTiO<sub>2</sub> measurement day

Figure 16 shows SEM images of sewage sludge ash from the nTiO<sub>2</sub> trial day at various magnifications. At a magnification of 20,000 of the titanium-containing particle, sintered structures in the nm range are recognizable, similar to the slags.

Figure 16: SEM images of the sewage sludge ash from the nTiO<sub>2</sub> measurement day



SEM images of the sewage sludge ash from the nTiO<sub>2</sub> measurement day at different magnifications

Sewage sludge ash is a much finer material than MSWI slag samples. To analyse the contents of titanium, the 3 sieving fractions of the corresponding meshes were combined per measurement day. The added nTiO<sub>2</sub> could be detected in all fractions (factor ca. 2.5 - 7.3) compared to the background content (see Figure 17), whereby higher concentrations in the fine fractions tend to be detected.

Figure 17: Titanium contents of the sieving fractions of the sewage sludge ashes

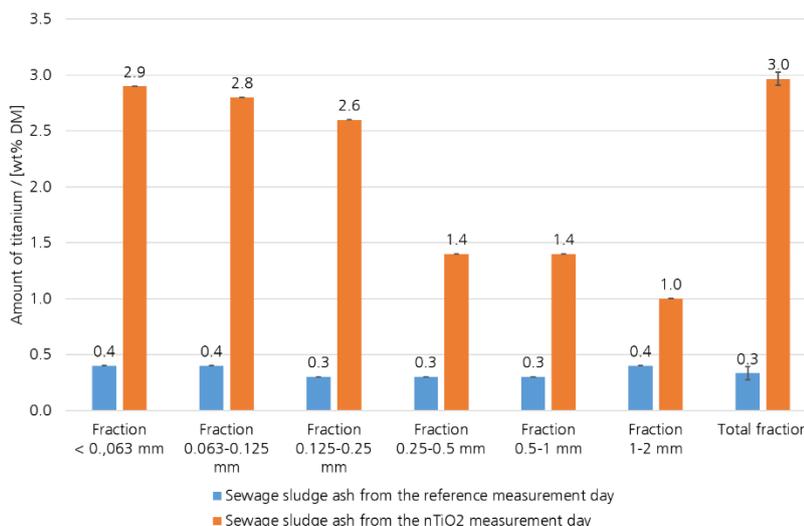


Figure 18 shows the dustiness of sewage sludge ashes in the three fractions. The higher fine content in sewage sludge ash compared to MSWI slags is also reflected in the dusting behavior. Thus, both the

sewage sludge ashes from the reference measurement day and from the measurement day with nTiO<sub>2</sub> injection are classified as high for the inhalable, the thoracic and the respirable fraction of the dust

Figure 18: Dustiness of the sewage sludge ashes

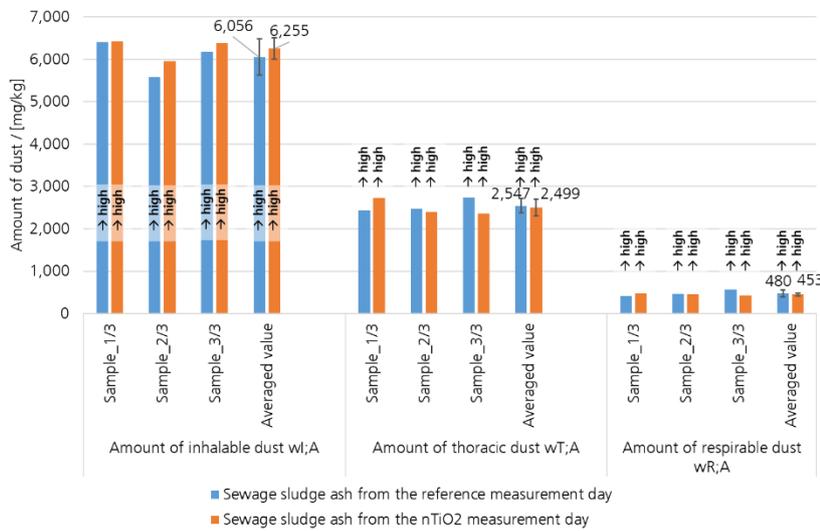
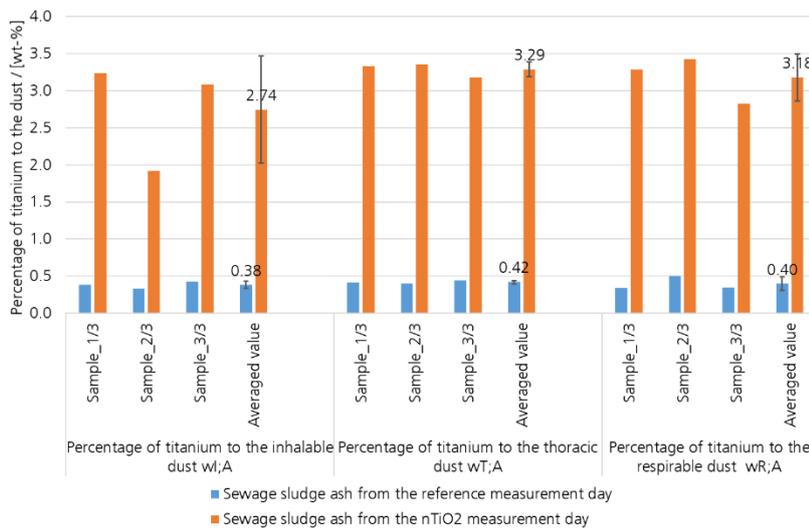


Figure 19 shows the titanium contents in the inhalable, the thoracic, and the respirable fraction of the dust for sewage sludge ash. Titanium is significantly increased in all fractions compared to the background. On average, in all three fractions (factor 7.2 in the inhalable, factor 7.8 in the thoracic, and factor 8.4 in the respirable fraction) titanium is measurable in higher concentrations than in the background. Hence a displacement is possible with the dust.

Figure 19: Titanium contents in the inhalable, the thoracic and the respirable fraction of the dust from sewage sludge ashes



In order to investigate the potential release of nanoparticles under landfill conditions (MSWI slags) as well as during soil-related application (sewage sludge ashes), experiments in simulation reactors as well as laboratory experiments (column elution experiments) were carried out at the IME. For the leaching tests with the sewage sludge ashes in soil-related application, samples were taken from the reactors at three different sampling times (WP 3.5) and leached according to DIN 19528 in glass columns with 5.5 cm inner diameter. In addition, leaching tests were carried out with the reference and

nTiO<sub>2</sub> MSWI slags (WP 3.4). The percolate is sampled at 5 predefined water/solid ratios (0.3, 1, 2, 4 and 10 L/kg). The total TiO<sub>2</sub> content (ICP-OES) and particle count (spICP-MS) of the percolate samples obtained in the leaching test were investigated.

The total content analysis after hydrofluoric acid digestion shows no significant difference between the TiO<sub>2</sub> contents in the column percolates, the reference and nTiO<sub>2</sub>-treated MSWI slags (see Abbildung 77). The leachate samples from the landfill reactors with the same material also show no difference in total TiO<sub>2</sub> content (see Abbildung 85). The TiO<sub>2</sub> particle count in the column percolates of both reference and nTiO<sub>2</sub> MSWI slag increases as the water/solid ratio increases during column elution. Up to a water/solid ratio of 10 L/kg, the particle count in the reference column percolates increases by a factor of 158 and in the case of the nTiO<sub>2</sub> percolates by a factor of 200. In contrast, no clear difference between reference and nTiO<sub>2</sub> reactors could be observed for the total titanium contents. The particle number in the case of the nTiO<sub>2</sub> slag percolates can be larger than in the reference slag percolates, if there are smaller particles present, which have only a small influence on the total mass.

The TiO<sub>2</sub> load in the column eluates at three different sampling times from the reactors were analysed to investigate the behaviour during soil-related use (WP 3.5). In the percolates of the sewage sludge soil samples, an increased TiO<sub>2</sub> load was detected for the nTiO<sub>2</sub>-treated sewage sludge soil mixture. The single particle analyses of the column percolates of the sewage sludge ashes (reference and nTiO<sub>2</sub>) show, as in the total content determination, a higher TiO<sub>2</sub> discharge for the sewage sludge ashes mixed with nTiO<sub>2</sub>. The number of particles in the percolates increases in both cases with an increase in the water/solid ratio. In the nTiO<sub>2</sub> percolates, the particle count at a W/F of 10 L/kg at the first sampling (17.01.2018) is 10 times higher than in the reference percolates. During the following sampling (17.04. and 21.06.2018), particle counts in the nTiO<sub>2</sub> percolates were increased by a factor of 4 (see Abbildung 80).

For the reactor tests, the MSWI slag delivered to the IME in two size fractions was mixed together again in the original ratio before the start of the test. Subsequently, the material was stored in the reactors. This was done in layers of approx. 30 cm, each of which was compressed with approx. 10 t/m<sup>2</sup>. A light humidification also took place. After a filling height of 90 cm had been reached in the reactor, the final pressing was carried out. Three irrigation lances were installed at 20 cm, 40 cm and 60 cm depth from the edge directly below the slag surface. Every 14 days a sprinkling with synthetic rainwater was carried out. The irrigation is carried out with 36 L. This corresponds to an annual precipitation of 500 mm. The resulting leachate is collected and used for chemical analysis.

An incubation temperature of 20 °C was selected. In order to allow self-heating of the stored slag, the temperature control was changed. It was now carried out via the stored material and the reactor's tracking depending on the temperature of the stored slag. This internal temperature control enables, for example, self-heating processes through extensive microbial activity in the simulation of composting. However, the slag reactors showed that no further self-heating took place. According to the advisory group, this indicates that the pre-treatment (separation of metals) was successful and comprehensive. Due to the lack of self-heating, the temperature control was switched back to the external setting of 20 °C by the end of the test.

The collected leachate samples were analysed with regard to the total titanium content as well as nanoparticle-specific by means of single particle ICP-MS (spICP-MS). The total titanium content is determined by ICP-OES after digestion of the respective samples with hydrofluoric acid. Based on the total titanium content of the leachate samples from both reference and nTiO<sub>2</sub> slag reactors, no clear difference between reference and nTiO<sub>2</sub> reactors could be observed, as in the leaching experiments. The TiO<sub>2</sub> particle concentrations in the leachate samples from both reference and nTiO<sub>2</sub> slag reactors also show no clear difference due to the added nTiO<sub>2</sub> between reference and nTiO<sub>2</sub> reactor. The pure nTiO<sub>2</sub> material (Hombikat UV 100 WP) has a particle size of 110 ± 3.5 nm determined by spICP-MS. The particle sizes in the leachates of the reference and nTiO<sub>2</sub> slags vary over the test period in the range of 92 to 147 nm. No clear trend in particle size could be observed between the two leachates, which could be caused by a preferred elution of the added material.

Analogous to the analysis of the leachate samples from the slag reactors, total titanium analyses and single particle analyses (spICP-MS) were also carried out for the sewage sludge soil reactors.

For the investigations on the soil-related utilisation of sewage sludge ash, the incineration residue of WP 2.2 was mixed with an agricultural soil from the reference soil (Refesol) programme (04-A). For this purpose, a sandy soil with a higher organic carbon content was selected in order to simulate worst-case conditions with regard to discharge. To this soil (700 kg dry mass per reactor) the sewage sludge ash was added in a concentration of 5 % related to the dry mass of the soil. An addition of 5 % corresponds to an addition of approx. 190 tonnes per hectare, taking into account an assumed plough-share depth of 25 cm. This value is approx. 10 times higher than, for example, the application quantities according to the Biowaste Ordinance (BioAbfV). Since combustion residues are not added to a sandy soil as soil improvers, no information is available on the real application quantity. The high quantity used was chosen, on the one hand, to reflect a worst-case scenario and, on the other hand, to ensure that detection of the nanoparticles is possible.

The incubation took place at 20 - 22 °C and thus simulated a summer phase. By tempering the reactor wall, the product warmed up to the set temperature within 3 days after storage. Three annual cycles were run. After each winter period, the soil was dug up, a soil sample was taken for the column experiments, and the soil was finely distributed in portions (10 L each) with a watering can over a period of 1 - 2 days until approx. 5 L of seepage water was obtained. The microbial biomass in the soil-ash mixture of each reactor was determined [DIN14240] before the soil impact and after the 2nd and 3rd sampling. The biomass decreases over time, indicating that the easily usable carbon sources are degraded. Soil with and without ash behaves comparably. The decrease of the carbon sources was desired, since exoenzymes and metabolites can be released via the metabolism, which in turn can contribute to a potential TiO<sub>2</sub> leaching.

In the sewage sludge ashes of the materials spiked before incineration, a titanium content (mg/kg DM) that was approximately 9.7 times higher was determined. In the leachate, significantly more titanium-containing particles were released from the reactor in relation to the total content in the sewage sludge ashes spiked with nTiO<sub>2</sub> (approx. factor 30). Significantly more particulate TiO<sub>2</sub> was released from the spiked sludge ashes in the leachate than in the reference. The median values of the determined particle size distributions in the leachate from the reactors filled with nTiO<sub>2</sub>-sludge-bottom compared to the reference sludge-bottom mixture show a small shift of the size distributions towards larger particles. The particle sizes in the leachate of the reference reactor are in the range of 88 to 95 nm and the particles in the leachate of the nTiO<sub>2</sub> reactor are in the range of 103 to 113 nm. This shift can be explained by the superposition of the smaller natural titanium-containing particles (88-95 nm) with the added Hombikat UV100WP (110 - 115 nm) and results in a mean size range of 103 to 113 nm.

In the case of MSWI slags, no increased release of the nTiO<sub>2</sub> added before incineration could be measured compared to the control. In the simulation of the soil-related utilization of sewage sludge ashes, however, a significantly increased release of nTiO<sub>2</sub> compared to the control was found. The difference was even greater than was to be expected due to the total TiO<sub>2</sub> content in the soil-ash mixture.

In both cases (MSWI slag and sewage sludge ash), the elution tests using a standardised column method according to DIN 19528 reflect the results of the leachate simulation tests. Although no direct derivation of the eluted amounts of nTiO<sub>2</sub> can be made, a statement on the increased discharge relative to the control is possible. The elution experiments therefore appear to be suitable for predicting an increased release in a standard laboratory experiment. The standard procedure has already been used in practice.

However, the laboratory elution experiments do not provide a prediction of the exact magnitude of the increased discharge. Even if this were the case, trigger values would be required to classify the results obtained in the elution expertise within the framework of an evaluation of the materials. At present, however, we are a long way from achieving this and further research is necessary in order to make reliable statements on the risk of ENM discharging from recycling/waste materials.

## 1 Einleitung

In der neuen Hightech Strategie der Bundesregierung wird der Nanotechnologie eine zentrale Rolle zugeschrieben. Der Aktionsplan Nanotechnologie 2020 fungiert hierbei als eine ressortübergreifende Strategie der Bundesregierung [BMB16]. Folgende Definition wird hierbei zugrunde gelegt: „Die Nanotechnologie befasst sich mit der kontrollierten Herstellung, Analyse und Nutzung von Materialien und Komponenten mit funktionsrelevanten Strukturgrößen zwischen ca. 1 und 100 Nanometern in mindestens einer Richtungsdimension. Dabei resultieren aus der Nanoskaligkeit neue Funktionalitäten und Eigenschaften, die zur Verbesserung bestehender oder zur Entwicklung neuer Produkte und Anwendungen beitragen können“ [BMB11, S. 6]. Im Rahmen einer verantwortungsvollen Innovationsforschung werden nicht nur Chancen und Möglichkeiten, die aus neuen Technologien erwachsen, betrachtet und gefördert, sondern vielmehr werden auch frühzeitig mögliche Risiken erforscht. Durch solch eine auf Nachhaltigkeit ausgerichtete Innovationsforschung wird die Akzeptanz in der Gesellschaft erhöht und gleichzeitig die internationale Wettbewerbsfähigkeit Deutschlands gestärkt. Durch den zunehmenden Einzug der Nanotechnologie in verschiedene Lebensbereiche der Menschen, rücken Nanoprodukte am Ende ihres Lebenszyklus vermehrt in den Fokus der Nanorisikoforschung [BMB16]. Zudem wird in den kommenden Jahren auf dem Markt mit einem weiteren Anstieg von Produkten, die technische Nanomaterialien (Engineered nanomaterial - ENM) enthalten, gerechnet [HAN16]. Am Ende ihres Lebenszyklus werden diese Produkte zum Teil als nanomaterialhaltige Abfälle in thermischen Behandlungsanlagen entsorgt [HEG16, PAR18]. Das Wissen über den Verbleib und das Verhalten von ENM während der Entsorgung ist derzeit allerdings noch eingeschränkt [OEC16]. Um mögliche Risiken der Nanotechnologie zu erkennen, wurden am Umweltbundesamt in den letzten Jahren bereits Projekte mit Schwerpunkt Risikoforschung im Bereich Nanotechnologie durchgeführt [UBA15]. Wissenschaftliche Untersuchungen liefern hierbei einen wertvollen Beitrag zur Bewertung möglicher Risiken und fungieren als Basis für den Gesetzgeber. Ausgehend von fundierten, wissenschaftlichen Erkenntnissen kann eine angemessene Regulierung neuer Technologien getroffen werden. Ein Teil der Forschungsvorhaben des Umweltbundesamts (UBA) konzentrierte sich auf die Entsorgung, also auf das Ende im Produktlebensweg [BÖR16]. Was geschieht mit nanomaterialhaltigen Produkten nach der Nutzung und wo kann es möglicherweise zu einer Freisetzung dieser Nanomaterialien in die Umwelt kommen? Dieser Frage soll in diesem Forschungsvorhaben mit dem Fokus auf eine mögliche Freisetzung von Nanopartikeln bei der Ablagerung und bodenbezogenen Anwendung von mineralischen Abfällen nachgegangen werden.

## 2 Aufgabenstellung

### 2.1 Problemstellung

Zum Verhalten nanomaterialhaltiger Abfälle in großtechnischen Verbrennungsanlagen liegen erste wissenschaftliche Studien vor. So zeigen Untersuchungen, die im Rahmen eines von Fraunhofer UMSICHT durchgeführten UFOPLAN-Vorhabens »Untersuchung möglicher Umweltauswirkungen bei der Entsorgung nanomaterialhaltiger Abfälle in Abfallbehandlungsanlagen«, dass in modernen Abfallverbrennungsanlagen abgasseitig nicht mit erhöhten Emissionskonzentrationen an nanoskaligem Tioxid zu rechnen ist. Vielmehr verbleibt der Großteil des verwendeten Nanomaterials in den festen Verbrennungsrückständen. Ein geringer Teil wurde in den Rauchgasreinigungsprodukten wiedergefunden. Die Ergebnisse aus den Versuchen in der Müllverbrennungsanlage (MVA) stimmen im Wesentlichen mit denen in der ebenfalls untersuchten Klärschlammverbrennungsanlage überein [BÖR16]. Bei Versuchen des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) mit nanoskaligem Cerdioxid an einer Pilotanlage für spezielle Abfälle (Drehrohröfen) ergaben sich ähnliche Befunde [LAN16]. Erste Ergebnisse aus Verbrennungsversuchen mit nanoskaligem Bariumsulfat in einer Müllverbrennungsanlage im Rahmen des Verbundvorhabens »NanoEmission« zeigen ebenfalls diese Tendenz [BAR16]. Die Ergebnisse decken sich auch mit den Aussagen von Walser et al. [WAL12], die Messungen mit nanoskaligem Cerdioxid ( $n\text{CeO}_2$ ) in einer Müllverbrennungsanlage in der Schweiz durchgeführt haben. Die Ergebnisse der Forschergruppe um Walser indizieren, dass die oberflächlich aufgetragenen Nanopartikel nicht dauerhaft in die entstehenden Verbrennungsrückstände eingebunden sind. Dementsprechend verlagert sich die Entsorgungsproblematik bzw. Gefährdungsbeurteilung hin zu nachgelagerten Schritten in der Verwertung bzw. Entsorgung der nanomaterialhaltigen mineralischen Rückstände aus der Verbrennung.

### 2.2 Zielsetzung

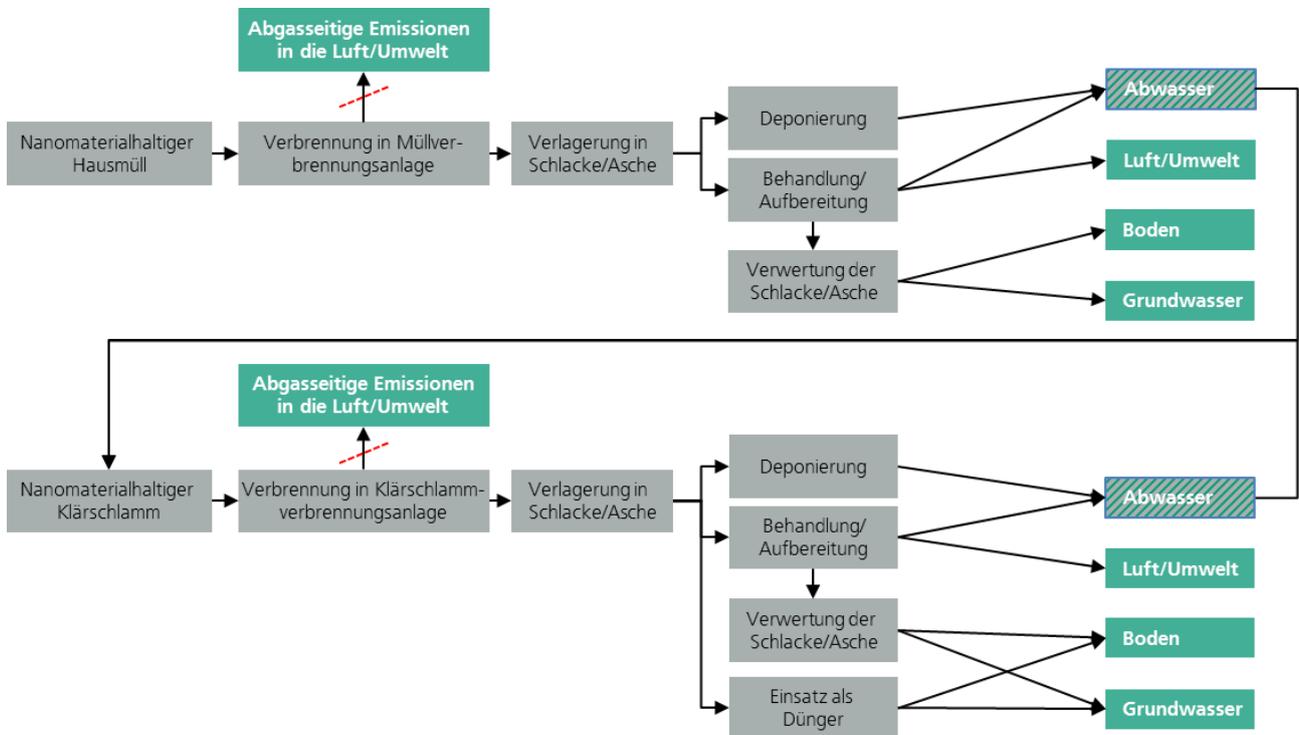
Es bleibt insofern eine Vielzahl an Fragen, die in diesem Zusammenhang noch zu klären sind. In welcher Form liegen Nanomaterialien in den mineralischen Rückständen vor? Wie ist deren Verhalten in Bezug auf mögliche Anwendungen wie Deponiebau, Straßenbau oder gar in der bodenbezogenen Nutzung? Können bei der Aufbereitung oder Anwendung nanoskalige Materialien freigesetzt werden?

Diese bislang ungeklärten Fragen bedürfen einer systematischen Untersuchung. Mögliche Gefahren müssen frühzeitig erkannt werden, um gegebenenfalls entsprechende Gegenmaßnahmen einleiten zu können.

In Abbildung 20 sind mögliche Emissionspfade für aus der Hausmüll- bzw. Klärschlammverbrennung stammende Nanopartikel dargestellt. Es werden die wesentlichen Pfade für einen Eintrag in die Umwelt skizziert. Rauchgasreinigungsprodukte werden in Deutschland zumeist als Bergversatz verwertet bzw. in Untertagedeponien entsorgt. In beiden Fällen wird das Risiko einer Freisetzung wesentlich geringer eingestuft als bei einer Verwertung bzw. Entsorgung der nanomaterialhaltigen mineralischen Rückstände aus der Verbrennung. Bei der Deponierung nanomaterialhaltiger Schlacken und Aschen können Nanopartikel unter Umständen mit dem Sickerwasser ins Abwasser und damit zur Abwasserbehandlungsanlage gelangen. Die Partikel werden in der Abwasserbehandlung zwar nicht unmittelbar freigesetzt, verlagern sich aber möglicherweise auf andere Umweltkompartimente. Deshalb bedarf es einer detaillierten Untersuchung der Vorgänge in Deponien, die zu einer potentiellen Freisetzung der Nanopartikel führen können, um folglich eine mögliche Verteilung sowie anfallende Mengen abzuschätzen. Bei der Behandlung bzw. Aufbereitung nanomaterialhaltiger Aschen und Schlacken besteht das Risiko der Freisetzung von Nanopartikeln zum einen über die Abluft und zum anderen über anfallende Wässer während der Schlackebehandlung. Bei der anschließenden Verwertung der Schlacken und Aschen z. B. im Straßenbau muss ein besonderes Augenmerk auf die Schutzgüter Boden und Grundwasser gelegt werden. Im Sinne des vorsorgenden Boden- und Grundwasserschutzes muss eine Beeinträchtigung der beiden Schutzgüter ausgeschlossen werden. Gleiches gilt bei dem Einsatz von

Klärschlammasche als Dünger. Durch eingehende Betrachtung der festen Rückstände aus der Verbrennung sowie deren Emissionsverhalten in Luft und Wasser können erste Erkenntnisse zur Exposition von Nanopartikeln aus Schlacken und Aschen aus Abfallverbrennungs- sowie Klärschlammverbrennungsanlagen bei der weiteren Aufbereitung und Entsorgung gewonnen werden.

Abbildung 20: Mögliche Emissionspfade von Nanopartikeln nach der thermischen Behandlung



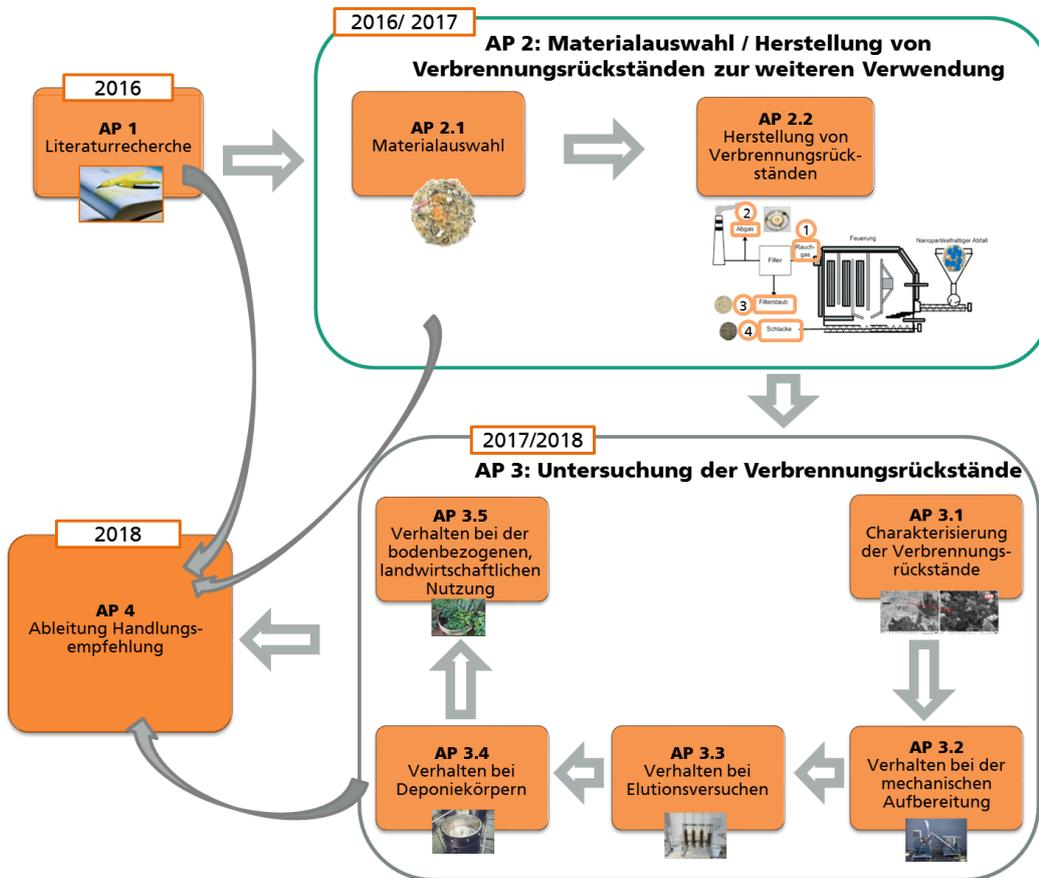
Mögliche Emissionspfade für aus der Hausmüll- bzw. Klärschlammverbrennung stammende Nanopartikel nach der thermischen Behandlung

### 2.3 Lösungsweg

In Abbildung 21 ist die Vorgehensweise innerhalb des Projekts dargestellt. Auf Basis einer Literaturrecherche wird in AP 1 der aktuelle Kenntnisstand zum Verbleib technischer Nanomaterialien (ENM) in festen Verbrennungsrückständen untersucht und dokumentiert. In AP 2.1 wird einerseits die Auswahl der Tracersubstanz, andererseits die Auswahl bzw. Zusammensetzung der Modellbrennstoffe getroffen. Im Nachgang zur Expertenrunde vom 14.03.2017 wurde die Konzeption des Vorhabens angepasst. Auf Anraten verschiedener Stakeholder und Experten wurde die Herstellung der Schlacken in Technikumsanlagen hin zu großtechnischen Anlagen verlagert, um praxisnähere Ergebnisse zu erhalten. Für die Durchführung der Versuche stellten die Müllverbrennungsanlage GKS, die Klärschlammverbrennungsanlage ZVK Steinhäule sowie der Schlackeaufbereiter MAV Kelheim ihre Anlagen zur Verfügung (AP 2.2). Die bei der Verbrennung anfallenden Rückstände wurden in AP 3.1 beprobt und mittels verschiedener Analyseverfahren charakterisiert. Verbrennungsrückstände wurden in Arbeitspaket 3.2 in Abhängigkeit von ihrer weiteren Verwendung in verschiedenen Schritten weiterverarbeitet und dabei mechanisch beansprucht. Es wurde untersucht, ob es zu einer Freisetzung von nanoskaligen Partikeln kommt. Deshalb wurde in diesem Arbeitspaket untersucht, inwieweit sich Nanopartikel aus Verbrennungsrückständen lösen können. Anschließend wurde das Verhalten des Tracermaterials bei Elutionsversuchen (AP 3.3), bei Deponiekörpern (AP 3.4) und bei der bodenbezogenen Nutzung (AP 3.5) untersucht. Durch Auswertung und Diskussion der durchgeführten Versuche in Arbeitspaket 4 werden die Erkenntnisse über das Verhalten des ausgewählten Nanomaterials in mineralischen Verbrennungsrückständen gewonnen. Dabei wurde insbesondere der Fokus auf eine mögliche Exposition

entlang des weiteren Verwertungspfads der Verbrennungsrückstände gelegt, um mögliche Gefährdungspotenziale zu identifizieren.

Abbildung 21: Übersicht der Vorgehensweise im Projekt



Darstellung der Arbeitspakete im Forschungsvorhaben „Untersuchungen zur möglichen Freisetzung von Nanopartikeln bei der Ablagerung und bodenbezogenen Anwendung von mineralischen Abfällen“

### 3 Theoretische Grundlagen (AP 1)

#### 3.1 Begriffsbestimmung Nanomaterial

Zurzeit existieren verschiedene Definitionen des Begriffs Nanomaterial [MLR12]. Abbildung 22 enthält eine Übersicht verschiedener Definitionen zu Nanomaterialien.

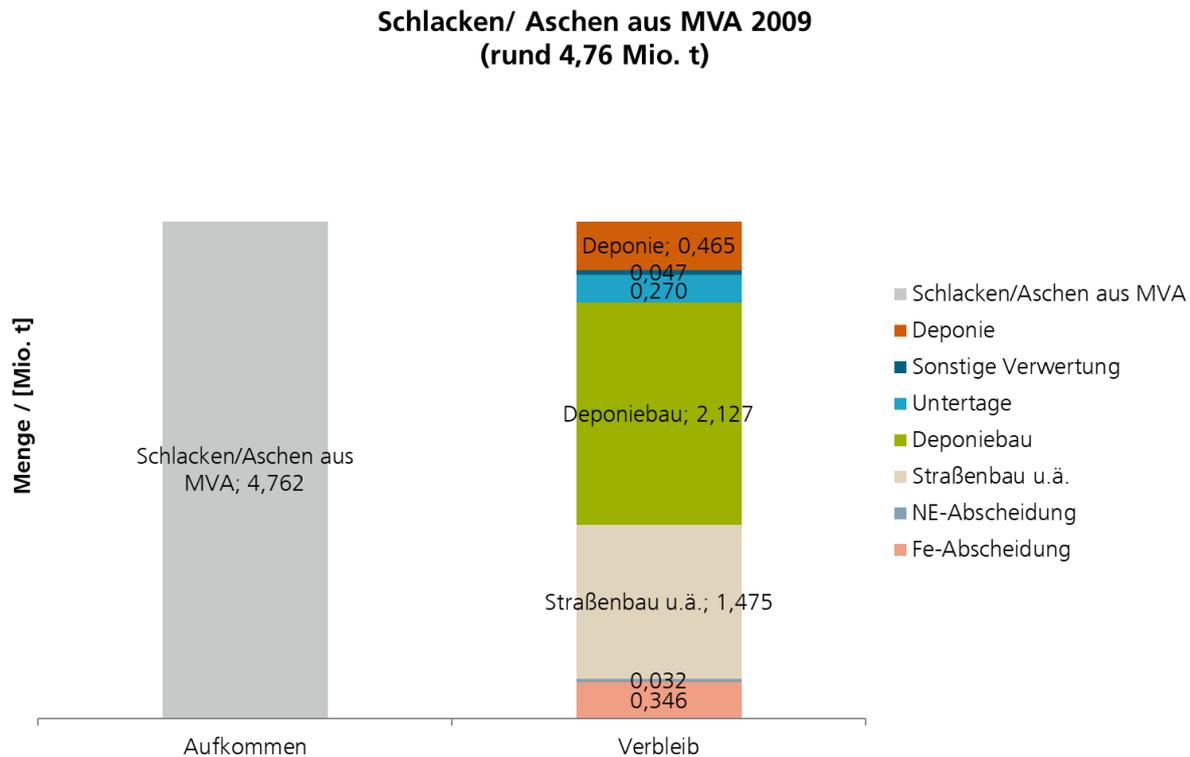
Abbildung 22: Übersicht verschiedener Definitionen zu Nanomaterialien

Definitionen zu Nanomaterialien													
<ul style="list-style-type: none"> <li>Gemäß der EU-Definition von der Europäischen Kommission am 18. Oktober 2011 als Empfehlung der Kommission (2011/696/EU):</li> </ul>	<p>„Nanomaterial“ ist ein natürliches, bei Prozessen anfallendes oder hergestelltes Material, das Partikel in ungebundenem Zustand, als Aggregat oder als Agglomerat enthält, und bei dem mindestens 50 % der Partikel in der Anzahlgrößenverteilung ein oder mehrere Außenmaße im Bereich von 1 nm bis 100 nm haben [EUK11, L 275/40].</p>												
<ul style="list-style-type: none"> <li>Gemäß Kosmetikverordnung (EG) Nr. 1223/2009:</li> </ul>	<p>„Nanomaterial“: ein unlösliches oder biologisch beständiges und absichtlich hergestelltes Material mit einer oder mehreren äußeren Abmessungen oder einer inneren Struktur in einer Größenordnung von 1 bis 100 Nanometern [EUG09, L 342/65].</p>												
<ul style="list-style-type: none"> <li>Gemäß Lebensmittel - Verbraucherinformationsverordnung (EU) Nr. 1169/2011:</li> </ul>	<p>„technisch hergestelltes Nanomaterial“ jedes absichtlich hergestellte Material, das in einer oder mehreren Dimensionen eine Abmessung in der Größenordnung von 100 nm oder weniger aufweist oder deren innere Struktur oder Oberfläche aus funktionellen Kompartimenten besteht, von denen viele in einer oder mehreren Dimensionen eine Abmessung in der Größenordnung von 100 nm oder weniger haben, einschließlich Strukturen, Agglomerate und Aggregate, die zwar größer als 100 nm sein können, deren durch die Nanoskaligkeit bedingte Eigenschaften jedoch erhalten bleiben [EUU11, L 304/26].</p>												
<ul style="list-style-type: none"> <li>Gemäß DIN CEN ISO/TS 80004-1:2016-04 [DIN80004-1]:</li> </ul>	<table border="0"> <tr> <td>Nanomaterial:</td> <td>Material mit einem oder mehreren Außenmaß(en) im Nanomaßstab oder mit einer inneren Struktur oder Oberflächenstruktur im Nanomaßstab. Dieser generische Begriff umfasst Nanoobjekt und nanostrukturiertes Material.</td> </tr> <tr> <td>Nanomaßstab: nanoskalig</td> <td>Längenbereich von etwa 1 nm bis 100 nm. Eigenschaften, die nicht von einer größeren Größe extrapoliert sind, zeigen sich vorwiegend in diesem Längenbereich.</td> </tr> <tr> <td>Nanoobjekt:</td> <td>Einzelnes Stück Material mit einem, zwei oder drei Außenmaß(en) im Nanomaßstab. Das zweite und dritte Außenmaß sind sowohl zueinander als auch zum ersten Außenmaß orthogonal.</td> </tr> <tr> <td>Nanostruktur:</td> <td>Anordnung in Beziehung stehender Komponenten, bei der eine oder mehrere dieser Komponenten ein nanoskaliger Bereich ist. Ein Bereich ist durch eine Phasengrenze definiert, die eine Diskontinuität der Eigenschaften beschreibt.</td> </tr> <tr> <td>Nanostrukturiertes: Material</td> <td>Material mit einer inneren Nanostruktur oder Oberflächennanostruktur. Diese Definition schließt nicht die Möglichkeit aus, dass ein Nanoobjekt eine innere Struktur oder Oberflächenstruktur aufweist. Wenn ein oder mehrere Außenmaß(e) im Nanomaßstab liegt, bzw. liegen, wird der Begriff Nanoobjekt empfohlen.</td> </tr> <tr> <td>Technisches Nanomaterial</td> <td>Nanomaterial, das für eine bestimmte Verwendung oder Funktion entwickelt wurde.</td> </tr> </table>	Nanomaterial:	Material mit einem oder mehreren Außenmaß(en) im Nanomaßstab oder mit einer inneren Struktur oder Oberflächenstruktur im Nanomaßstab. Dieser generische Begriff umfasst Nanoobjekt und nanostrukturiertes Material.	Nanomaßstab: nanoskalig	Längenbereich von etwa 1 nm bis 100 nm. Eigenschaften, die nicht von einer größeren Größe extrapoliert sind, zeigen sich vorwiegend in diesem Längenbereich.	Nanoobjekt:	Einzelnes Stück Material mit einem, zwei oder drei Außenmaß(en) im Nanomaßstab. Das zweite und dritte Außenmaß sind sowohl zueinander als auch zum ersten Außenmaß orthogonal.	Nanostruktur:	Anordnung in Beziehung stehender Komponenten, bei der eine oder mehrere dieser Komponenten ein nanoskaliger Bereich ist. Ein Bereich ist durch eine Phasengrenze definiert, die eine Diskontinuität der Eigenschaften beschreibt.	Nanostrukturiertes: Material	Material mit einer inneren Nanostruktur oder Oberflächennanostruktur. Diese Definition schließt nicht die Möglichkeit aus, dass ein Nanoobjekt eine innere Struktur oder Oberflächenstruktur aufweist. Wenn ein oder mehrere Außenmaß(e) im Nanomaßstab liegt, bzw. liegen, wird der Begriff Nanoobjekt empfohlen.	Technisches Nanomaterial	Nanomaterial, das für eine bestimmte Verwendung oder Funktion entwickelt wurde.
Nanomaterial:	Material mit einem oder mehreren Außenmaß(en) im Nanomaßstab oder mit einer inneren Struktur oder Oberflächenstruktur im Nanomaßstab. Dieser generische Begriff umfasst Nanoobjekt und nanostrukturiertes Material.												
Nanomaßstab: nanoskalig	Längenbereich von etwa 1 nm bis 100 nm. Eigenschaften, die nicht von einer größeren Größe extrapoliert sind, zeigen sich vorwiegend in diesem Längenbereich.												
Nanoobjekt:	Einzelnes Stück Material mit einem, zwei oder drei Außenmaß(en) im Nanomaßstab. Das zweite und dritte Außenmaß sind sowohl zueinander als auch zum ersten Außenmaß orthogonal.												
Nanostruktur:	Anordnung in Beziehung stehender Komponenten, bei der eine oder mehrere dieser Komponenten ein nanoskaliger Bereich ist. Ein Bereich ist durch eine Phasengrenze definiert, die eine Diskontinuität der Eigenschaften beschreibt.												
Nanostrukturiertes: Material	Material mit einer inneren Nanostruktur oder Oberflächennanostruktur. Diese Definition schließt nicht die Möglichkeit aus, dass ein Nanoobjekt eine innere Struktur oder Oberflächenstruktur aufweist. Wenn ein oder mehrere Außenmaß(e) im Nanomaßstab liegt, bzw. liegen, wird der Begriff Nanoobjekt empfohlen.												
Technisches Nanomaterial	Nanomaterial, das für eine bestimmte Verwendung oder Funktion entwickelt wurde.												

#### 3.2 Schlacke und Asche aus der thermischen Restabfallbehandlung

Abbildung 23 zeigt das geschätzte Aufkommen und den Verbleib von Schlacken aus Müllverbrennungsanlagen (MVA) in Deutschland im Jahr 2009. Von den 4,762 Mio. t an Schlacken und Aschen wird der Großteil im Deponiebau (2,127 Mio. t), im Straßenbau (1,475 Mio. t) verwendet und in der Deponie (0,465 Mio t) entsorgt.

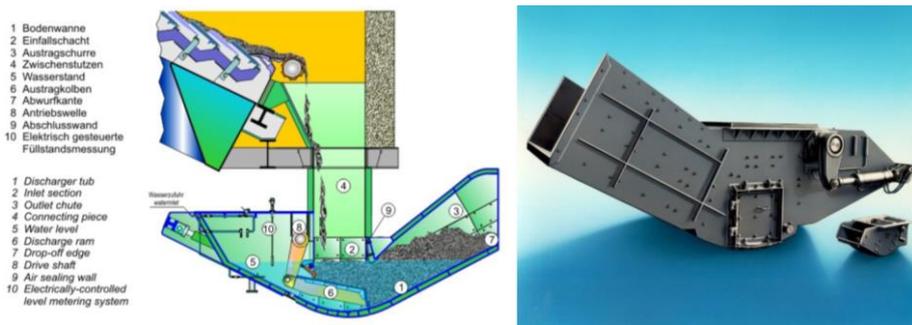
Abbildung 23: Geschätztes Aufkommen und Verbleib von Schlacken aus MVA in Deutschland im Jahr 2009 nach [ALW10], Quelle: [ITA09]



Geschätztes Aufkommen und Verbleib von Schlacken aus MVA in Deutschland im Jahr 2009 nach [ALW10], Quelle: [ITA09]

Die Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA) definiert in ihrem Merkblatt über die Entsorgung von Abfällen aus Verbrennungsanlagen für Siedlungsabfälle (LAGA M19) Hausmüllverbrennung (HMV)-Rohschlacken (HMV-Rohaschen) als „Rostabwurf und Rostdurchfall anfallendes Gemenge aus gesinterten Verbrennungsprodukten (Schlacken), Eisenschrott und anderen Metallen, Glas und Keramikscherben, anderen mineralischen Bestandteilen sowie unverbrannten Resten“ [LAG94, S.3]. Unter HMV-Schlacken (HMV-Aschen) werden aufbereitete und gealterte HMV-Rohschlacken verstanden. Die HMV-Rohschlacken fallen am Ende der Verbrennungszone in einen Entschlacker. Lange Zeit war die sogenannte Nassentschlackung Stand der Technik in kommerziellen Müllverbrennungsanlagen [ALW10]. Die heißen HMV-Rohschlacken fallen in ein Wasserbad und werden aus dem Entschlacker, wie in Abbildung 24 (links) dargestellt, mechanisch ausgetragen. Aufgabe des Nassentschlackers ist zum einen die Asche zu kühlen und zum anderen fungiert er als luftdichter Abschluss zum Feuerungsraum, wodurch der Eintrag von Falschluff in die Feuerung vermieden wird. Mithilfe eines in den Nassentschlacker integrierten Schlackewäschers können leicht lösliche Elemente aus den Schlacken gelöst werden [MEI08].

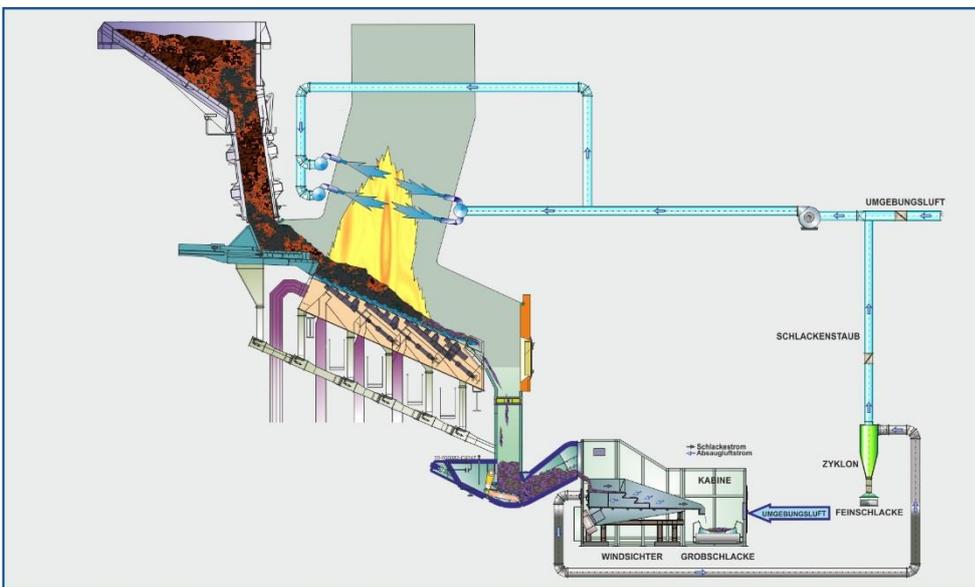
Abbildung 24: MARTIN Entschlacker [MAR16a]



MARTIN Entschlacker; Schematischer Aufbau (links) und MARTIN Entschlacker (rechts) [MAR16a]

Neben der Nassentschlackung etabliert sich auch zunehmend das Verfahren der Trockenentschlackung. Erste Systeme sind auf dem Markt verfügbar, z. B. von der Fa. MARTIN GmbH für Umwelt- und Energietechnik und werden in großtechnischen Anlagen eingesetzt [ALW10]. Abbildung 25 zeigt den schematischen Aufbau der MARTIN Trockenentschlackung. Mittels Windsichtung werden die Rohschlacken in Grob- und Feinschlacke sowie Schlackenstaub klassiert, wobei Feinschlacke und Schlackenstaub eine Korngröße < 4 mm aufweisen. Durch den Einsatz der Trockenentschlackung wird der Wasserverbrauch reduziert und somit Kosten bei Wasser und Transport eingespart [MAR16b]. Des Weiteren zeigen Studien von Quicker et al., dass bei der Trockenentschlackung Wertstoffe effektiver und mit höherer Qualität abgetrennt werden können [QUI15].

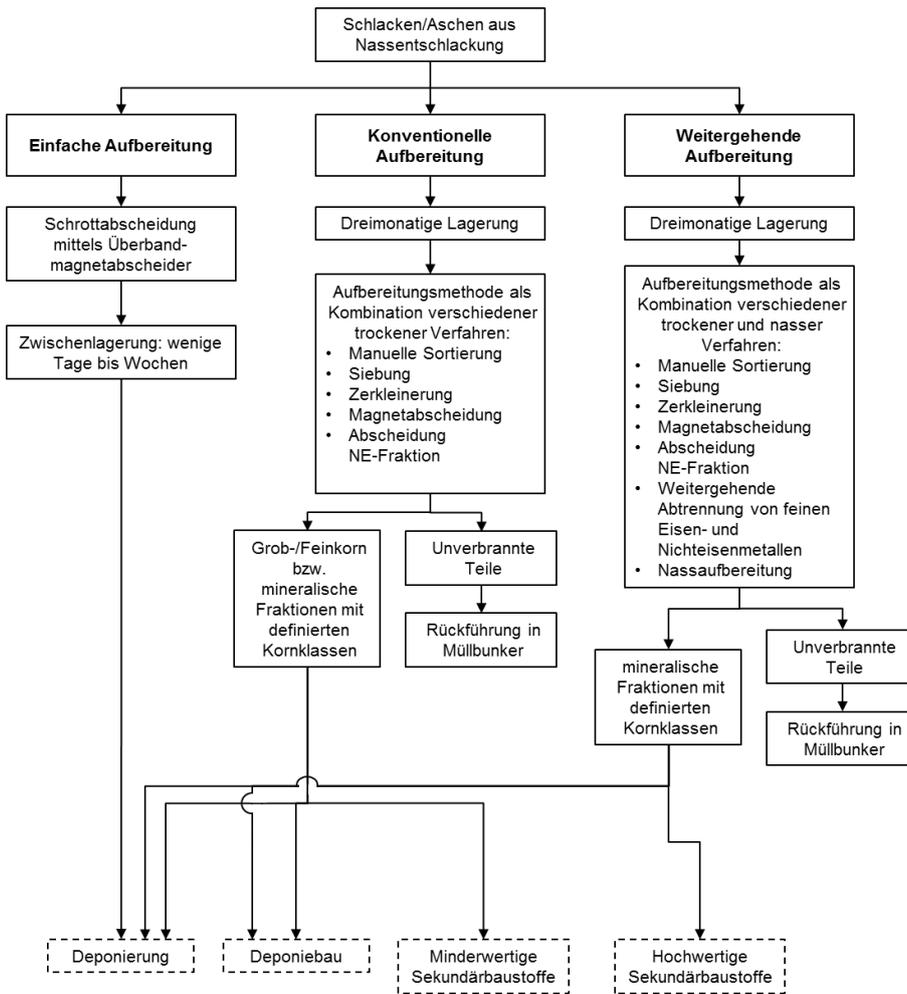
Abbildung 25: MARTIN Trockenentschlackung [MAR16b]



MARTIN Trockenentschlackung; Schematische Darstellung des Verfahrens [MAR16b]

Nach der Entschlackung kommen verschiedene Aufbereitungsverfahren zum Einsatz. Deren Art und Umfang hängen maßgeblich von dem für die Schlacken und Aschen vorgesehenen Entsorgungsweg ab. Abbildung 26 gibt einen Überblick zum Stand der Aufbereitungstechniken von Schlacken aus der Nassentschlackung. Die Schlacken sind während der Aufbereitung in der Regel noch feucht und werden nicht getrocknet. Bei den Aufbereitungstechniken wird zwischen einfacher, konventioneller und weitergehender Aufbereitung unterschieden. Je mehr Aufbereitungsschritte eingesetzt werden, umso höher soll die erreichte Schlackenqualität sein [MEI08].

Abbildung 26: Übersicht Stand der Aufbereitungstechniken von Schlacken aus der Nassentschlackung



Übersicht Stand der Aufbereitungstechniken von Schlacken; eigene Darstellung in Anlehnung an [MEI08]

Bevor die Schlacken den verschiedenen Aufbereitungsmethoden bei der konventionellen und der weitergehenden Aufbereitung unterzogen werden, findet eine dreimonatige Lagerung, welche auch in der LAGA M19 gefordert wird, statt. In diesem Zeitraum finden verschiedene Alterungsprozesse in den Schlacken statt. Ziel der Alterung ist eine Verbesserung der Volumenbeständigkeit und des Elutionsverhaltens. Die Schlacken sollen mietenförmig gelagert werden. Durch eine Durchlüftung und Befeuchtung kann die Alterung positiv beeinflusst werden [LAG94]. Die Rohschlacke ist nicht stabil und reagiert unter Wechselwirkung mit der Umgebungsatmosphäre. Wesentliche Reaktionen sind Carbonatisierung sowie Sulfatreaktionen. Im Fall der Carbonatisierung reagiert das während des Verbrennungsprozesses gebildete Calciumoxid zu Calciumhydroxid, welches sich anschließend mit dem Kohlendioxid der Luft zu verschiedenen Carbonatphasen (vorwiegend Calciumcarbonat) wandelt. Die Carbonatisierung stellt einen bedeutenden Einflussfaktor auf die Stabilität der Schlacke dar. Die Carbonatisierungsprozesse haben eine Abnahme des pH-Werts um 1 - 3 Einheiten sowie eine Zunahme des anorganischen Gesamtkohlenstoffs (TIC) zur Folge. Die Sulfatreaktionen bedingen maßgeblich die Raumbeständigkeit der Schlacke, da die ablaufenden Reaktionen oft unter Volumenänderung stattfinden. Einerseits löst sich während der Sulfatreaktionen das Calciumsulfat in den Porenwässern und kann abgetragen werden. Andererseits bilden sich wasserhaltige Sulfatphasen wie z. B. das Hemihydrat Bassanit oder Gips. Sind in der Schlacke Aluminiumverbindungen vorhanden, kann es zur Ausbildung von Calciumaluminatphasen wie z. B. Ettringit kommen. Während der Alterung steigen oft der Glühverlust,

der TIC sowie die spezifische Oberfläche der Schlacken. Durch Bestimmung dieser Komponenten kann auch der Alterungsverlauf der Schlacken ermittelt werden [MEI08]

### 3.3 Verhalten von nanoskaligem Titandioxid in Deponien

Erste Untersuchungen zur Freisetzung von Titandioxid-Nanopartikeln aus Deponien über das Sickerwasser wurden von Burkhardt et al [BUR16] am Beispiel von zwei Züricher Inertstoffdeponien durchgeführt. Dabei wurde neben konventioneller Analytik auf Titan mittels ICP-OES auch eine automatisierte REM/TEM-EDX Analytik zur Detektion und Charakterisierung der Partikelgrößen und -morphologien eingesetzt. Mittels dieser Methodik konnten etwa 1 - 3 % der detektierten Partikel als  $\text{TiO}_2$  identifiziert werden. Aufgrund unterschiedlicher Morphologien konnte zwischen künstlich hergestellten (eher rundlich) und natürlichen Partikeln (eher scharfkantige Partikel) unterschieden werden. Hierbei wurden im Sickerwasser die runden Partikel vermehrt gefunden, was auf einen Eintrag an künstlich hergestelltem Titan aus Bauabfällen wie z. B. Farb- oder Putzresten schließen lässt. Die  $\text{TiO}_2$ -Partikel lagen sowohl ungebunden, als auch in Partikelgemeinschaften mit Größen bis zu mehreren Mikrometern im Sickerwasser vor. Bereits in früheren Studien konnten Kaegi et al [KAE08] in Fassadenabflüssen ähnliche matrixgebundene  $\text{TiO}_2$ -Partikel nachweisen.

### 3.4 Chemische Analytik

#### 3.4.1 Gesamtgehalts Analytik

Für die Bestimmung der Ti-Gesamtgehalte in den Sickerwasserproben und Säulenperkolaten wurden die wässrigen Proben bei 105 °C eingedampft und einem Flusssäureaufschluss unterzogen (4,8 mL  $\text{HNO}_3$  + 0,2 mL HF, Komplexierung mit 1 mL Borsäure). Die Gesamtgehaltsbestimmung erfolgte mittels ICP-OES unter Mitführung von Blindwerten, Rekalibrierstandards, ICP-Multielement-Standards und zertifizierten Referenzmaterialien. Die detektierten Konzentrationen aller Messungen befanden sich über den errechneten Nachweisgrenzen. Für die meisten Darstellungen dieser Ergebnisse im Folgenden wurden ermittelte Titangehalte in Titandioxidgehalte umgerechnet.

#### 3.4.2 Nanopartikel Analytik

Die spICP-MS Analysen wurden an einer Agilent ICP-QQQ-MS 8900 durchgeführt. Zur empfindlichen Messung des Titangehaltes über das Hauptisotop  $^{48}\text{Ti}$  in der calciumreichen Matrix des Sickerwassers (Störung durch  $^{48}\text{Ca}$ ) wurde eine MS/MS Methode mit  $\text{NH}_3$  als Reaktionsgas angewendet. Titan wird in diesem Modus über die Adduktion [ $^{48}\text{TiNH}$ ] $^+$  mit einem Masse/Ladungsverhältnis (m/z) von 63 erfasst. Es wurde im spICP-MS Modus mit einer Dwell-time von 100  $\mu\text{s}$  für jeweils 60 s ein transientes Signal aufgenommen und die erhaltene Signalverteilung (Beispiel Abbildung 27) über das spICP-MS Tool der Agilent MassHunter Software in eine anzahlbasierte Größenverteilung umgerechnet. Die für die Umrechnung notwendige Zerstäubeffizienz des Probeneinführungssystems wurde mittels eines 60 nm Goldnanopartikelstandards ermittelt. Der Schwellenwert zur Unterscheidung von Hintergrundsignalen und Partikelevents in den erhaltenen Signalverteilungen wurde manuell per visueller Prüfung der Verteilung festgelegt und für alle gemessenen Proben zur besseren Vergleichbarkeit möglichst ähnlich gesetzt.

Eine Differenzierung zwischen natürlichen Partikeln und möglichen anthropogenen Einträgen ist nicht möglich, da die verwendete Methode prinzipiell keine Aussage über die genaue elementare Zusammensetzung der gemessenen Partikel ermöglicht. So wurde bei der Auswertung der Experimente angenommen, dass es sich um Titandioxid handelt. Die gemessenen Titansignalspitzen wurden dementsprechend unter Berücksichtigung der jeweiligen Massenanteile der Zielverbindung in Partikelgrößen umgerechnet.

Abbildung 27: Beispiel für transientes Signal im single-particle mode der ICP-MS.

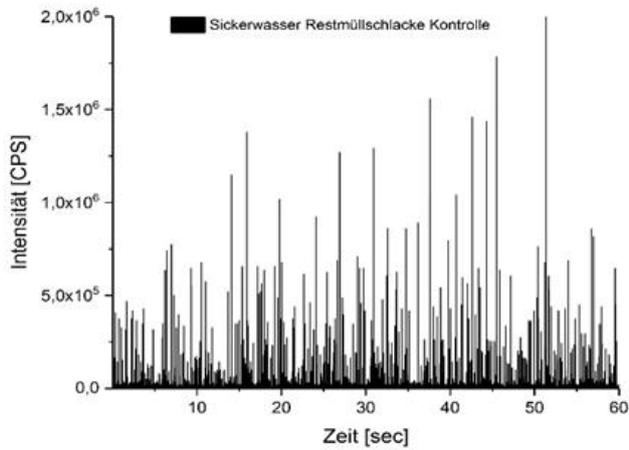
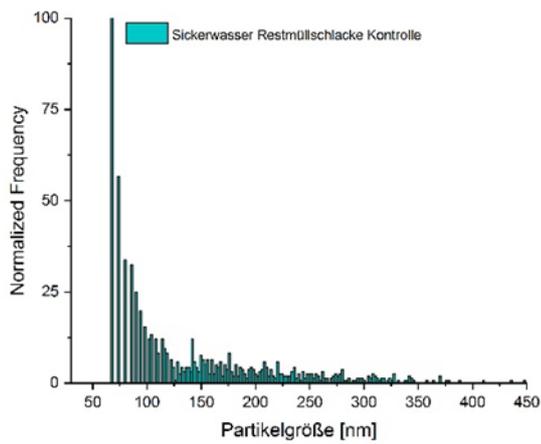


Abbildung 28: Beispiel für eine aus einem transienten Signal auf Basis von Kalibration und Annahme sphärischer Partikel der Zusammensetzung und Dichte von  $\text{TiO}_2$  errechnete anzahlbasierte Partikelgrößenverteilung.

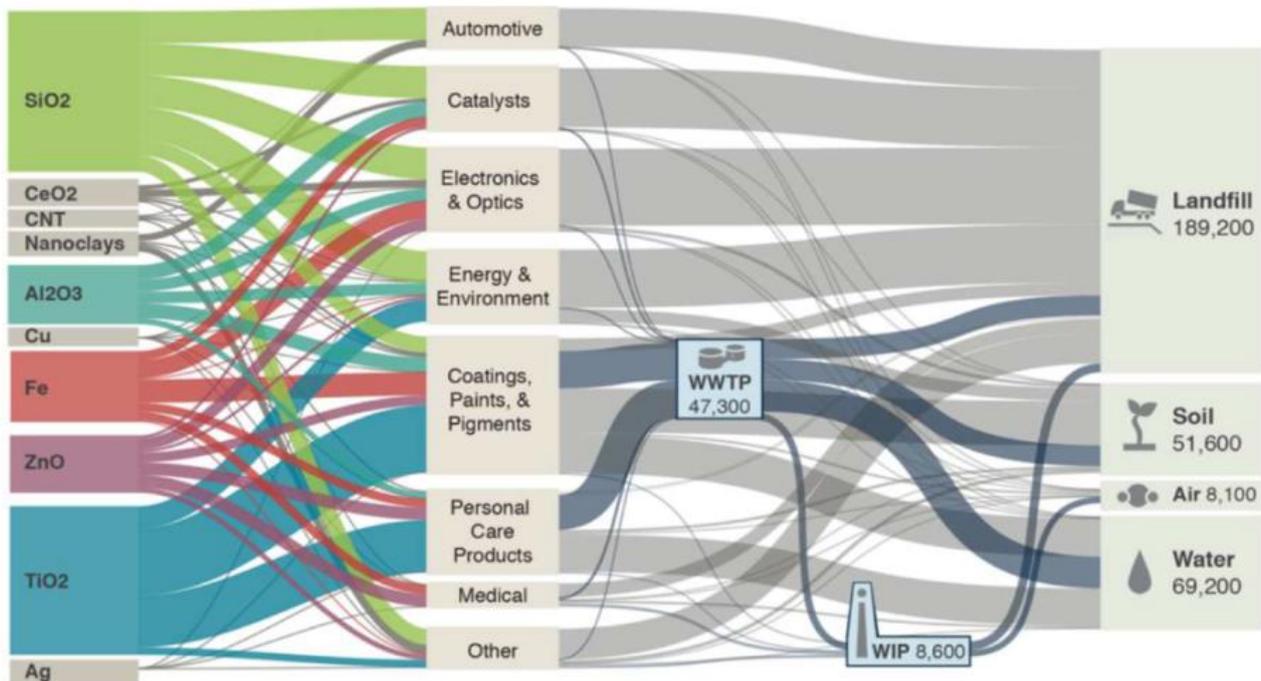


## 4 Praktische Untersuchungen im Rahmen des Forschungsvorhabens

### 4.1 Wahl des Nanomaterials (AP 2.1)

Hinsichtlich einer möglichen Gefährdung sind die Verbreitung und die Einsatzmengen des Nanomaterials von großer Bedeutung. Die Einsatzstoffe mit der größten Mengenrelevanz sind insbesondere  $\text{SiO}_2$  und  $\text{TiO}_2$  (vgl. Abbildung 29) [BUR16, KEL14].  $\text{SiO}_2$  ist als Tracer jedoch ungeeignet, da hohe Hintergrundkonzentrationen in den Verbrennungsrückständen zu erwarten sind, was eine Detektion sowie belastbare Analytik deutlich erschwert. Aus demselben Grund sind auch Eisen-, Zink- und Aluminiumoxide, welche ebenfalls nennenswerte Anteile aufweisen, als Tracer wenig geeignet. Weiterhin sind Carbon-Nano-Tubes und Nanosilber hinsichtlich der verarbeiteten Mengen durchaus relevant, allerdings aus wirtschaftlichen Gesichtspunkten keine Option für das Vorhaben. In anderen Forschungsprojekten [LAN16, WAL12] wurde zudem Cerdioxid im nanoskaligen Maßstab eingesetzt, da sich Cerdioxid ebenfalls sehr gut als Tracer eignet. Vor dem Hintergrund der vorliegenden Erfahrung von Fraunhofer UMSICHT mit nanoskaligem Titandioxid hinsichtlich Einbringung des Materials in eine Feuerung und der relevanten Analytik sowie den Produktionsmengen von nanoskaligem Titandioxid und der Relevanz des Stoffes für beide Entsorgungspfade (Abwasser und Abfall) wurde nanoskaliges Titandioxid als Modellsubstanz gewählt.

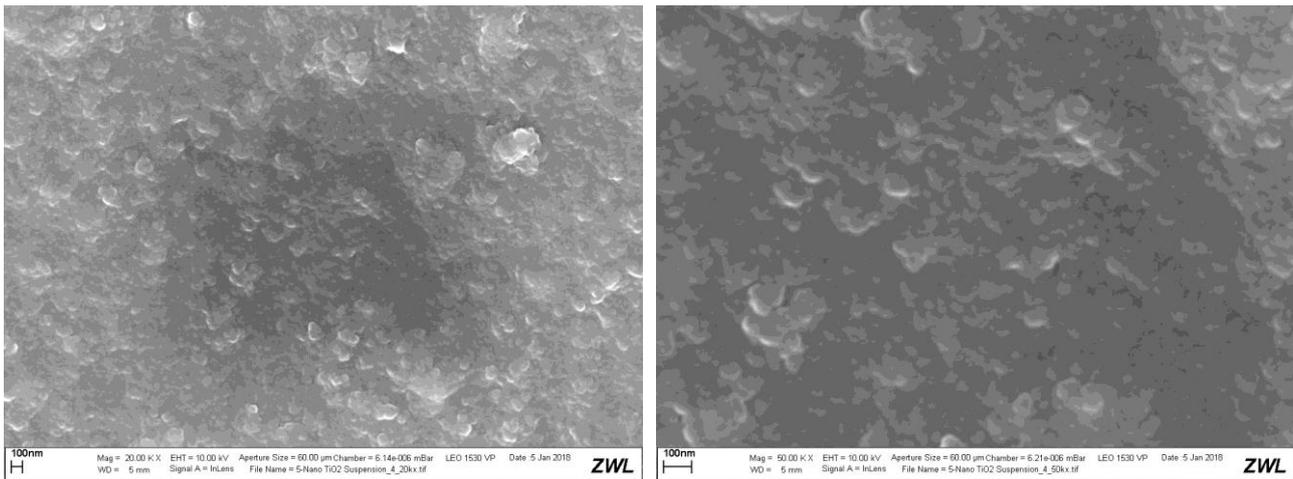
Abbildung 29: Global erwartete Emissionspfade [KEL14]



Global erwartete Emissionspfade sowie deren Verbleib in der Umwelt [KEL14]

Für die Versuche wurde das Produkt Hombikat UV 100 WP der Fa. Huntsman/VENATOR eingesetzt. Bei dem Produkt handelt es sich um eine wässrige Suspension/Dispersion auf Basis von Hombikat UV 100, mit einem Gehalt an  $\text{nTiO}_2$  von ca. 42 Ma.-%. Die mittels XRD bestimmte Kristallitgröße ist  $< 10$  nm. Der Einsatzbereich der Suspension liegt in der Herstellung von Anstrichmitteln, Druckfarben und Kittlen, UV-Absorbern sowie Transparentlacken [VEN17] [VEN18]. Abbildung 30 zeigt REM-Aufnahmen der  $\text{nTiO}_2$ -Suspension bei verschiedenen Vergrößerungen.

Abbildung 30: REM-Aufnahmen der nTiO<sub>2</sub>-Suspension bei verschiedenen Vergrößerungen



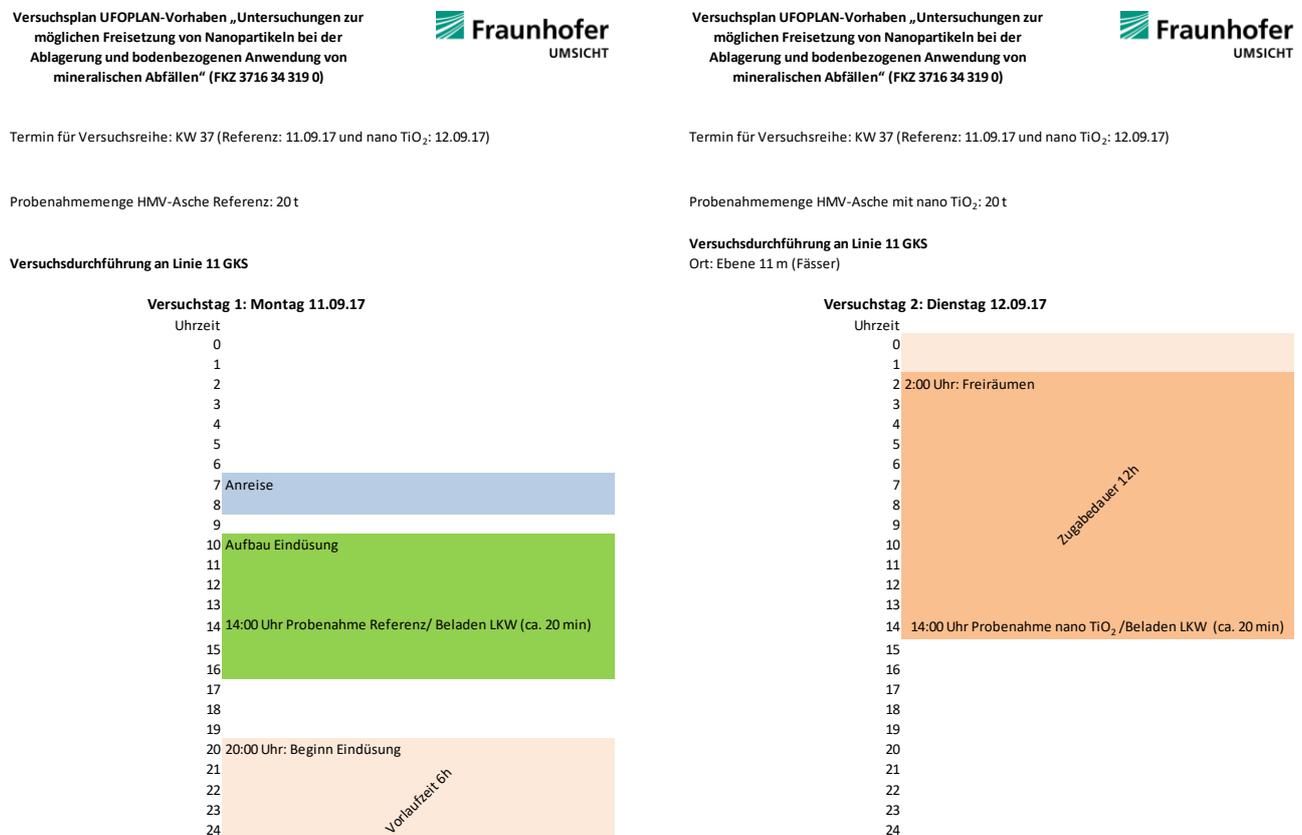
REM-Aufnahmen der nTiO<sub>2</sub>-Suspension in 20.000-facher (links) und 50.000-facher (rechts) Vergrößerung

## 4.2 Herstellung der Verbrennungsrückstände (AP 2.2)

### 4.2.1 Verbrennungsversuche in der Hausmüllverbrennungsanlage GKS

Abbildung 31 zeigt den Zeitplan für die Verbrennungsversuche im GKS. Am ersten Versuchstag wurden die Referenzversuche und am zweiten Versuchstag die Versuche mit nTiO<sub>2</sub>-Zugabe an der Linie 11 des GKS durchgeführt.

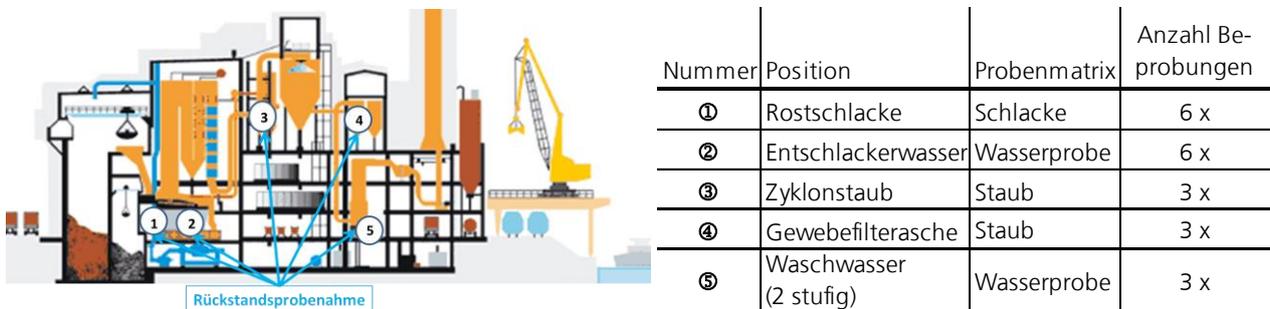
Abbildung 31: Zeitplan für die Verbrennungsversuche im GKS



Zeitplan für den Referenzversuch (links) und den Versuch mit nTiO<sub>2</sub>-Zugabe (rechts)

In Abbildung 32 ist der Probenahmeplan für die Messstellen im GKS dargestellt. Je Versuchstag wurden die Rostasche und das Entschlackerwasser jeweils 6-mal sowie Zyklonstaub, Gewebefilterasche und Waschwasser jeweils 3-mal beprobt.

Abbildung 32: Probenahmeplan für die Messstellen im GKS



Schematische Darstellung der Anlage (links) und Übersicht der Probenahmestellen (rechts)

Abbildung 33 zeigt die beprobten Probenahmestellen für Rostschlacke, Entschlackerwasser, Zyklonstaub, Gewebefilterasche sowie Waschwasser im GKS. Die Proben der Rostschlacke wurden in den weiteren Versuchen genutzt, wohingegen die restlichen Proben als Rückstellproben fungierten und aus Gründen der Qualitätssicherung genommen, aber nicht analysiert wurden.

Abbildung 33: Probenahmestellen Rückstände im GKS



Rostschlacke (links oben); Entschlackerwasser (Mitte oben); Zyklonstaub (links oben); Gewebefilterasche (links unten); Waschwasser Stufe 1 (Mitte unten); Waschwasser Stufe 2 (rechts unten)

Die Einbringung des Nanomaterials erfolgte über die Löschwassereindüsung des Müllaufgabetrichters, d.h. die  $n\text{TiO}_2$ -Suspension wurde oberflächlich auf den Hausmüll aufgetragen (vgl. Abbildung 34). Das  $n\text{TiO}_2$  wurde über einen Zeitraum von 18 h zugegeben. Um An- und Ablagerungseffekte soweit wie möglich zu minimieren und die Verweildauer zu berücksichtigen, wurde nach einer Vorlaufzeit von 6 h mit der Beprobung begonnen. Im Versuchszeitraum wurden insgesamt 1440 kg an  $n\text{TiO}_2$ -Suspension zugegeben, was einer Erhöhung des Titananteils im Müll von 0,291 Ma.-% auf insgesamt 0,449 Ma.-% im Hausmüll entspricht (vgl. Tabelle 1).

Abbildung 34: Eindüsung des Nanomaterials im GKS



nTiO<sub>2</sub>-Suspension (links), Vorrichtung zur Einbringung der Nanomaterial-Suspension mit Vorlagebehälter, Waage und Schlauchpumpe (Mitte); Löschwasserdüsen zur Einbringung der Titandioxid-Suspension in den Brennstofftrichter (rechts)

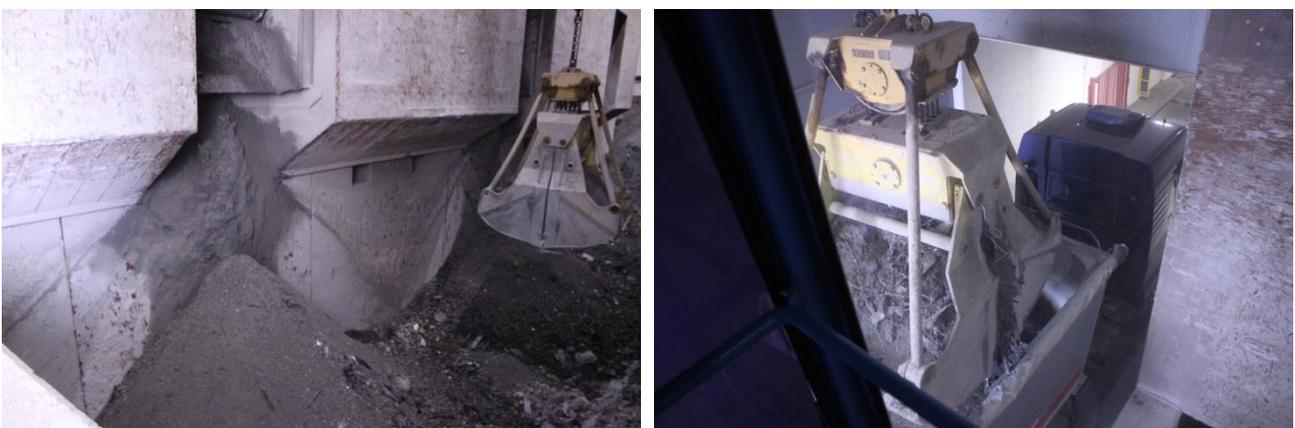
Tabelle 1: Übersicht Zugabemengen nTiO<sub>2</sub>-Suspension GKS

	Einheit	Referenz	nTiO <sub>2</sub>
Mittlerer Hintergrundgehalt an Titan im Müll*	[Ma.-%]	0,158	0,158
Mittlere Masse Müll/Linie	[kg/h]	6451	6926
Mittlere Zugabe nTiO <sub>2</sub> -Suspension	[kg/h]	---	80
Zugabedauer	[h]	---	18
Gesamte Masse an nTiO <sub>2</sub> -Suspension	[kg]	---	1440
Erreichter Titangehalt im Müll	[Ma.-%]	0,158	0,449
<b>Erhöhung des Titangehalts durch nTiO<sub>2</sub>-Zugabe</b>	<b>[Ma.-%]</b>	<b>---</b>	<b>0,291</b>

\*Aus regelmäßigen Analysen des Betreibers

An beiden Versuchstagen wurde die Rohschlacke der Linie 11 im Schlackebunker gesammelt und per LKW zur Schlackeaufbereitung der MAV Kelheim transportiert (vgl. Abbildung 35).

Abbildung 35: Verladung der Schlacke im GKS



Blick in den Schlackebunker (links); Beladen des LKWs (rechts)

#### 4.2.2 Schlackeaufbereitung in der MAV Kelheim

Die Rohschlacken (Referenz/ $n\text{TiO}_2$ ) wurden ca. 3 Wochen bei der MAV Kelheim gelagert (vgl. Abbildung 36). Anschließend erfolgte die Schlackeaufbereitung wie in Abbildung 37 dargestellt. Zunächst wurde die Referenz-Rohschlacke durch die Anlage gefahren. Anschließend wurde die Anlage gereinigt und die  $n\text{TiO}_2$ -Rohschlacke durchgesetzt.

Abbildung 36: Zwischenlagerung der Rohschlacken bei der MAV Kelheim



Referenz-Rohschlacke (links) und  $n\text{TiO}_2$ -Rohschlacke (rechts)

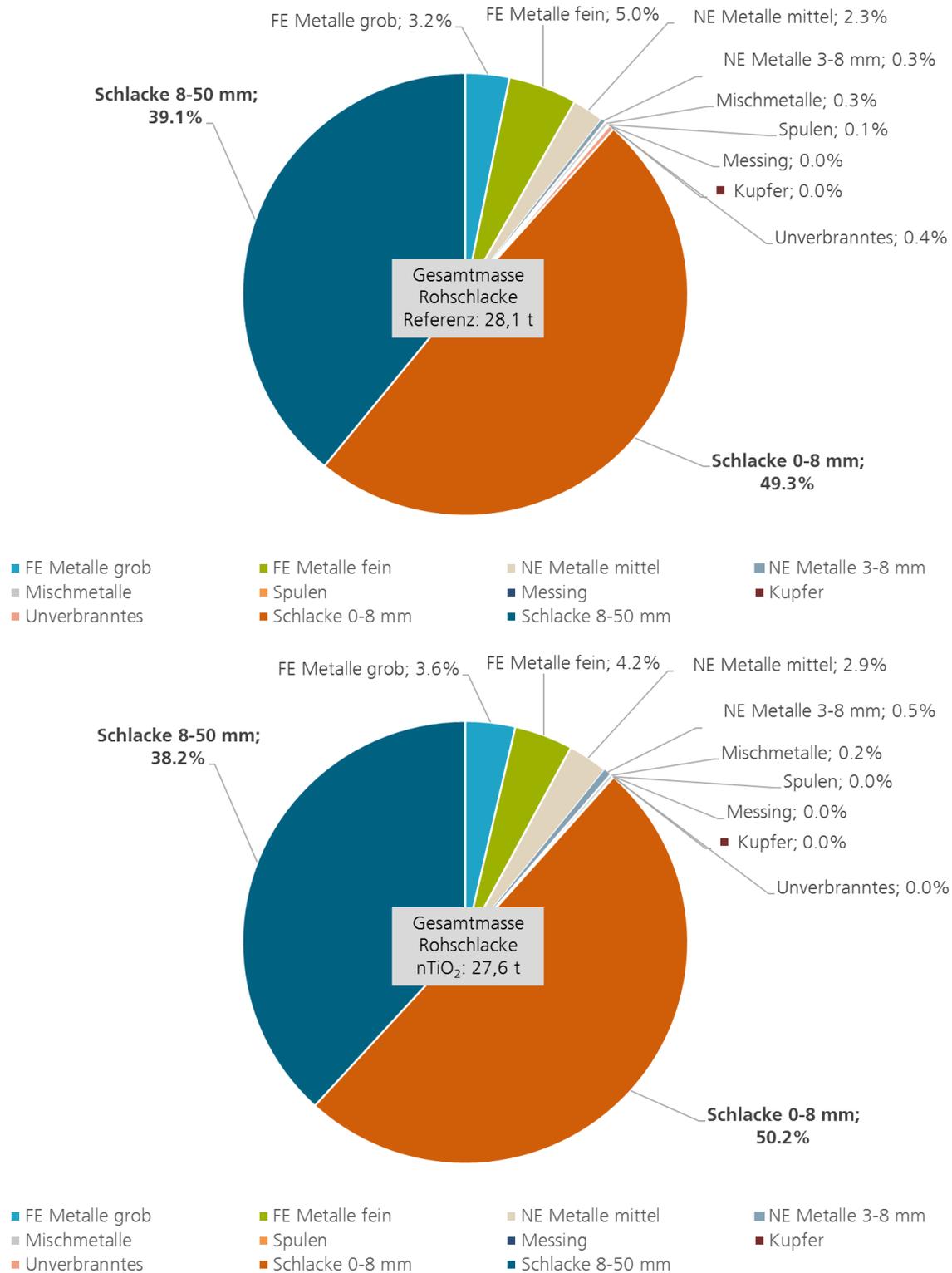
Abbildung 37: Schlackeaufbereitung in der MAV Kelheim



Aufgabe der Rohschlacken mittels Radlader (oben); Aufbereitungsanlage der MAV Kelheim

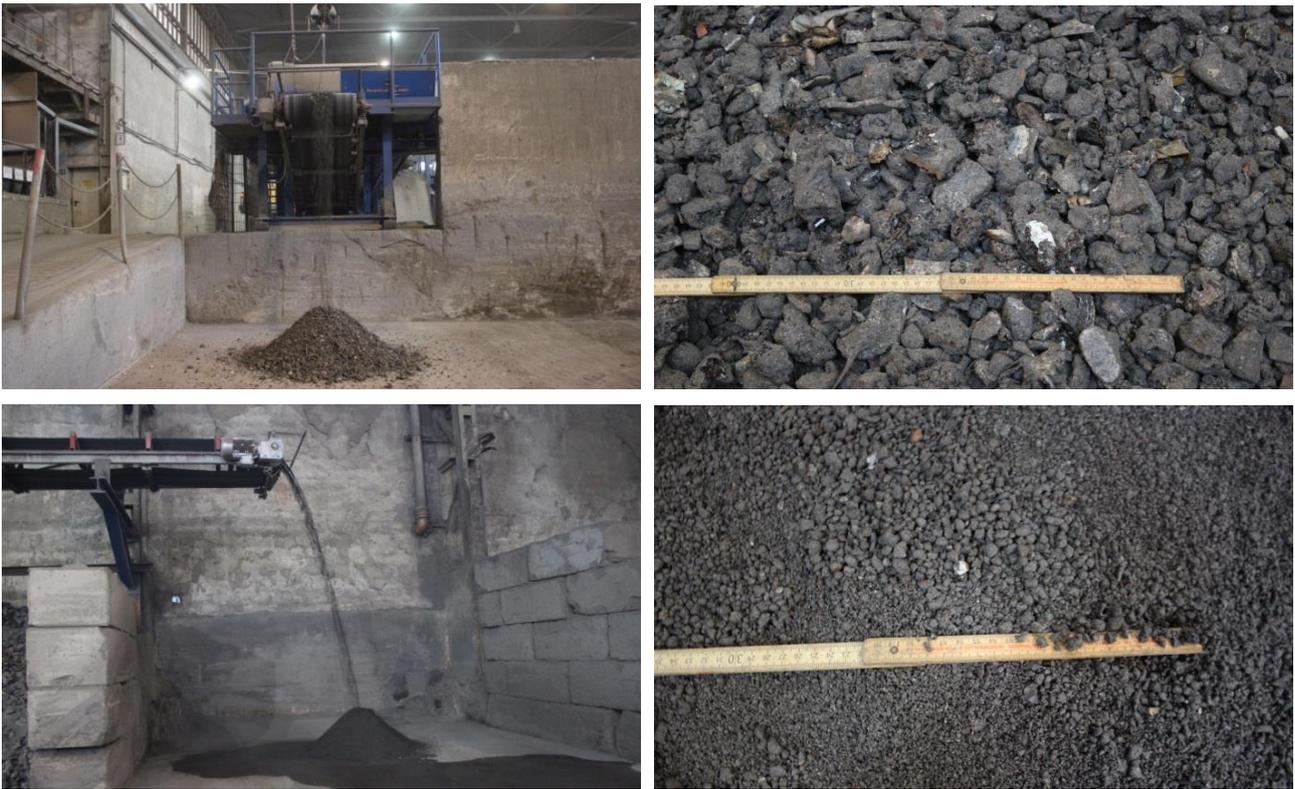
Während der Aufbereitung werden die Eisen- und NE-Metalle mittels FE/NE-Abscheider abgetrennt. Abbildung 38 enthält eine Übersicht der mengenmäßigen Zusammensetzung der Referenz-Schlacke und der nTiO<sub>2</sub>-Schlacke. Aus der Aufbereitung der Rohschlacke wird eine Fein- (Körnung 0 - 8 mm) und eine Grobfraction (Körnung 8 - 50 mm) gewonnen (siehe Abbildung 39).

Abbildung 38: Übersicht Zusammensetzung Schlacke



Übersicht der Zusammensetzung der Referenz-Rohschlacke (oben) und nTiO<sub>2</sub>-Rohschlacke (unten)

Abbildung 39: Aufbereitete Schlacke



Aufbereitete Schlacke 8 - 50 mm (oben links / oben rechts), aufbereitete Schlacke 0 - 8 mm (unten links / unten rechts)

Die aufbereiteten Schlacken wurden anschließend zur weiteren Lagerung nach Sulzbach-Rosenberg transportiert. Nach einer Lagerung von insgesamt 3 Monaten wurde ein Teil der Schlacke an das Fraunhofer IME für die weiteren Versuchsreihen geliefert.

Abbildung 40: Weitere Zwischenlagerung der aufbereiteten Schlacken



Aufbereitete Schlacke Referenz (links) und aufbereitete Schlacke nTiO<sub>2</sub> (rechts) gegen Ende der 3-monatigen Lagerung

#### 4.2.3 Verbrennungsversuche in der Klärschlammverbrennungsanlage ZVK Steinhäule

In Abbildung 41 ist der Zeitplan für die Verbrennungsversuche im ZVK Steinhäule dargestellt. Am ersten Versuchstag fanden die Referenzversuche und am zweiten Versuchstag die Versuche mit nTiO<sub>2</sub>-Zugabe an der Linie 3 des ZVK Steinhäule statt.

Abbildung 41: Zeitplan für die Verbrennungsversuche im ZVK Steinhäule

Versuchsplan UFOPLAN-Vorhaben „Untersuchungen zur möglichen Freisetzung von Nanopartikeln bei der Ablagerung und bodenbezogenen Anwendung von mineralischen Abfällen“ (FKZ 3716 34 319 0)



Versuchsplan UFOPLAN-Vorhaben „Untersuchungen zur möglichen Freisetzung von Nanopartikeln bei der Ablagerung und bodenbezogenen Anwendung von mineralischen Abfällen“ (FKZ 3716 34 319 0)



Termin für Versuchsreihe: KW 38 (Referenz: 18.09.17 und nano TiO<sub>2</sub>: 19.09.17)

Termin für Versuchsreihe: KW 38 (Referenz: 18.09.17 und nano TiO<sub>2</sub>: 19.09.17)

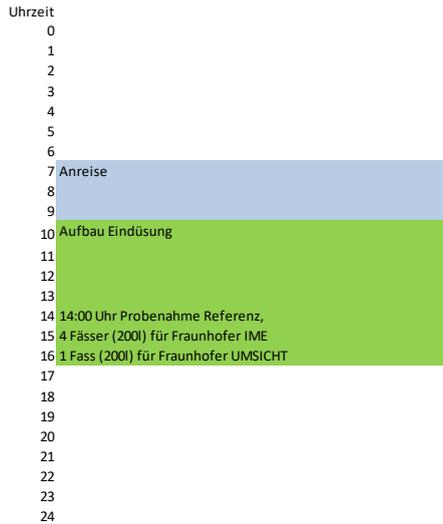
Probenahmemenge Klärschlammasche Referenz: ca. 2 t

Probenahmemenge Klärschlammasche mit nano TiO<sub>2</sub>: 2 t

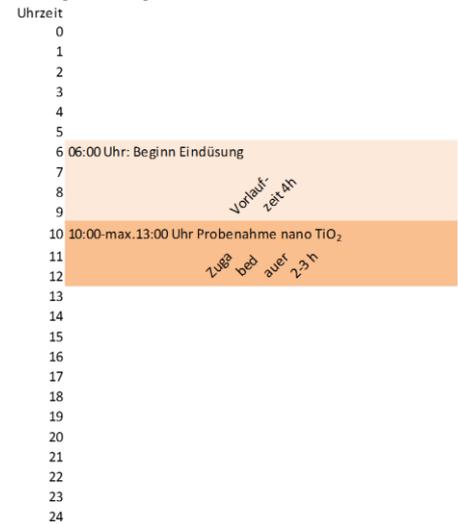
Versuchsdurchführung an Linie 3

Versuchsdurchführung an Linie 3  
Ort: Feststoffpumpen UG

**Versuchstag 1: Montag 18.09.17**



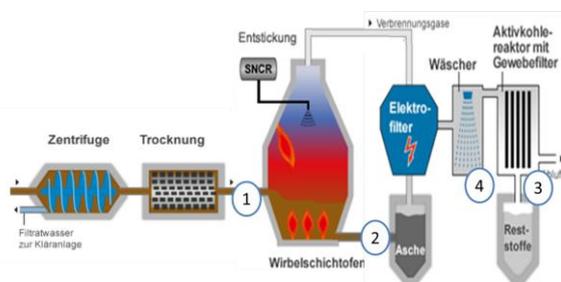
**Versuchstag 2: Dienstag 19.09.17**



Zeitplan für den Referenzversuch (links) und den Versuch mit nTiO<sub>2</sub>-Zugabe (rechts)

In Abbildung 42 ist der Probenahmeplan für die Messstellen im ZVK Steinhäule dargestellt. Abbildung 43 zeigt die Probenahmestellen für getrockneten Klärschlamm, Klärschlammasche, Absorbens und Waschwasser. Die Proben der Klärschlammasche wurden in den weiteren Versuchen genutzt, wohingegen die restlichen Proben als Rückstellproben fungierten und aus Gründen der Qualitätssicherung genommen, aber nicht analysiert wurden.

Abbildung 42: Probenahmeplan für die Messstellen im ZVK Steinhäule



Nummer	Position	Probenmatrix	Anzahl Be- probungen
①	vor Feststoffpumpe	Klärschlamm	3 x
②	Klärschlammasche	Asche	6 x
③	Absorbens	Staub	3 x
④	Waschwasser (2 stufig)	Wasserprobe	3 x

Schematische Darstellung der Anlage (links) und Übersicht der Probenahmestellen (rechts)

Abbildung 43: Probenahmestellen im ZVK Neu-Ulm



Klärschlamm (links); Klärschlammasche (2. von links), Absorbens (Mitte); Waschwasser saure Stufe (2. von rechts); Waschwasser neutrale Stufe (rechts)

Die Einbringung des Nanomaterials erfolgte über einen Dreizack vor die Feststoffpumpe, d.h. die  $n\text{TiO}_2$ -Suspension wurde oberflächlich dem Klärschlammstrom zugegeben (vgl. Abbildung 44). Das  $n\text{TiO}_2$  wurde über einen Zeitraum von 6 h zugegeben.

Abbildung 44: Eindüsung des Nanomaterials im ZVK Steinhäule



Feststoffpumpe der Fa. Putzmeister (links); Vorrichtung zur Einbringung der Nanomaterial-Suspension mit Vorlagebehälter, Waage und Schlauchpumpe (Mitte); Dreizack zur Einbringung der Titandioxid-Suspension in den Klärschlamm (rechts)

Bei den Versuchen in der Klärschlammverbrennungsanlage ZVK Steinhäule wurde dem Klärschlamm insgesamt 630 kg an  $n\text{TiO}_2$ -Suspension über 6 h hinweg zugegeben. Dadurch ergibt sich eine Erhöhung von Titan im Klärschlamm auf 1,248 Ma.-% (vgl. Tabelle 2).

Tabelle 2: Übersicht Zugabemengen  $n\text{TiO}_2$ -Suspension ZVK Steinhäule

	Einheit	Referenz	$n\text{TiO}_2$
Mittlerer Hintergrundgehalt an Titan im Klärschlamm	[Ma.-%]	< 0,1	< 0,1
Mittlere Masse Klärschlamm/Linie	[kg TS*/h]	2171	2120
Mittlere Zugabe $n\text{TiO}_2$ -Suspension	[kg/h]	---	105
Zugabedauer	[h]	---	6
Gesamte Masse an $n\text{TiO}_2$ -Suspension	[kg]	---	630

	Einheit	Referenz	nTiO <sub>2</sub>
Erreichter Titangehalt im Klärschlamm	[Ma.-%]	< 0,1	1,248
<b>Erhöhung des Titangehalts durch nTiO<sub>2</sub>-Zugabe</b>	<b>[Ma.-%]</b>	<b>---</b>	<b>1,248</b>

\*TS: Trockensubstanz

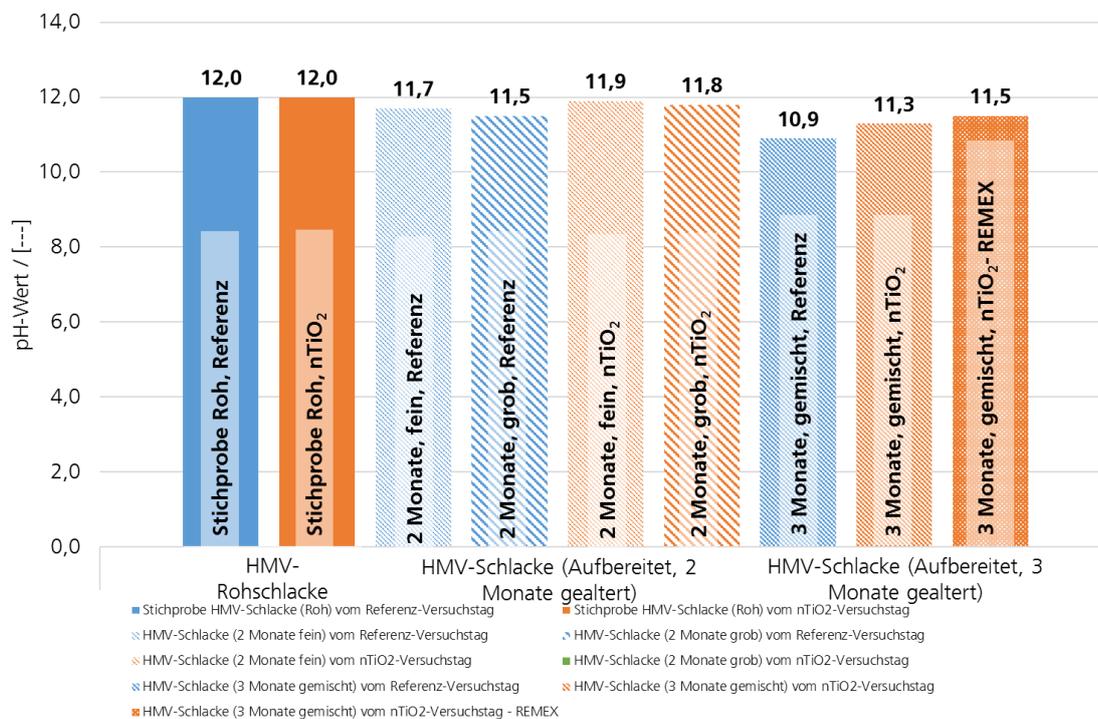
### 4.3 Charakterisierung der Verbrennungsrückstände (AP 3.1)

Im Rahmen der Charakterisierung der Verbrennungsrückstände wurden die frischen und gealterten Proben betrachtet sowie Hauptkomponenten, Nebenbestandteile und Schadstoffe entsprechend der relevanten Verordnungen (DepV, DüMV) bestimmt. Zusätzlich wurden die Proben auf den Gehalt an Titan analysiert und mittels REM-EDX untersucht.

#### 4.3.1 HMV-Schlacken

Abbildung 45 zeigt einen Vergleich der pH-Werte der Rohschlacke bzw. der aufbereiteten Schlacke zu verschiedenen Zeitpunkten der Alterung.

Abbildung 45: Vergleich der pH-Werte der HMV-Schlacken

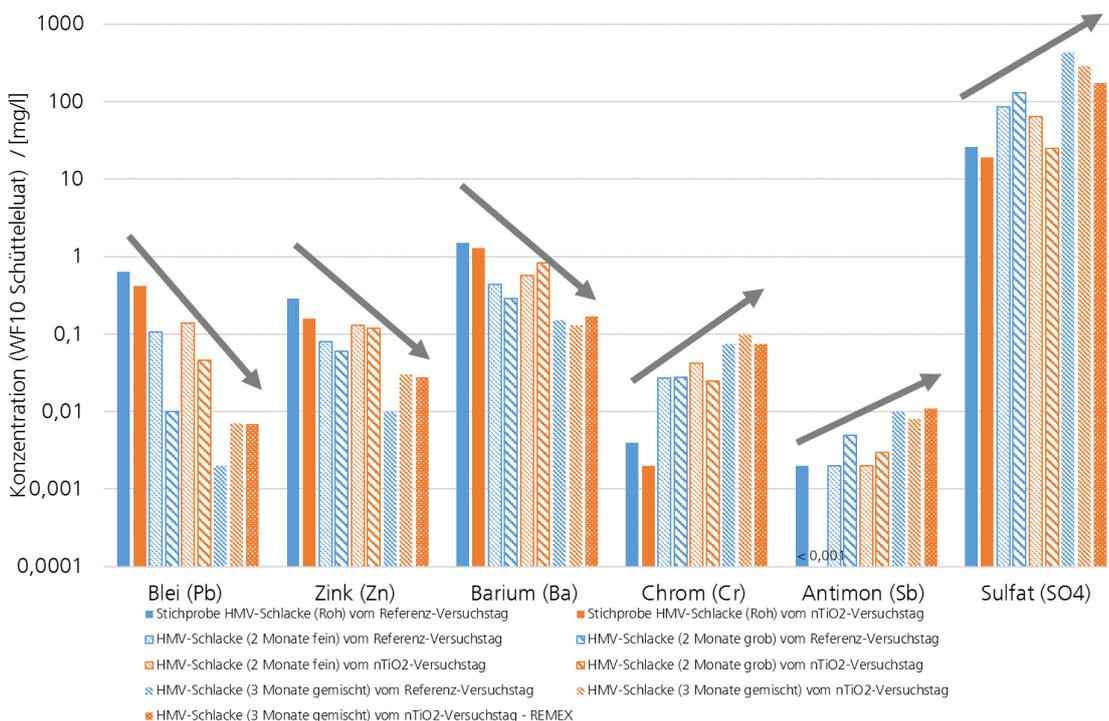


Vergleich der pH-Werte der Rohschlacke bzw. der aufbereiteten Schlacke zu verschiedenen Zeitpunkten der Alterung

Die Rohschlacken beider Versuchstage weisen einen pH-Wert von 12,0 auf. Dieser sinkt während der Alterung bei der Schlacke vom Referenz-Versuchstag auf 10,9 und bei der Schlacke vom nTiO<sub>2</sub>-Versuchstag auf 11,3. Typischerweise liegt der pH-Wert von Rohschlacke zwischen 12 - 13 und sinkt während der 3-monatigen Alterung aufgrund von Carbonatisierungsprozessen um 1 - 3 Einheiten. In einem pH-Wert Bereich von 12 - 12,5 lösen sich amphotere Metalle wie z. B. Blei besonders gut. Zudem können - mit sinkendem pH-Wert - Blei und Zink im Kristallgitter des Calciumcarbonats eingebaut werden, so dass sich deren Eluatkonzentration verringert. [MEI08]. Abbildung 46 enthält einen Vergleich ausgewählter Eluatkonzentrationen der Rohschlacke bzw. der aufbereiteten Schlacke zu verschiedenen Zeitpunkten der Alterung. In den Rohschlacken wurden bei einem pH-Wert von 12 deut-

lich höhere Bleigehalte im Eluat im Vergleich zu den gealterten Schlacken (mit niedrigeren pH-Werten) gemessen. Diese Tendenz zeigt sich zum Teil auch bei Zink und Barium. Ein konträres Verhalten wurde bei den Elementen Chrom und Antimon beobachtet. So wurden bei den Untersuchungen der gealterten Schlacken mit einem pH-Wert von ca. 11 höhere Konzentrationen an Chrom und Antimon im Vergleich zu den Rohschlacken gemessen. In der Regel lösen sich Metallionen wie Chromate und Molybdate im neutralen Bereich bei einem pH-Wert von 7 - 8 besonders gut [MEI08]. Vermutlich setzt dieser Effekt schon bei höheren pH-Werten ein. Im Laufe der Alterung der Schlacke werden außerdem lösliche, wasserhaltige Sulfatphasen gebildet [MEI08]. Die Bildung von Sulfatverbindungen kann auch in den Eluatkonzentrationen der Schlacken beobachtet werden. So wurden bei den untersuchten Schlacken nach der dreimonatigen Lagerung deutlich höhere Sulfatgehalte gemessen als zu Beginn.

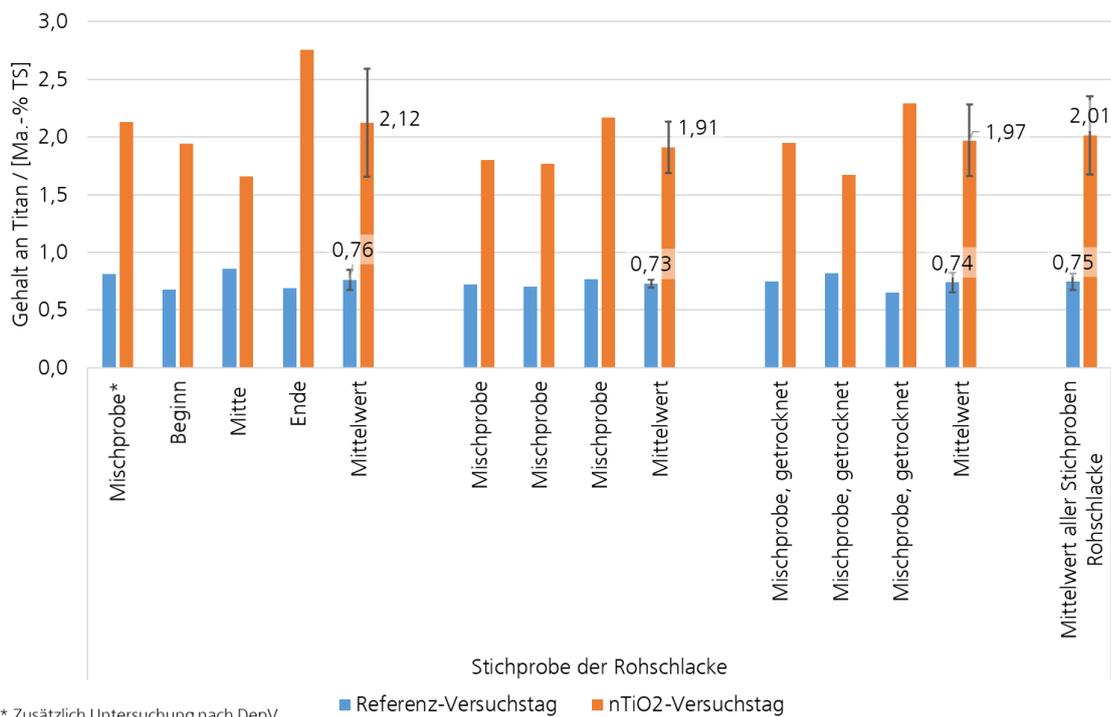
Abbildung 46: Ausgewählte Eluatkonzentrationen der HMV-Schlacken



Vergleich ausgewählter Eluatkonzentrationen der Stichproben der Rohschlacke bzw. der aufbereiteten Schlacke zu verschiedenen Zeitpunkten der Alterung

In Abbildung 47 sind die Titankonzentrationen von Stichproben der Rohschlacke am Auswurf des Entschlackers für die beiden Versuchstage dargestellt. Die Gehalte der nTiO<sub>2</sub>-Schlacke liegen im Mittel bei allen Proben um den Faktor ca. 2,7 höher als die der Referenz-Schlacke. Die Stichproben der Rohschlacke am Auswurf des Entschlackers nicht der Grundgesamtheit des Materials für die Aufbereitung, sondern sind wegen der Vermischung im Schlackebunker nicht repräsentativ für den Anteil an nTiO<sub>2</sub> in der Schlacke. Die Stichproben dienten der Erfassung des zeitlichen Verlaufs des Titangehalts. Eine Beprobung der Schlackehaufwerke bei der MAV Kelheim vor der Aufbereitung erfolgte im Rahmen der Versuche nicht.

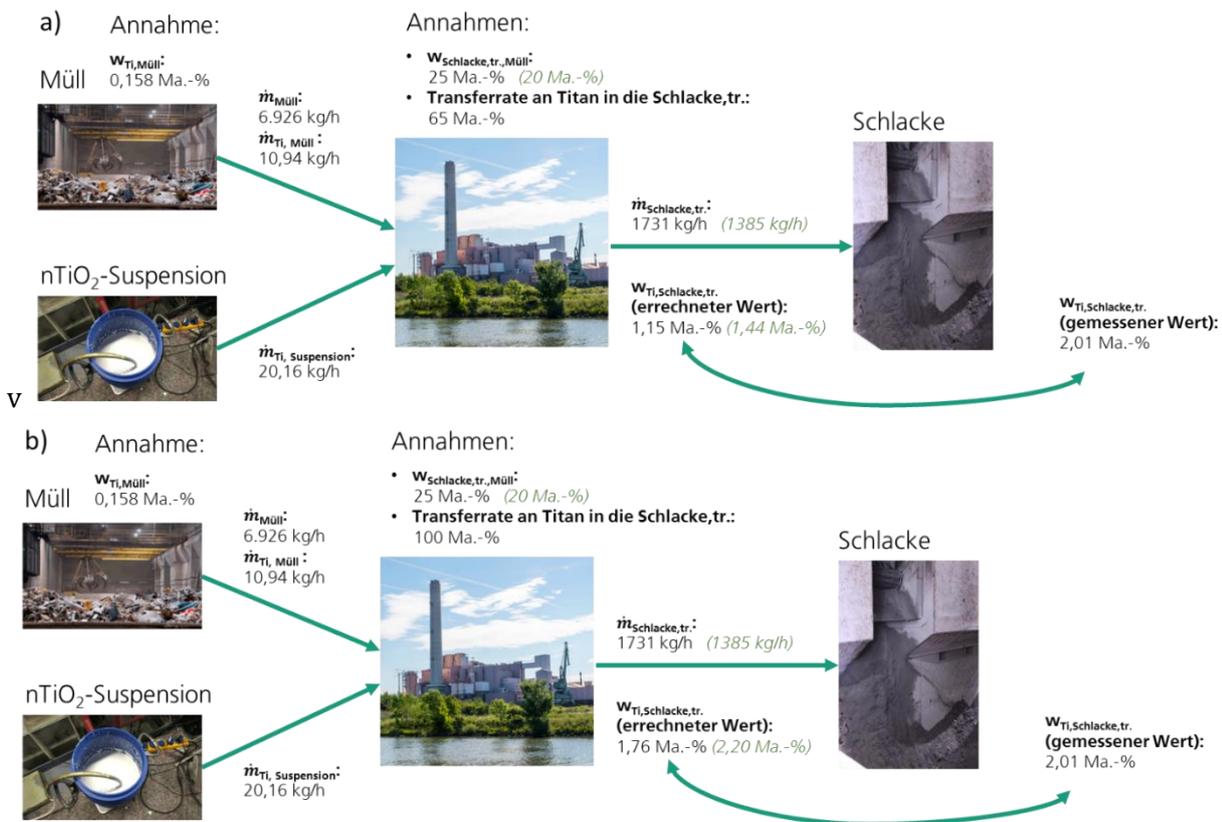
Abbildung 47: Titankonzentrationen der Stichproben der HMV-Rohschlacken



\* Zusätzlich Untersuchung nach DepV

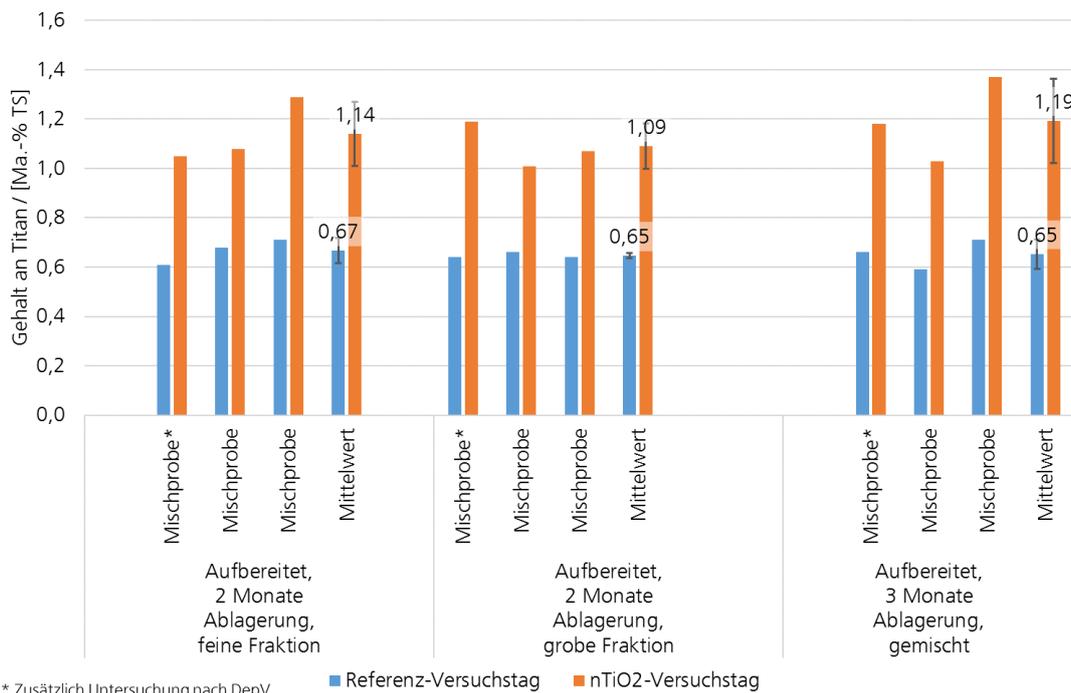
Zur Verifizierung der Werte aus den Stichproben der Rohschlacke wurde mithilfe von historischen Daten aus dem Vorgängerprojekt sowie des Anlagenbetreibers eine Plausibilitätsprüfung vorgenommen. Abbildung 48 zeigt eine Gegenüberstellung überschlägig errechneter Titangehalte bei verschiedenen Schlackengehalten sowie einer Transferrate an Titan in die Schlacke von a) 65 Ma.-% und b) 100 Ma.-% mit dem gemessenen Titanwert in der Schlacke. In den verschiedenen Szenarien wurden Schlackegehalte (trocken) von 20 und 25 Ma.-% bezogen auf den Hausmüll zu Grunde gelegt. Aus den Jahresbilanzen des Betreibers ergibt sich ein Wert von ca. 24 Ma.-%. Als Grundlage für die Transferraten wurden die Werte des vorangegangenen UFOPLAN-Vorhabens herangezogen [BÖR16]. Je nach Szenario ergeben sich errechnete Titanwerte zwischen 1,15 Ma.-% und 2,20 Ma.-%. Diese liegen in der Größenordnung der gemessenen Werte von 2,01 Ma.-%. Als Hintergrundgehalt im Müll wurden 0,158 Ma.-% zugrunde gelegt, was den Mittelwert aus Analysen für das Jahr 2017 repräsentiert. Im langjährigen Mittel über mehrere Jahre liegt der Wert bei 0,079 Ma.-%. Würde dieser Wert zugrunde gelegt, würden sich geringere Titanwerte ergeben.

Abbildung 48: Gegenüberstellung überschlägig errechneter Titangehalte bei verschiedenen Schlackengehalten sowie einer Transferrate an Titan in die Schlacke von a) 65 Ma.-% und b) 100 Ma.-% mit dem gemessenen Titanwert in der Schlacke



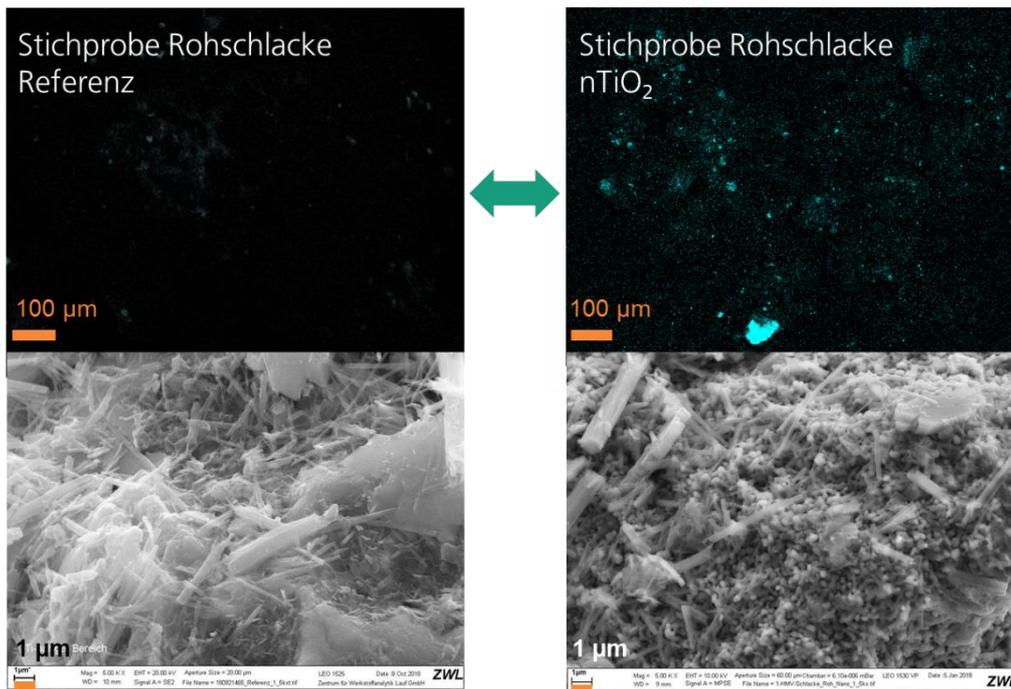
In der Praxis werden Schlacken in der Regel erst nach Abtrennung der FE-Metalle und NE-Metalle deponiert. Aus diesem Grund wurden für die Elutions- und Deponiesimulationsversuche die aufbereiteten Schlacken (Fein- und Grobfraktion gemischt, 3 Monate gealtert) eingesetzt. Der Gehalt an Titan in der nTiO<sub>2</sub>-Schlacke gegenüber dem Hintergrundgehalt in der Referenzschlacke ist bei der aufbereiteten Schlacke (Fein- und Grobfraktion gemischt, 3 Monate gealtert) um den Faktor ca. 1,8 erhöht (vgl. Abbildung 49).

Abbildung 49: Titankonzentrationen der aufbereiteten HMV-Schlacken zu verschiedenen Zeitpunkten der Alterung



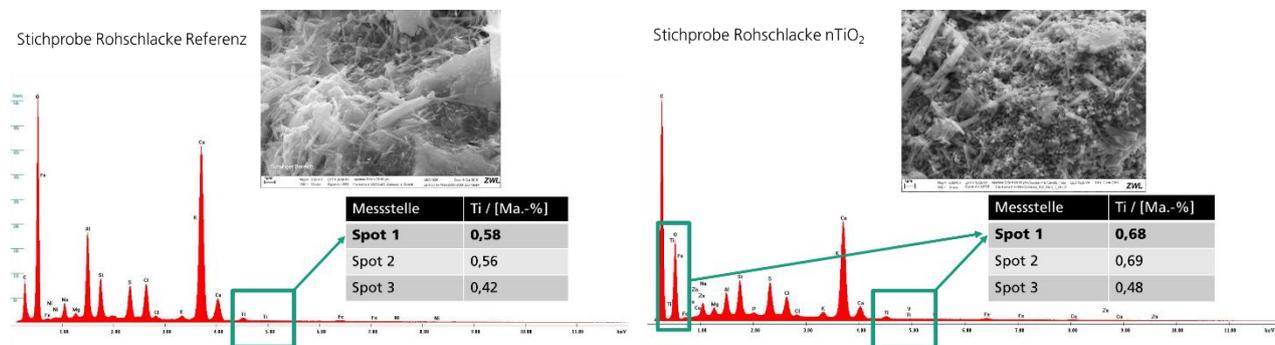
Im Rahmen der Versuche wurde nanoskaliges Material eingesetzt. Die vorliegenden Analysen zum Gehalt an Titan in den Schlacken vom nTiO<sub>2</sub>-Versuchstag lassen jedoch keine Aussagen hinsichtlich der Nanoskaligkeit des Titans/Titandioxids zu. Erste qualitative Einschätzungen lassen sich anhand der REM-EDX-Aufnahmen vornehmen. In Abbildung 50 sind REM-EDX-Aufnahmen der Rohschlacke aus den Versuchen mit (rechts) und ohne (links) nTiO<sub>2</sub>-Zugabe dargestellt. Im oberen Teil der Abbildung sind EDX-Mapping-Aufnahmen zu sehen, bei der titanhaltige Partikel hellblau eingefärbt sind. Bei der Rohschlacke vom nTiO<sub>2</sub>-Versuchstag ist eine feine Verteilung erkennbar. Darüber hinaus können auch größere Strukturen identifiziert werden. Im ersten optischen Vergleich sind auf der Rohschlacke vom nTiO<sub>2</sub>-Versuchstag deutlich mehr Titanpartikel erkennbar. Diese Tendenz bestätigt sich auch bei Betrachtung der Konzentrationen an Titan, die mittels REM-EDX ermittelt wurden. Am Referenz-Versuchstag beträgt die mittlere Titankonzentration der untersuchten Probe 0,52 Ma.-% und am nTiO<sub>2</sub>-Versuchstag 0,62 Ma.-% (vgl. Abbildung 50). Die mittels REM-EDX ermittelten Konzentrationen unterscheiden sich verfahrensbedingt von denen der ICP-OES-Messungen. Mittels REM-EDX werden vor allem die Elementgehalte an der Oberfläche detektiert, wohingegen bei einer ICP-OES-Messung eine Laborprobe aufgeschlossen und anschließend deren Elementgehalt analysiert wird.

Abbildung 50: Gegenüberstellung der REM-EDX-Aufnahmen der Rohschlacke vom Referenz-Versuchstag und vom nTiO<sub>2</sub>-Versuchstag



Gegenüberstellung der REM-EDX-Aufnahmen der Rohschlacke vom Referenz-Versuchstag (links) und vom nTiO<sub>2</sub>-Versuchstag (rechts): „klassische“ REM-Aufnahme (unten), EDX-Mapping-Aufnahme bei der die titanhaltigen Partikel hellblau eingefärbt sind (oben).

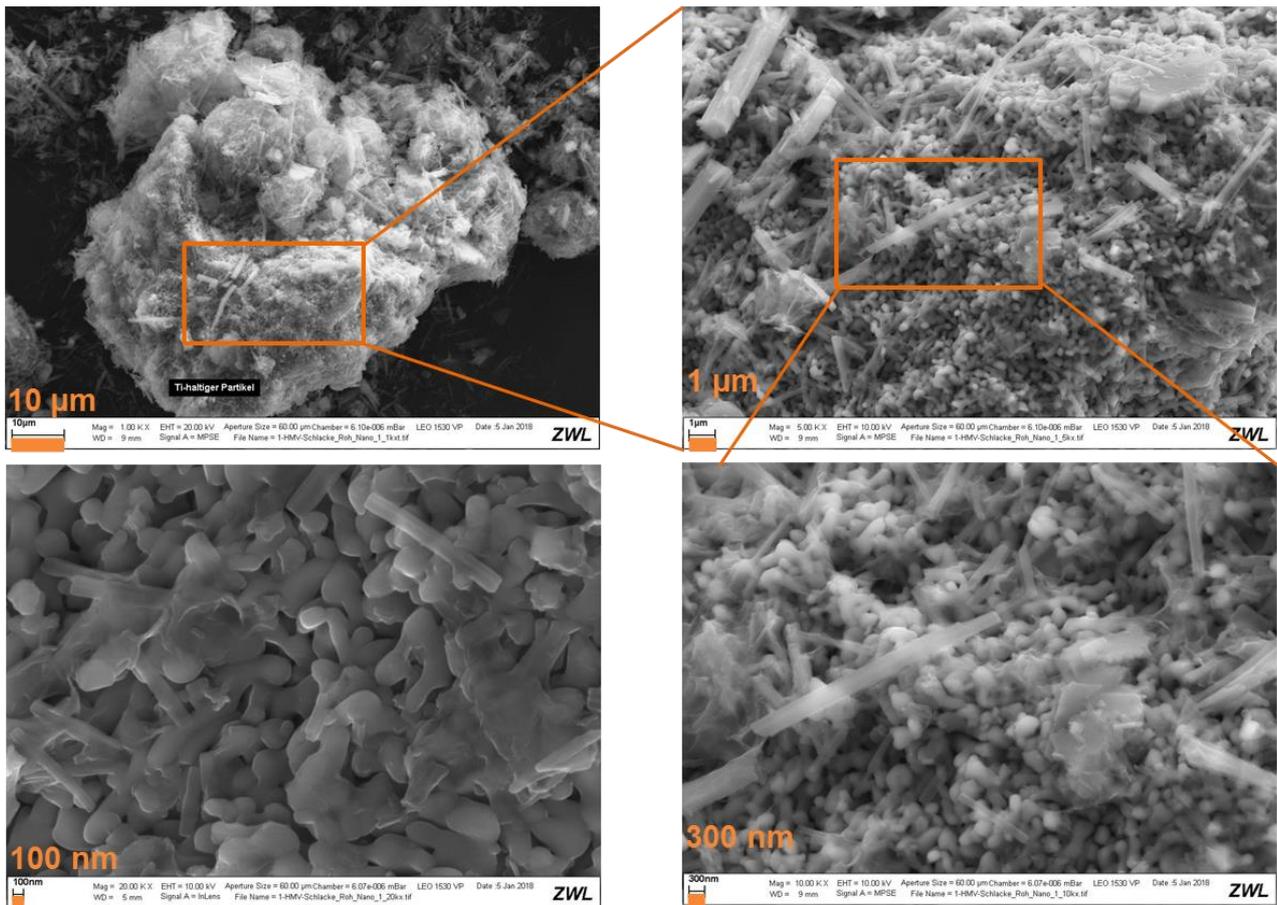
Abbildung 51: Vergleich der mittels REM-EDX ermittelten Titankonzentrationen



Vergleich der mittels REM-EDX ermittelten Titankonzentrationen an verschiedenen Stellen in der Probe für den Referenz-Versuchstag und den nTiO<sub>2</sub>-Versuchstag

Abbildung 52 zeigt REM-Aufnahmen der Rohschlacke vom nTiO<sub>2</sub>-Versuchstag in verschiedenen Vergrößerungen. Bei 20.000-facher Vergrößerung des titanhaltigen Partikels sind versinterte Strukturen in nm-Bereich erkennbar.

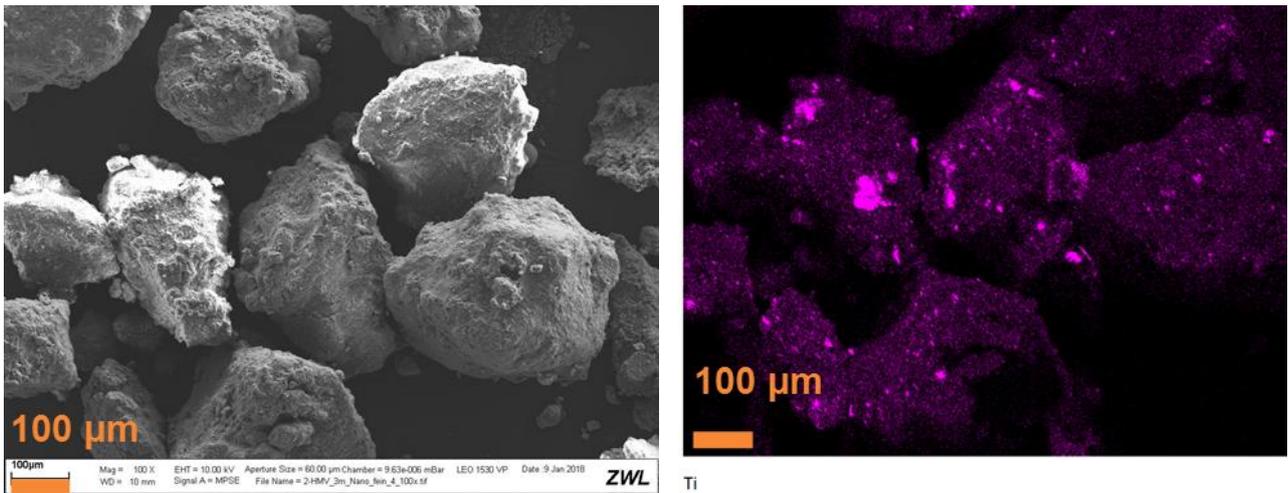
Abbildung 52: REM-Aufnahmen der Rohschlacke vom nTiO<sub>2</sub>-Versuchstag



REM-Aufnahmen der Rohschlacke vom nTiO<sub>2</sub>-Versuchstag in verschiedenen Vergrößerungen

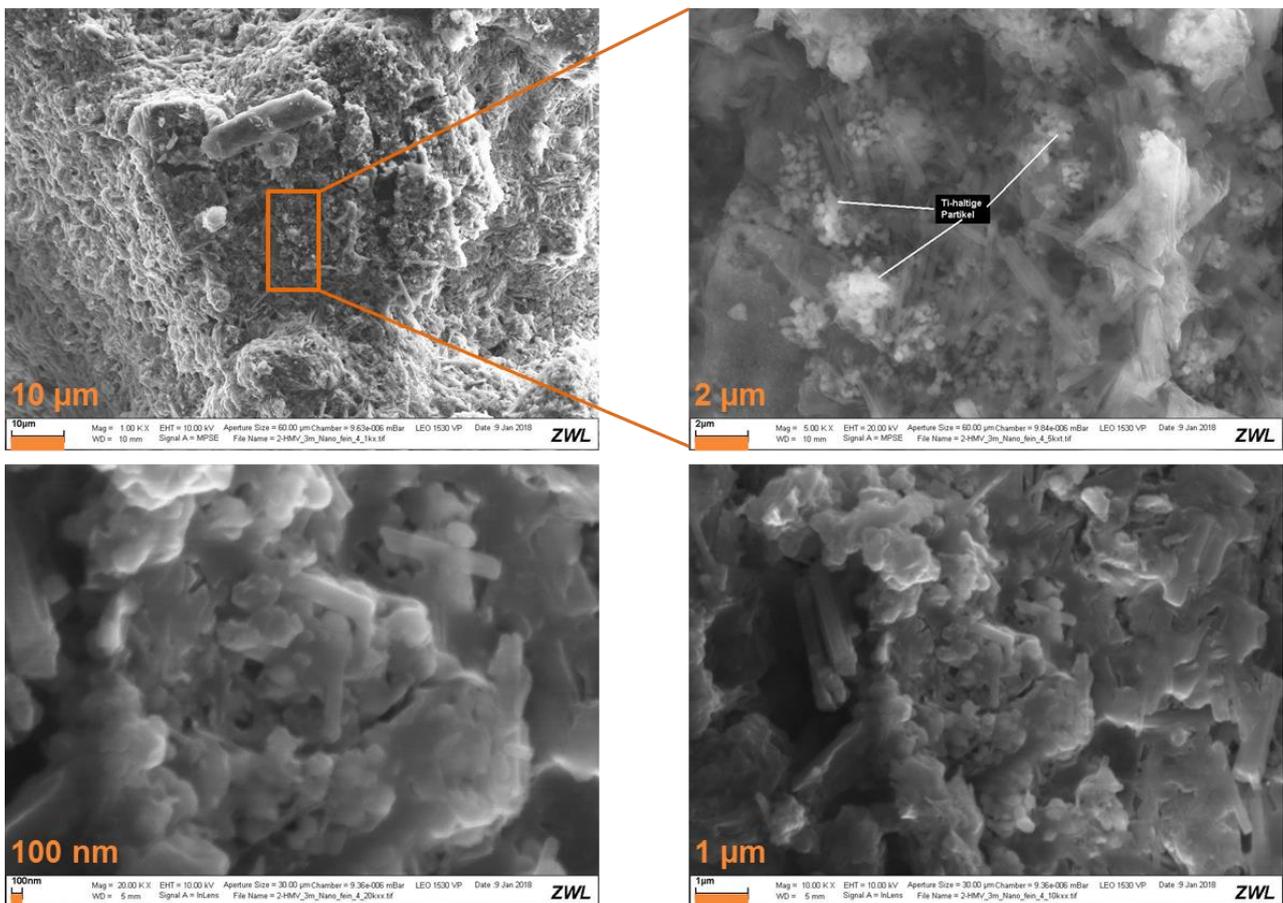
In Abbildung 53 sind die REM-EDX-Aufnahmen der gealterten Schlacke (3 Monate, Fraktion fein) vom nTiO<sub>2</sub>-Versuchstag zu sehen. In der Mapping-Aufnahme sind titanhaltige Partikel lila eingefärbt. Es zeigt sich eine feine Verteilung des Titans in der untersuchten Körnung. Teilweise sind auch größere titanhaltige Strukturen vorhanden. Abbildung 54 enthält REM-Aufnahmen der gealterten Schlacke (3 Monate, Fraktion fein) vom nTiO<sub>2</sub>-Versuchstag in verschiedenen Vergrößerungen. Analog dazu sind REM-EDX-Aufnahmen der gealterten Schlacke (3 Monate, Fraktion grob) vom nTiO<sub>2</sub>-Versuchstag in Abbildung 55 dargestellt. Hierbei sind titanhaltige Partikel in der Mapping-Aufnahme (Abbildung 55, rechts) hellblau eingefärbt. In verschiedenen Vergrößerungen werden die REM-Aufnahmen der gealterten Schlacke (3 Monate, Fraktion grob) in Abbildung 56 illustriert.

Abbildung 53: REM-EDX-Aufnahmen der gealterten Schlacke (3 Monate, Fraktion fein) vom nTiO<sub>2</sub>-Versuchstag



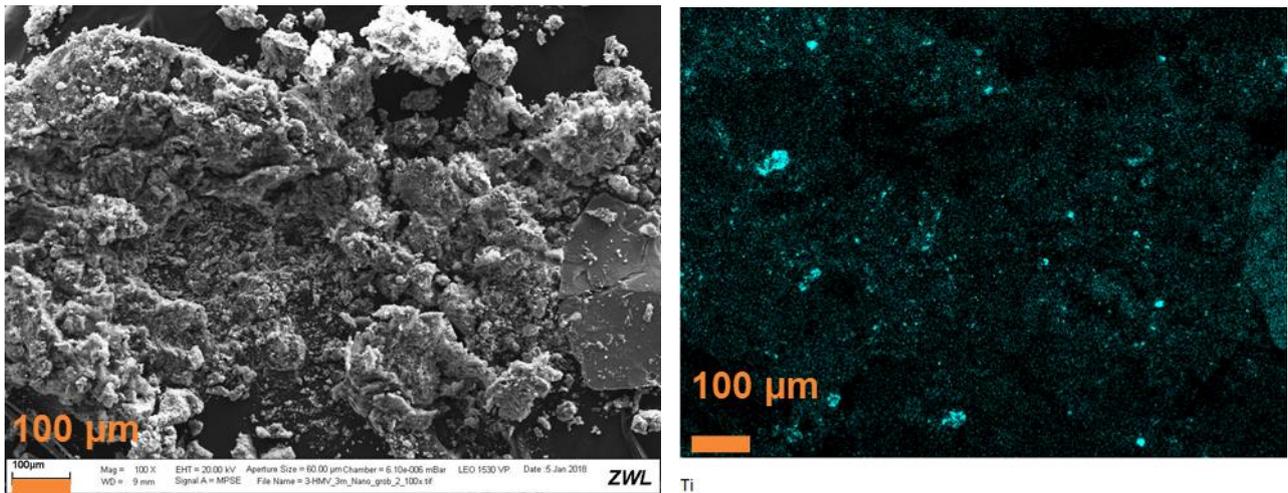
REM-EDX-Aufnahmen der gealterten Schlacke (3 Monate, Fraktion fein) vom nTiO<sub>2</sub>-Versuchstag: „klassische“ REM- Aufnahme (links), EDX-Mapping-Aufnahme bei der die titanhaltigen Partikel lila eingefärbt sind (rechts).

Abbildung 54: REM-Aufnahmen der gealterten Schlacke (3 Monate, Fraktion fein) vom nTiO<sub>2</sub>-Versuchstag



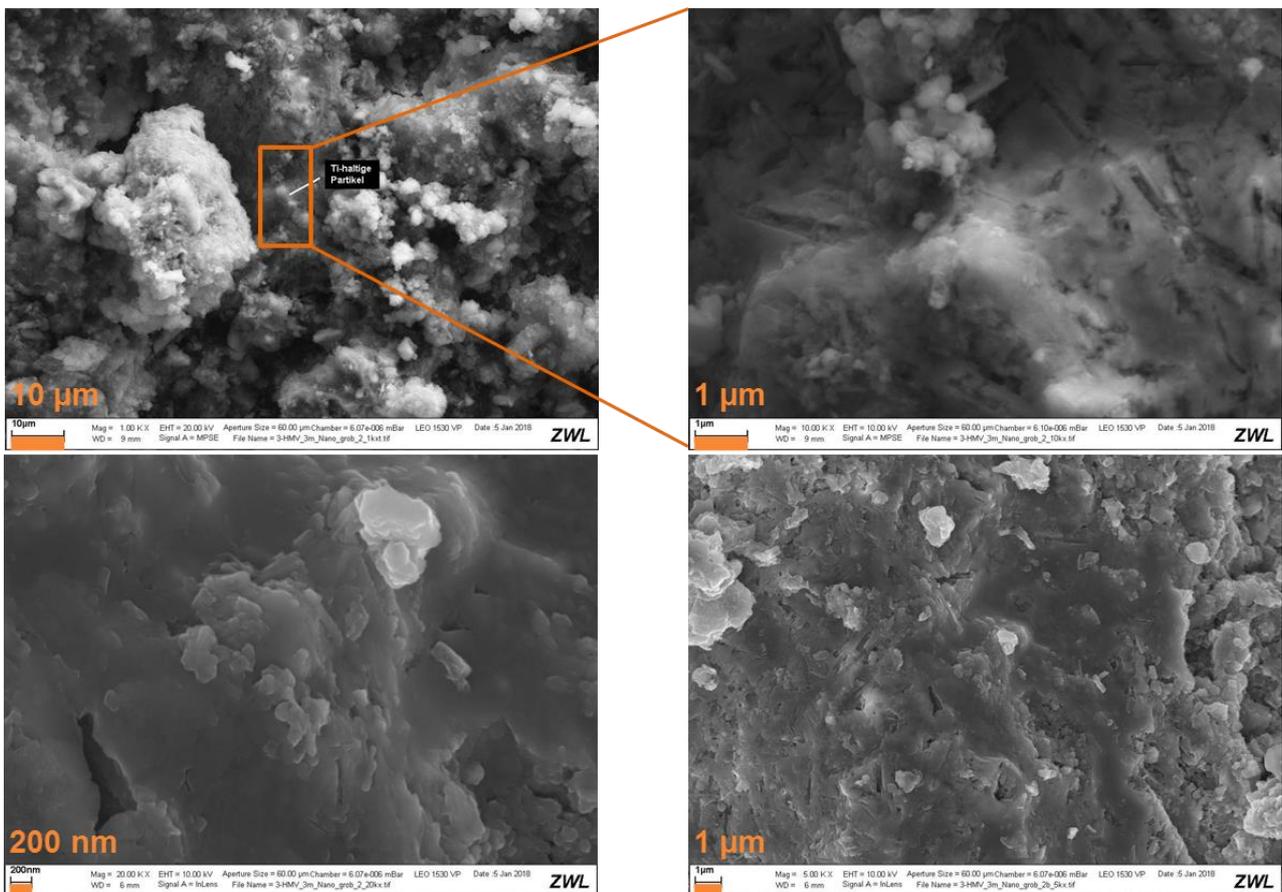
REM-Aufnahmen der gealterten Schlacke (3 Monate, Fraktion fein) vom nTiO<sub>2</sub>-Versuchstag in verschiedenen Vergrößerungen

Abbildung 55: REM-EDX-Aufnahmen der gealterten Schlacke (3 Monate, Fraktion grob) vom nTiO<sub>2</sub>-Versuchstag



REM-EDX-Aufnahmen der gealterten Schlacke (3 Monate, Fraktion grob) vom nTiO<sub>2</sub>-Versuchstag: „klassische“ REM-Aufnahme (links), EDX-Mapping-Aufnahme bei der die titanhaltigen Partikel hellblau eingefärbt sind (rechts).

Abbildung 56: REM-Aufnahmen der gealterten Schlacke (3 Monate, Fraktion grob) vom nTiO<sub>2</sub>-Versuchstag

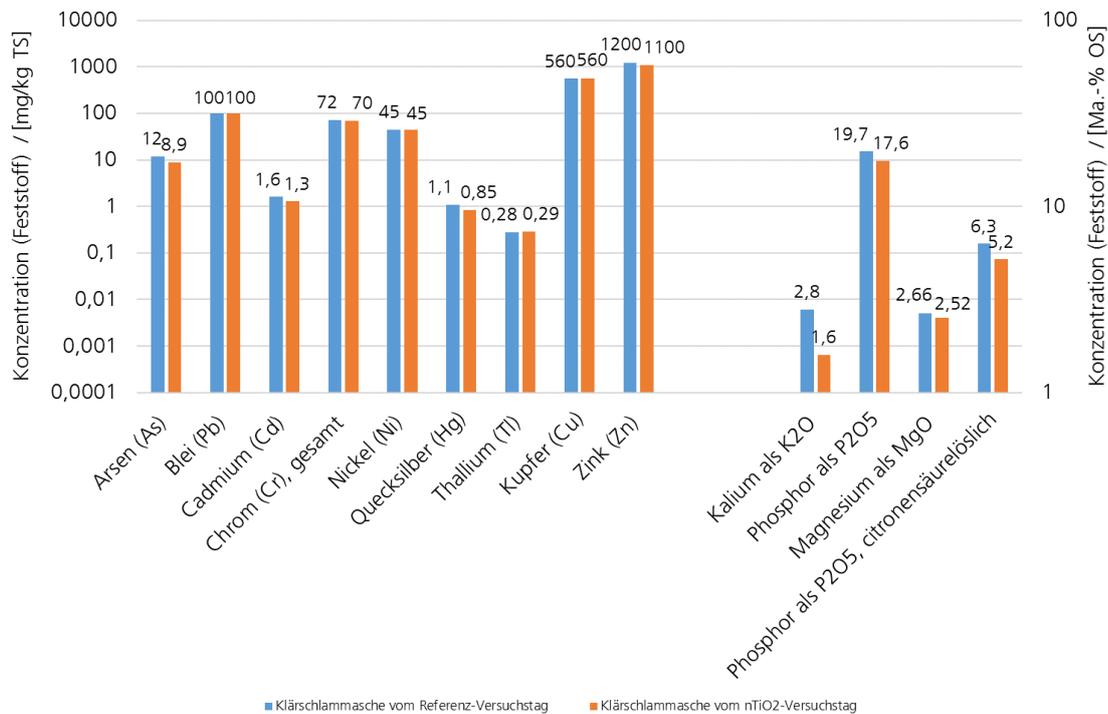


REM-Aufnahmen der gealterten Schlacke (3 Monate, Fraktion grob) vom nTiO<sub>2</sub>-Versuchstag in verschiedenen Vergrößerungen

### 4.3.2 Klärschlammasche

Abbildung 57 zeigt die Elementkonzentrationen im Feststoff analysiert gemäß Vorgaben der DüMV. An beiden Versuchstagen liegen die Werte in annähernd gleichen Größenordnungen. Dies indiziert, dass für die nachfolgenden Versuche hinsichtlich der untersuchten Parameter ein vergleichbares Einsatzmaterial zur Verfügung stand.

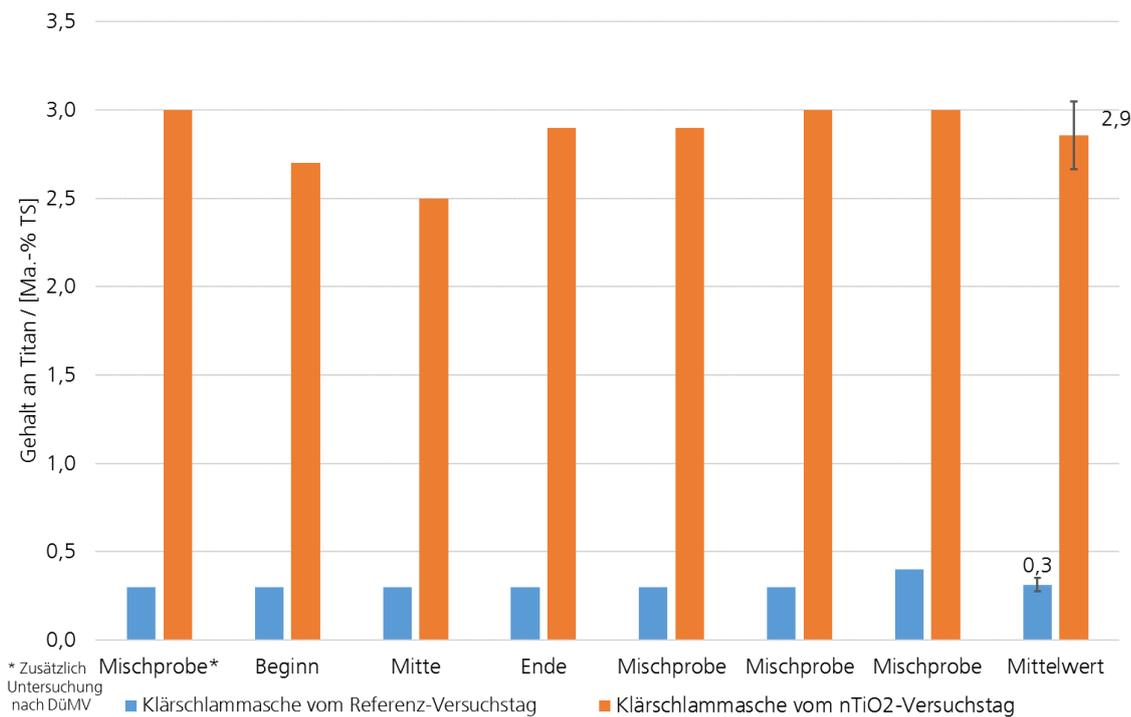
Abbildung 57: Elementkonzentrationen der Klärschlammasche im Feststoff gemäß DüMV



Konzentration im Feststoff der Klärschlammasche: Schadstoffe und Nebenbestandteile (links); Pflanzennährstoffe (rechts)

Abbildung 58 zeigt die Titankonzentrationen der Klärschlammasche an beiden Versuchstagen. Die Hintergrundkonzentration an Titan in der Klärschlammasche beträgt im Mittel 0,3 Ma.-% TS. Durch die Zugabe des nTiO<sub>2</sub> wurde eine durchschnittliche Erhöhung an Titan um den Faktor 9,7 auf ca. 2,9 Ma.-% erreicht.

Abbildung 58: Titankonzentrationen der Klärschlammasche



Titankonzentrationen der Klärschlammasche verschiedener Proben an beiden Versuchstagen

Analog zur Verifizierung der Werte aus den Stichproben der Rohschlacke wurde bei den Klärschlammaschen mithilfe von historischen Daten aus dem Vorgängerprojekt sowie Analysenwerte eine Plausibilitätsprüfung vorgenommen. In Abbildung 59 ist eine Gegenüberstellung überschlägig errechneter Titananteile bei verschiedenen Transferraten an Titan in die Asche von a) 16 Ma.-% und b) 90 Ma.-% mit dem gemessenen Titanwert in der Asche zu sehen. Bei den Versuchen wurde ein mittlerer Hintergrundgehalt von < 0,1 Ma.-% gemessen. Für die Abschätzung wurde ein Wert von 0,05 Ma.-% zugrunde gelegt. Die Analysen ergaben einen Aschegehalt des trockenen Klärschlammes von 25 Ma.-%. Der Wert deckt sich mit dem des Anlagenbetreibers [SCH18]. Die Werte des vorangegangenen UFOPLAN-Vorhabens wurden als Grundlage für die Transferraten herangezogen [BÖR16]. Bedingt durch den weiten Schwankungsbereich der Transferraten im vorangegangenen UFOPLAN-Vorhaben ergeben sich je nach Transferrate ein errechneter Titanwert von 0,82 Ma.-% (Transferrate 16 Ma.-%) und 4,94 Ma.-% (Transferrate 90 Ma.-%).

Abbildung 59: Gegenüberstellung überschlägig errechneter Titangehalte bei einem Aschegehalt von 25 Ma.-% sowie einer Transferrate an Titan in die Schlacke von a) 16 Ma.-% und b) 90 Ma.-% mit dem gemessenen Titanwert in der Schlacke

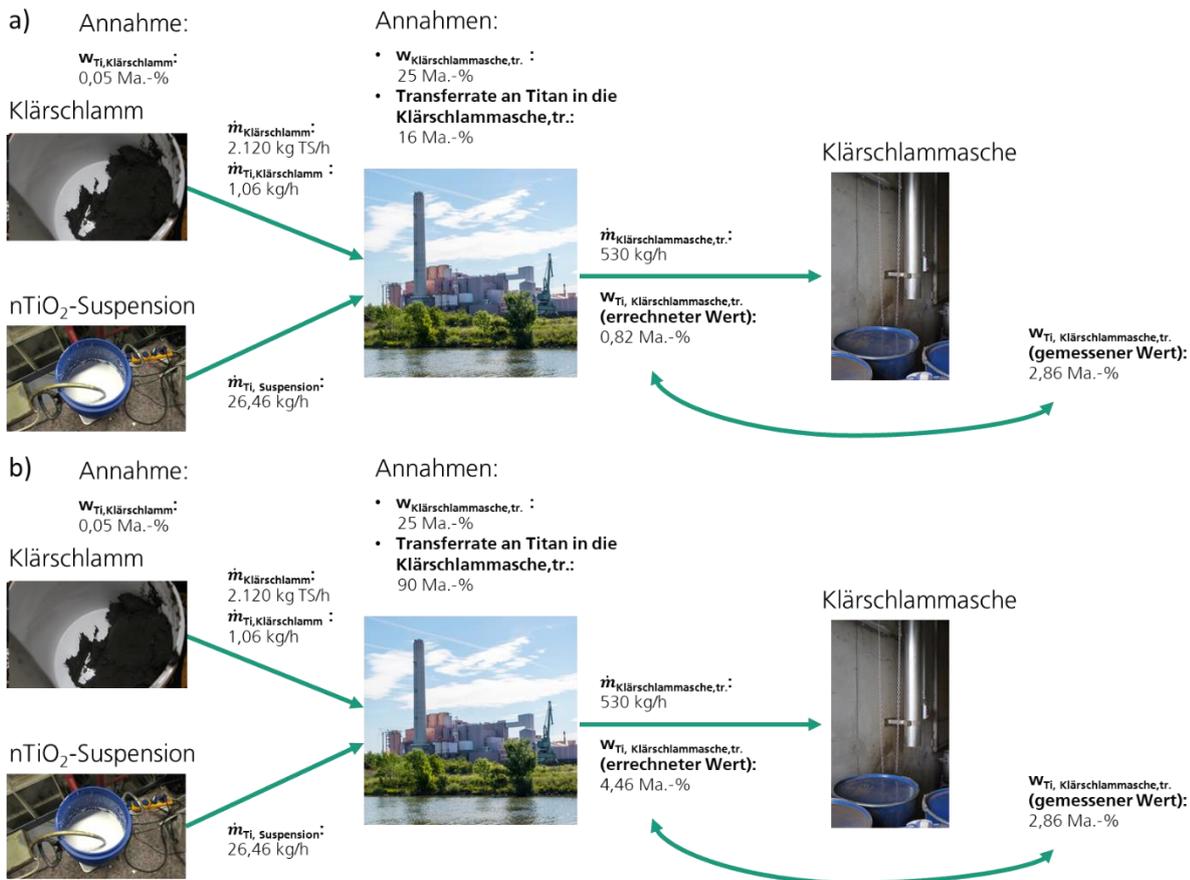
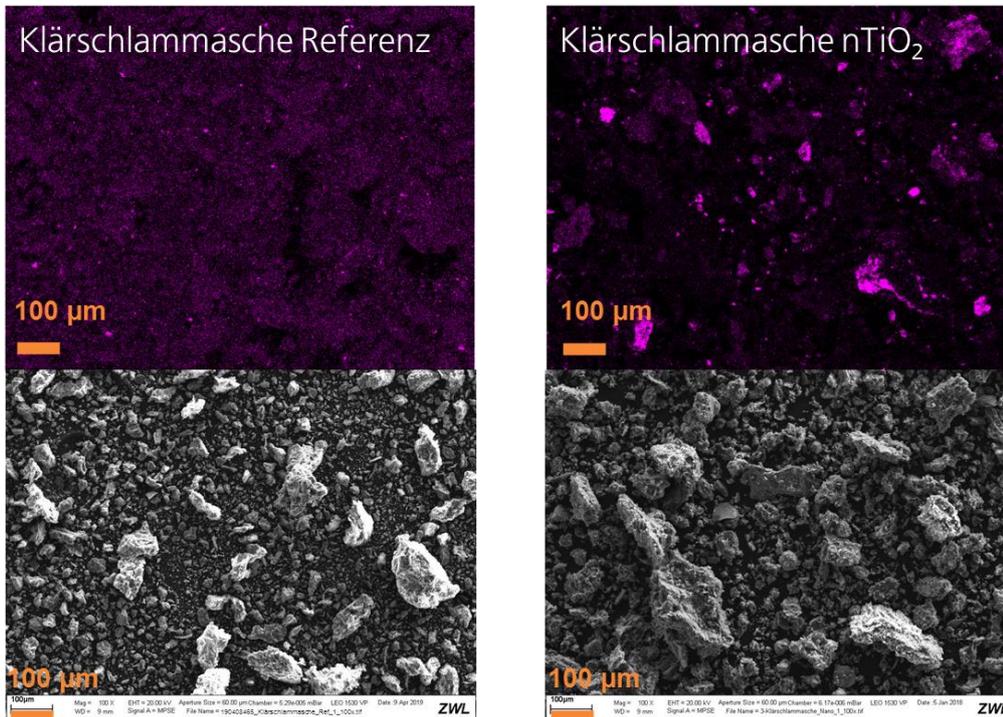


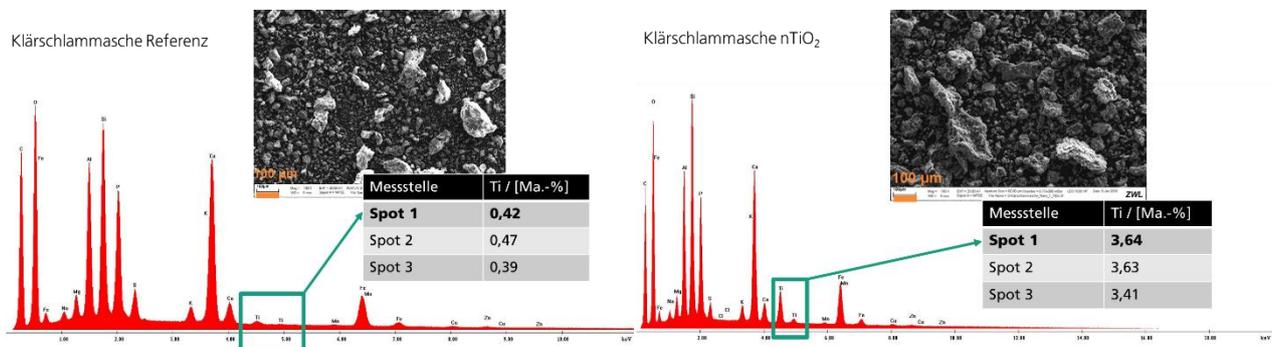
Abbildung 60 zeigt die REM-EDX-Aufnahmen der Klärschlamm, tr. vom nTiO<sub>2</sub>-Versuchstag. In der Mapping-Aufnahme der nTiO<sub>2</sub>-Klärschlamm, tr. (Abbildung 60, oben rechts) ist das Titan - ähnlich wie bei dem entsprechendem Foto der Schlacken - fein verteilt. Zum Teil sind aber auch größere Strukturen erkennbar. Auf der Klärschlamm, tr. vom nTiO<sub>2</sub>-Versuchstag sind im ersten optischen Vergleich deutlich mehr Titanpartikel erkennbar, als bei der vom Referenz-Versuchstag. Bei Betrachtung der Konzentrationen an Titan, die mittels REM-EDX ermittelt wurden, wird diese Vermutung auch bestätigt. So beträgt die mittlere Titankonzentration der untersuchten Probe am Referenz-Versuchstag 0,43 Ma.-% und am nTiO<sub>2</sub>-Versuchstag 3,56 Ma.-% (vgl. Abbildung 61). Die mittels REM-EDX ermittelten Konzentrationen unterscheiden sich verfahrensbedingt von denen der ICP-OES-Messungen. Mittels REM-EDX werden vor allem die Elementgehalte an der Oberfläche detektiert, wohingegen bei einer ICP-OES-Messung eine Laborprobe aufgeschlossen und anschließend deren Elementgehalt analysiert wird. Im Vergleich zu den Stichproben der HMV-Rohschlacken sind die Abweichungen zwischen REM-EDX und ICP-OES bei den Klärschlamm, tr. aber deutlich geringer. Bei den Klärschlamm, tr. handelt es sich um ein sehr feines, homogenes Material. Vermutlich liegen deshalb die mittels REM-EDX ermittelten Gehalte näher bei den mittels ICP-OES ermittelten Werten.

Abbildung 60: REM-EDX-Aufnahmen der Klärschlammasche vom Referenz-Versuchstag und nTiO<sub>2</sub>-Versuchstag



Gegenüberstellung der REM-EDX-Aufnahmen der Klärschlammasche vom Referenz-Versuchstag (links) und vom nTiO<sub>2</sub>-Versuchstag (rechts): „klassische“ REM-Aufnahme (unten), EDX-Mapping-Aufnahme bei der die titanhaltigen Partikel lila eingefärbt sind (oben).

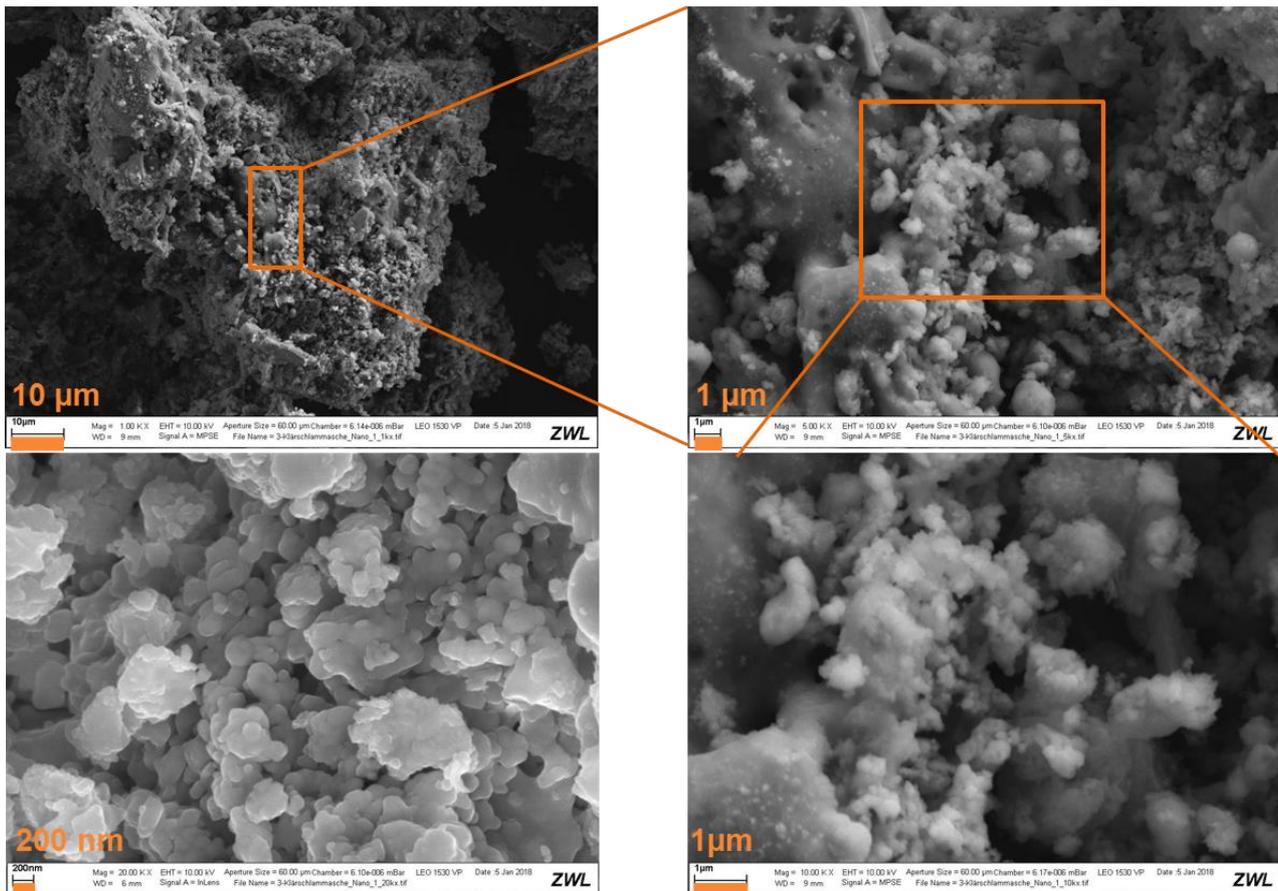
Abbildung 61: Vergleich der mittels REM-EDX ermittelten Titankonzentrationen



Vergleich der mittels REM-EDX ermittelten Titankonzentrationen an verschiedenen Stellen in der Probe für den Referenz-Versuchstag und den nTiO<sub>2</sub>-Versuchstag

In Abbildung 62 sind REM-Aufnahmen der Klärschlammasche vom nTiO<sub>2</sub>-Versuchstag in verschiedenen Vergrößerungen zu sehen. Bei 20.000-facher Vergrößerung des titanhaltigen Partikels sind - ähnlich wie bei den Schlacken - versinterte Strukturen im nm-Bereich erkennbar.

Abbildung 62: REM-Aufnahmen der Klärschlammmasche vom nTiO<sub>2</sub>-Versuchstag



REM-Aufnahmen der Klärschlammmasche vom nTiO<sub>2</sub>-Versuchstag in verschiedenen Vergrößerungen

#### 4.4 Verhalten bei der mechanischen Aufbereitung (AP 3.2)

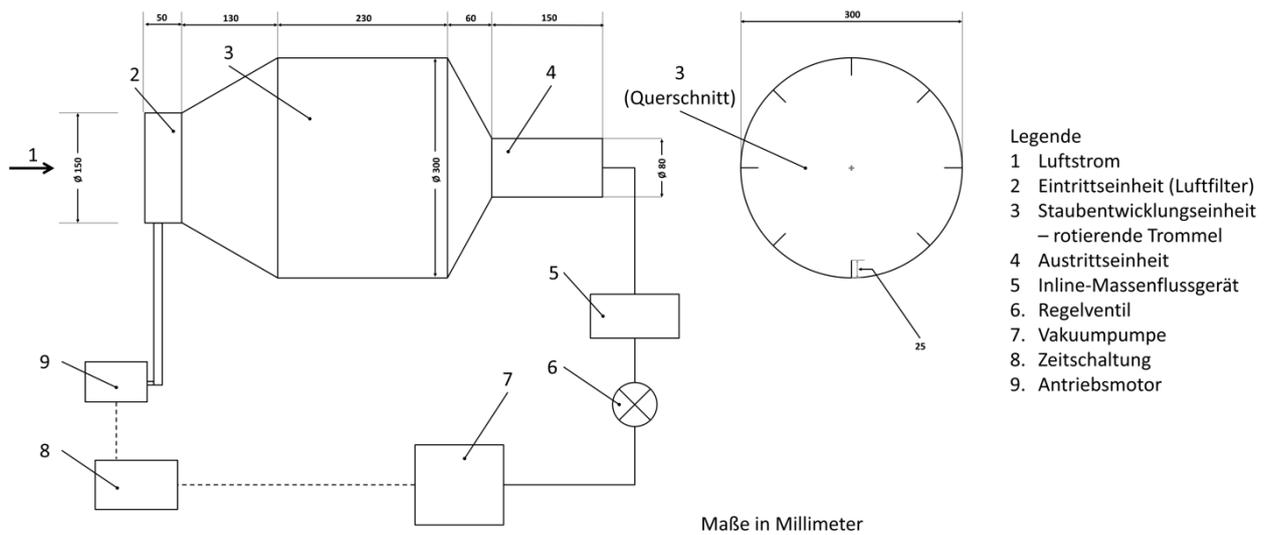
Bei den Untersuchungen zum Verhalten bei der mechanischen Aufbereitung wurden zum einen Siebanalysen der HMV-Schlacken sowie der Klärschlammaschen durchgeführt und die Siebschnitte anschließend auf den Gehalt an Titan analysiert. Zum anderen wurden Untersuchungen zum Staubungsverhalten der Schlacken und Aschen in Anlehnung an DIN EN 15051-2 durchgeführt und ebenfalls auf den Gehalt an Titan analysiert. Bei der Untersuchung der HMV-Schlacken wurden die Stichproben der Rohschlacke für einen Teil der Versuche getrocknet und anschließend bei Umgebungsbedingungen konditioniert. Der mittlere Wassergehalt der feuchten HMV-Schlacken beträgt bei den Proben vom Referenz-Versuchstag 24,9 Ma.-% und vom nTiO<sub>2</sub>-Versuchstag 22,1 Ma.-%. Im Fall der getrockneten HMV-Schlacken wurde ein mittlerer Wassergehalt beim Referenz-Versuchstag von 6,2 Ma.-% und beim nTiO<sub>2</sub>-Versuchstag von 4,7 Ma.-% ermittelt. Die Proben der Klärschlammaschen wurden ohne weitere Behandlungsschritte für die Versuchsreihen eingesetzt und weisen an beiden Versuchstagen einen mittleren Wassergehalt < 1 Ma.-% auf.

##### 4.4.1 Untersuchungen zum Staubungsverhalten in Anlehnung an DIN EN 15051-2

In Abbildung 63 ist der schematische Aufbau der Prüfeinrichtung mit den verschiedenen Komponenten und in Abbildung 64 der Prüfstand rotierende Trommel dargestellt. Die rotierende Trommel wird mit dem zu prüfenden Schüttgut befüllt. Dazu werden 35 cm<sup>3</sup> HMV-Schlacke bzw. Klärschlammmasche gewogen und eingefüllt. Anschließend wird die Trommel für 1 min 5 s in Rotation (Drehzahl: 4 /min) versetzt. Dabei wird der erzeugte Staub mit einem definierten Luftstrom (38 l/min) für 1 min abge-

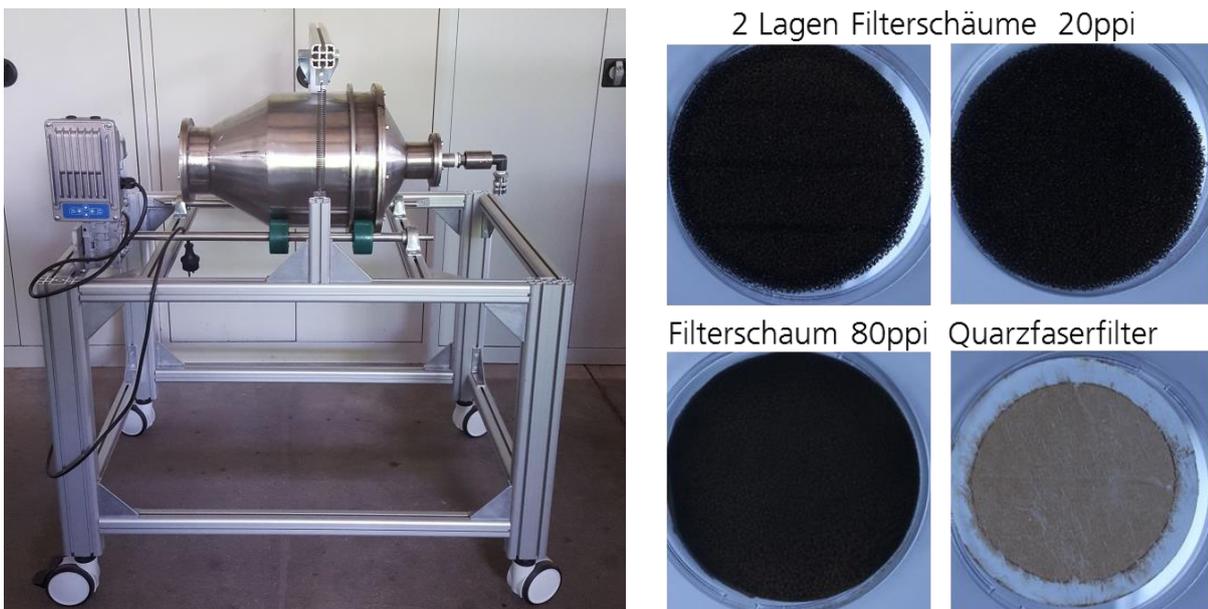
saugt. Der Staub wird in der Austrittseinheit bzw. dem Probenahmesystem abgeschieden. Das Probenahmesystem setzt sich aus zwei teilchengrößenselektiv wirkenden Filterschäumen und einem Absolutfilter zusammen. Der erste teilchengrößenselektiv wirkende Filterschaum besteht aus zwei Lagen (Dicke je Lage 1 cm, Durchmesser 8 cm, 20 PPI = Pores per inch) und dient zur Ermittlung des einatembaren Staubs. Der zweite Filterschaum besteht aus einer Lage (Dicke 1,2 cm, Durchmesser 8 cm, 80 PPI = Pores per inch) mithilfe dessen der thorakale Staub ermittelt wird. Für die Staubungsversuche im Rahmen des Projekts wurden Filterschäume auf Polyesterbasis verwendet. Als Absolutfilter wurden die aus Mikroquarzfaserpapier bestehenden Filter MK 360 der Firma Ahlstrom eingesetzt. Mithilfe des Absolutfilters wird der alveolengängige Staub bestimmt [DIN15051-2].

Abbildung 63: Schematischer Aufbau der Prüfeinrichtung



Schematischer Aufbau der Prüfeinrichtung mit den verschiedenen Komponenten (links) und dem Querschnitt der Staubentwicklungseinheit (rechts)

Abbildung 64: Prüfstand rotierende Trommel



Der von Fraunhofer UMSICHT konstruierte und gefertigte Prüfstand rotierende Trommel (links) und beladene Filterschäume und Absolutfilter (rechts)

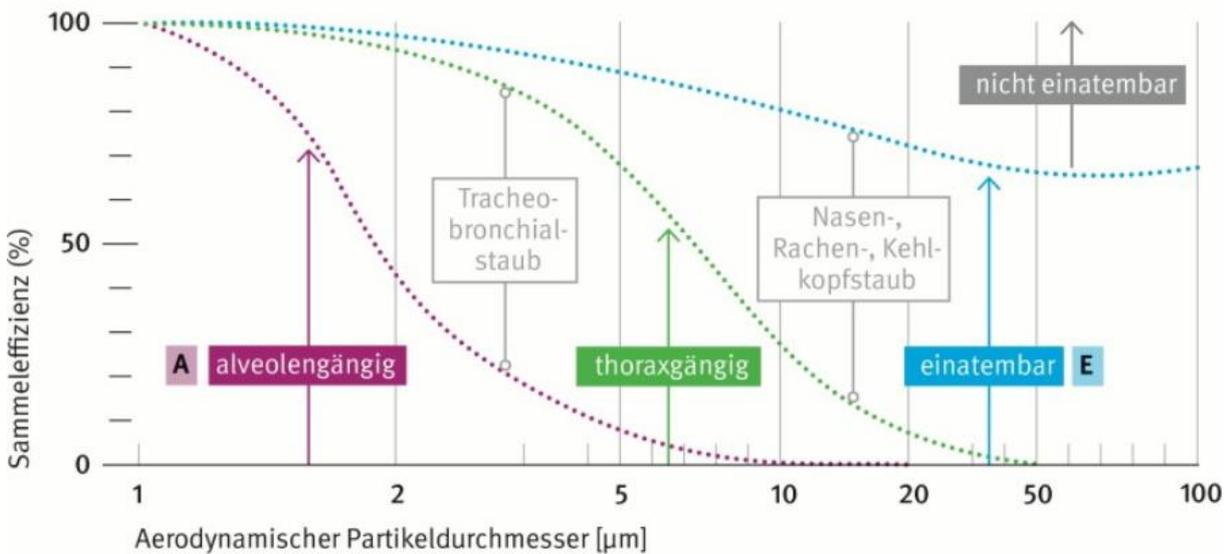
Durch gravimetrische Messungen vor und nach dem Beladen der Filterschäume bzw. der Filter wird der Massenanteil an einatembarem, thorakalem und alveolengängigem Staub bestimmt. Dazu werden die ermittelten Massen bzw. deren Summen ins Verhältnis zu der Masse der eingewogenen Probe gesetzt. Die ermittelten Massenanteile an einatembarem, thorakalem und alveolengängigem Staub ermöglichen eine Klassifikation des Schüttguts in „staubarm“, „gering staubend“, „staubend“ und „stark staubend“ in den entsprechenden Fraktionen (vgl. Tabelle 3) [DIN15051-2]. Anschließend wurden die Schäume und Filter auf den Gehalt an Titan mittels ICP-MS untersucht. Die im Folgenden dargestellten Werte sind Blindwert korrigiert, d.h. die in den Schäumen vorhandenen Hintergrundgehalte an Titan wurden von den mittels ICP-MS erhaltenen Werte abgezogen.

Tabelle 3: Klassifikation für das Staubungsverhalten nach dem Verfahren mit rotierender Trommel [DIN15051-2]

Staubklasse	Massenanteil an einatembarem Staub, $w_{I,A}$	Massenanteil an thorakalem Staub $w_{T,A}$	Massenanteil an alveolengängigem Staub $w_{R,A}$
	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]
staubarm	< 300	< 80	< 10
gering staubend	300 bis 650	80 bis 300	10 bis 60
staubend	> 650 bis 3 000	> 300 bis 1 000	> 60 bis 210
stark staubend	> 3 000	> 1 000	> 210

Abbildung 65 zeigt die Teilchengrößenverteilung nach DIN EN 481. Unter der einatembaren Fraktion (E-Fraktion) wird der Massenanteil aller Schwebstoffe, der durch Mund und Nase eingeatmet werden kann, verstanden. Als alveolengängige Fraktion (A-Fraktion) wird der Massenanteil der eingeatmeten Partikel, der bis in die kleinsten Verzweigungen der Lunge (Lungenbläschen=Alveolen) gelangen kann. Für diese Partikel ist es nicht möglich, eine genaue Größe anzugeben. Vielmehr werden sie durch Angabe einer Größenverteilung beschrieben. Die in Abbildung 65 dargestellten Kurve geben die Wahrscheinlichkeiten an, mit der Partikel eines bestimmten aerodynamischen Durchmessers z. B. in die Alveolen vordringen können und abgeschieden werden [DGU18].

Abbildung 65: Teilchengrößenverteilung nach DIN EN 481 [DGU18]



Das Prüfverfahren mit rotierender Trommel (DIN EN 15051-2) „ist für allgemeine Handhabungsprozesse von Schüttgütern geeignet, einschließlich all jener Prozesse, bei denen das Schüttgut herabfällt oder herabfallen kann“ [DIN15051-2, S. 5]. Das Verfahren mit rotierender Trommel bildet einen Prozess ab, bei dem das dasselbe Schüttgut wiederholt herabfällt. Die DIN EN 15051-2 gilt nicht für die Bewertung der Handhabungsverfahren von Schüttgütern. Durch die Klassifikation von Schüttgütern hinsichtlich ihres Staubungsverhaltens werden vielmehr „Fachleute für Arbeitshygiene und Verfahrenstechniker bei der Bewertung und Überprüfung der durch Schwebstaub verursachten Gesundheitsrisiken unterstützt“ [DIN15051-2, S. 11]. Tabelle 4 zeigt Beispiele für das Staubungsverhalten verschiedener Proben, welche nach dem Prüfverfahren mit rotierender Trommel ermittelt wurden.

Tabelle 4: Beispiele für das Staubungsverhalten verschiedener Proben nach dem Prüfverfahren mit rotierender Trommel nach [PEN10] und [SCH07]

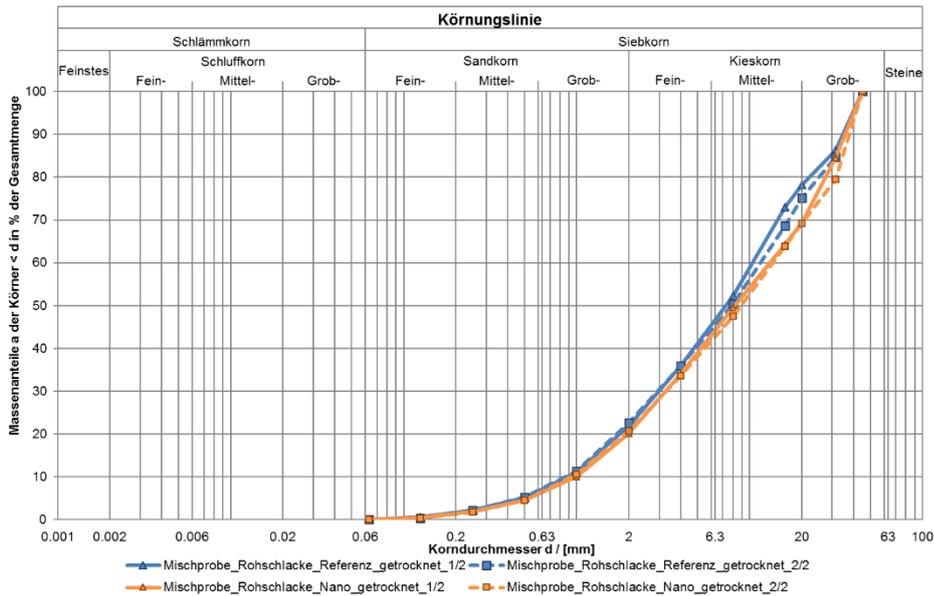
Probe	Quarz	Talk	Kreide	Aloxite F1200	Gusspulver	Kohlestaub
Massenanteil an einatembarem Staub, $w_{I,A}$ [mg/kg]	17 - 3.283	642 - 33.853	407 - 3.284	170	4.320	9.320
Massenanteil an thorakalem Staub $w_{T,A}$ [mg/kg]	10 - 1.417	432 - 3.971	247 - 1.948	140	1.710	3.330
Massenanteil an alveolengängigem Staub $w_{R,A}$ [mg/kg]	6 - 436	110 - 572	89 - 495	40	310	400

#### 4.4.2 HMV-Schlacken

Abbildung 66 zeigt die Siebanalysen der Stichproben der getrockneten HMV-Rohschlacken. Für die Sieb- und Staubungsversuche wurden die Stichproben der Rohschlacke vom Referenz- und nTiO<sub>2</sub>-Versuchstag der Großversuche im GKS herangezogen, da die nTiO<sub>2</sub>-Rohschlacke höhere Werte an Titan

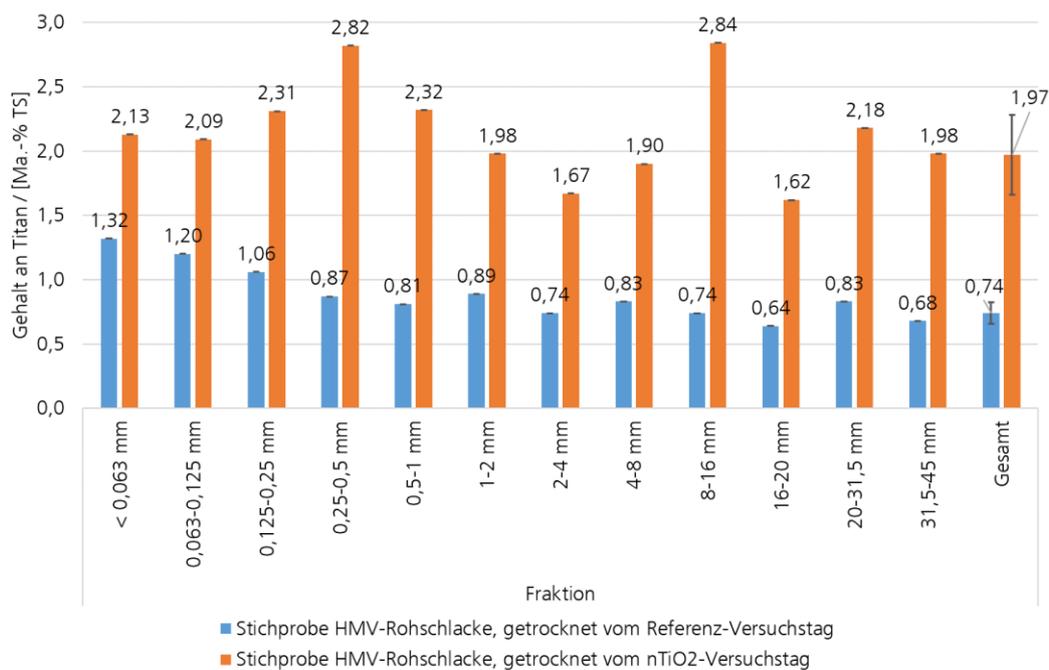
aufwiesen als die aufbereitete nTiO<sub>2</sub>-Schlacke. Pro Versuchstag (Referenz/nTiO<sub>2</sub>) wurden 2 Sieddurchgänge mit je 1 kg Einsatzmaterial vollzogen. Alle Proben weisen eine ähnliche Größenverteilung auf, wobei der Anteil mit einem Korndurchmesser ≤ 1mm bei ca. 10 % liegt.

Abbildung 66: Siebanalyse der getrockneten HMV-Schlacken



Für die Analytik mittels ICP-OES wurden die 2 Siebschnitte der entsprechenden Korngrößen je Versuchstag vereinigt. Der Abbildung 67 können die Titangehalte der Siebschnitte der HMV-Schlacken entnommen werden.

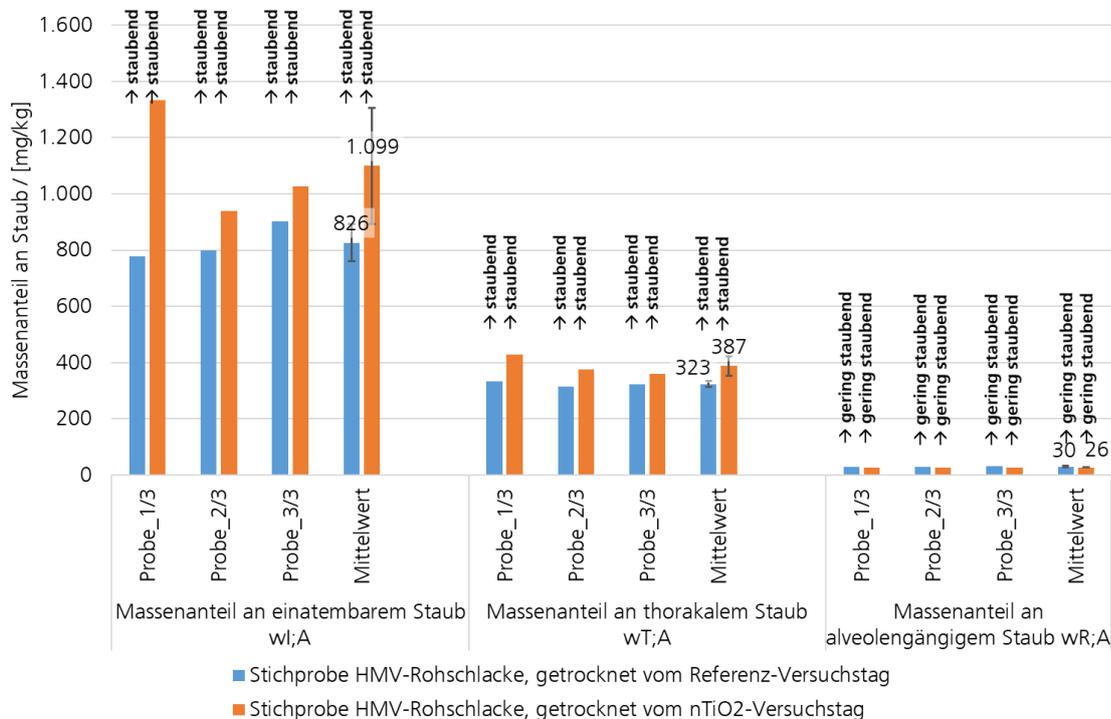
Abbildung 67: Titangehalte der Siebschnitte der getrockneten HMV-Schlacken



Das zugegebene Titan wurde in allen Siebfraktionen mit schwankender Konzentration, aber dennoch erhöht (Faktor ca. 2,5 - 3,8) gegenüber dem Hintergrundgehalt gemessen. Es sind keine Tendenzen besonders mit Titan angereicherten Fraktionen beim nTiO<sub>2</sub>-Versuchstag erkennbar. Die über alle Fraktionen verteilten Titangehalte indizieren eine gleichmäßige Verteilung der Suspension im Müllaufgabetrichter bzw. auf dem Rost.

In Abbildung 68 ist das Staubungsverhalten der Stichproben der getrockneten HMV-Rohschlacken dargestellt. Die Untersuchung der getrockneten Staubproben entspricht einem Worst-Case Szenario, da in der Praxis die Schlacken deutlich feuchter sind. Die Schlacken von beiden Versuchstagen (Referenz/nTiO<sub>2</sub>) führen jeweils beim einatembaren, beim thorakalen und beim alveolengängigen Staub zur Einstufung in gleiche Staubklassen. Dies indiziert, dass vergleichbare Proben der Schlacken vom Referenz- und vom nTiO<sub>2</sub>-Versuchstag untersucht wurden. Beim einatembaren und beim thorakalen Staub werden die beiden Schlacken als „staubend“ und beim alveolengängigen Staub als „gering staubend“ eingestuft.

Abbildung 68: Staubungsverhalten der Stichproben der getrockneten HMV-Schlacken



In Abbildung 69 sind die Titangehalte im einatembaren, im thorakalen und im alveolengängigen Staub der HMV-Schlacken illustriert. Im Mittel ist in allen drei Fraktionen (Faktor 1,4 bei einatembarer, Faktor 1,7 bei thorakaler und Faktor 1,3 bei alveolengängiger) Titan in höheren Konzentrationen als im Hintergrund messbar, d.h. es ist grundsätzlich eine Verlagerung mit dem Staub möglich.

Abbildung 69: Titangehalte im einatembaren, im thorakalen und im alveolengängigen Staub der getrockneten HMV-Schlacken

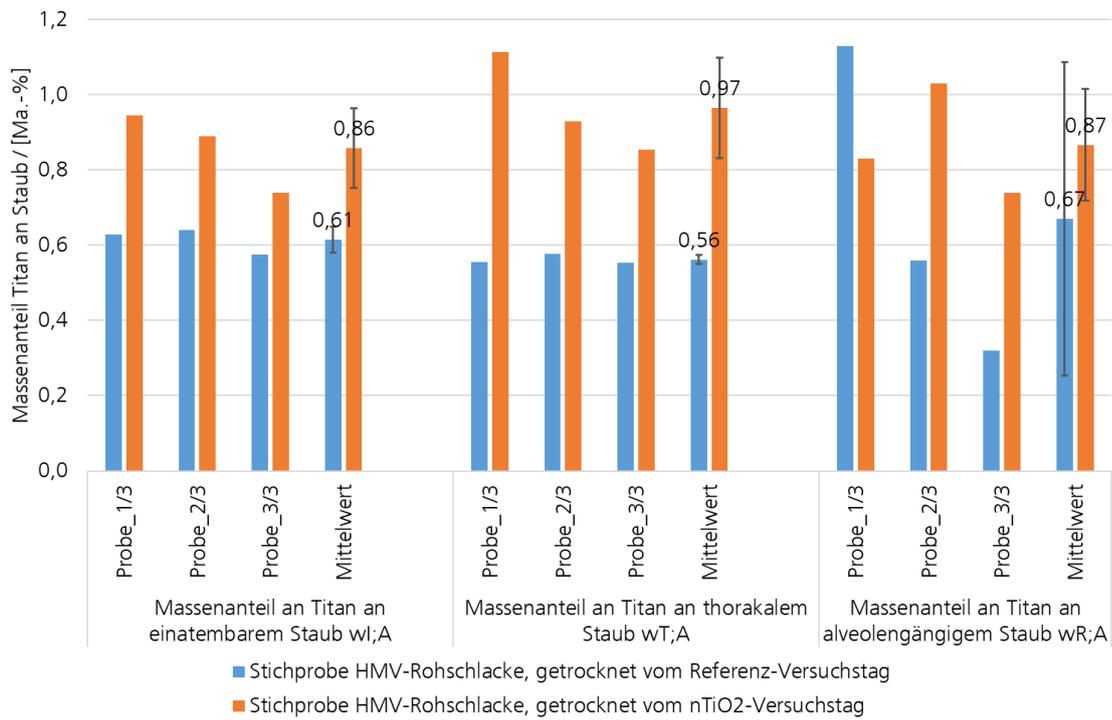
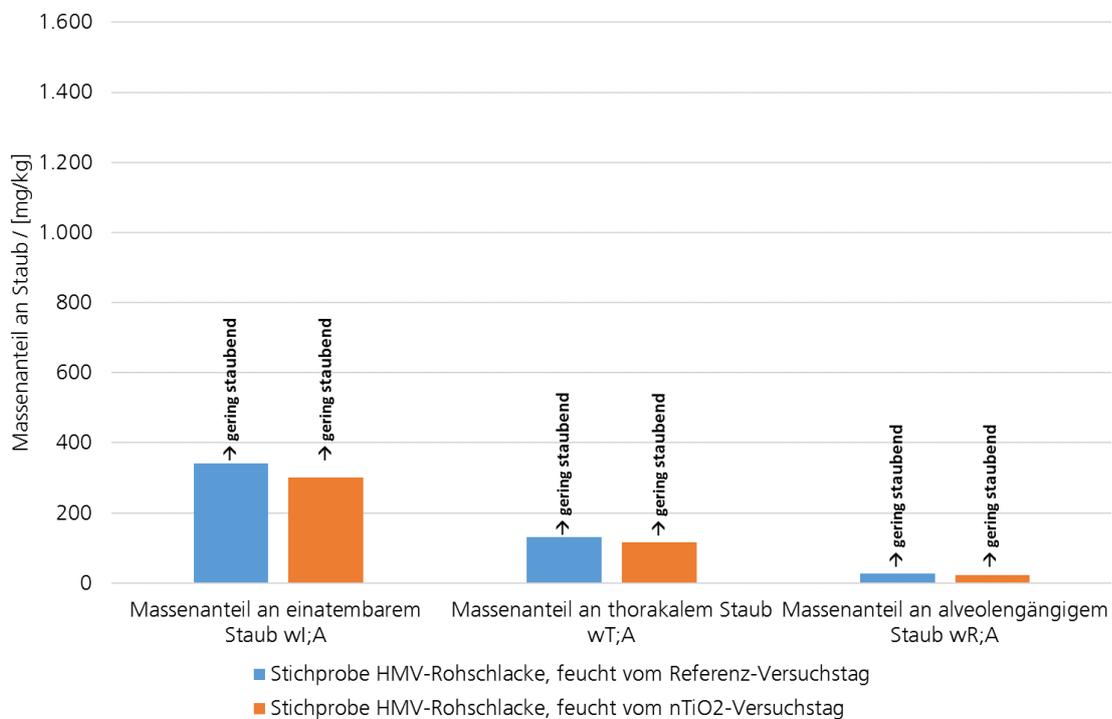


Abbildung 70 zeigt das Staubungsverhalten der Stichproben der feuchten HMV-Rohschlacken.

Abbildung 70: Staubungsverhalten der feuchten HMV-Schlacken

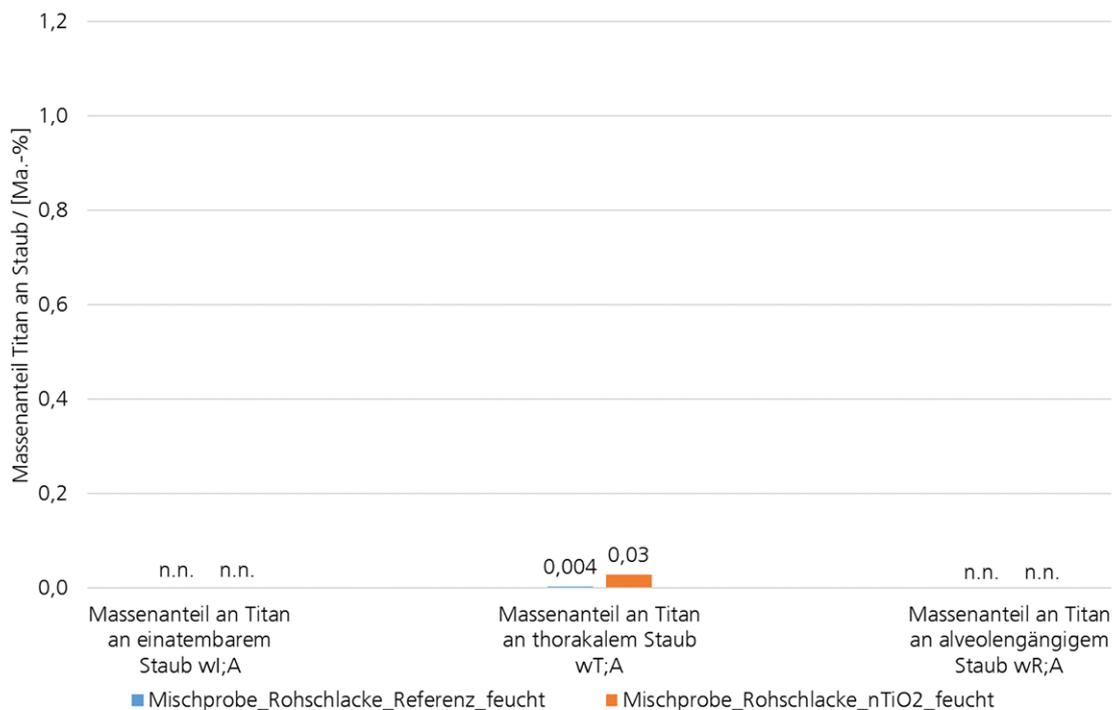


Gegenüber den Stichproben der getrockneten HMV-Rohschlacken erfolgt eine Einstufung der einatembaren und der thorakalen Fraktion in „gering staubend“. Bei der alveolengängigen Fraktion bleibt die

Einstufung „gering staubend“. Dementsprechend kann mit dem Verfahren ein geringeres Staubungsverhalten bedingt durch einen höheren Wassergehalt abgebildet werden. Das vorgeschlagene Klassifikationssystem (vgl. Tabelle 3) ist für die dargestellte Anwendung grundsätzlich einsetzbar.

In Abbildung 71 sind die Titangehalte im einatembaren, im thorakalen und im alveolengängigen Staub der Stichproben der feuchten HMV-Schlacken dargestellt. Aufgrund der sehr geringen Mengen ist eine Verlagerung des Titans in der einatembaren und alveolengängigen Fraktion nicht nachweisbar. Im thorakalen Staub ist das Titan (Faktor 7,5) deutlich gegenüber dem Hintergrund erhöht.

Abbildung 71: Titangehalte im einatembaren, im thorakalen und im alveolengängigen Staub der feuchten HMV-Schlacken



#### 4.4.3 Klärschlammaschen

In Abbildung 72 ist die Siebanalyse der Klärschlammaschen zu sehen. Es wurden pro Versuchstag (Referenz/nTiO<sub>2</sub>) 3 Siebdurchgänge mit je 150 g Einsatzmaterial durchgeführt. Alle Proben weisen eine vergleichbare Größenverteilung auf, wobei mitunter der Anteil mit einem Korndurchmesser ≤ 0,063 mm zwischen ca. 25 und 35 % liegt und um ca. 10 % variiert. Bei der Klärschlammasche handelt es sich gegenüber den Stichproben der HMV-Schlacken um ein deutlich feineres Material. Zur Analyse der Gehalte an Titan wurden die 3 Siebschnitte der entsprechenden Korngrößen je Versuchstag zusammengeführt. Das zugegebene nTiO<sub>2</sub> konnte in allen Fraktionen (Faktor ca. 2,5 - 7,3) gegenüber dem Hintergrundgehalt nachgewiesen werden (vgl. Abbildung 73), wobei tendenziell höhere Konzentrationen in den feinen Fraktionen nachgewiesen werden konnten.

Abbildung 72: Siebanalyse der Klärschlammmaschen

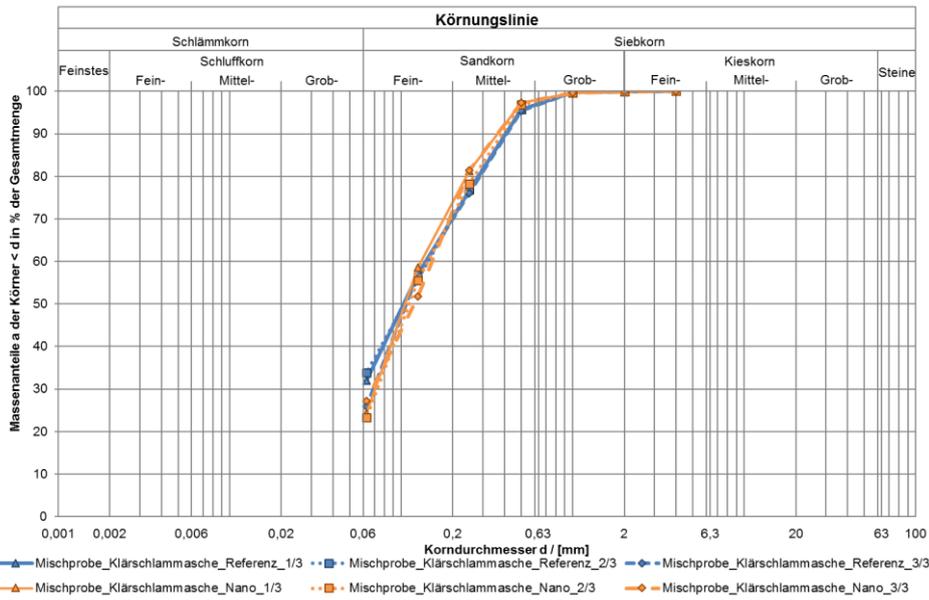
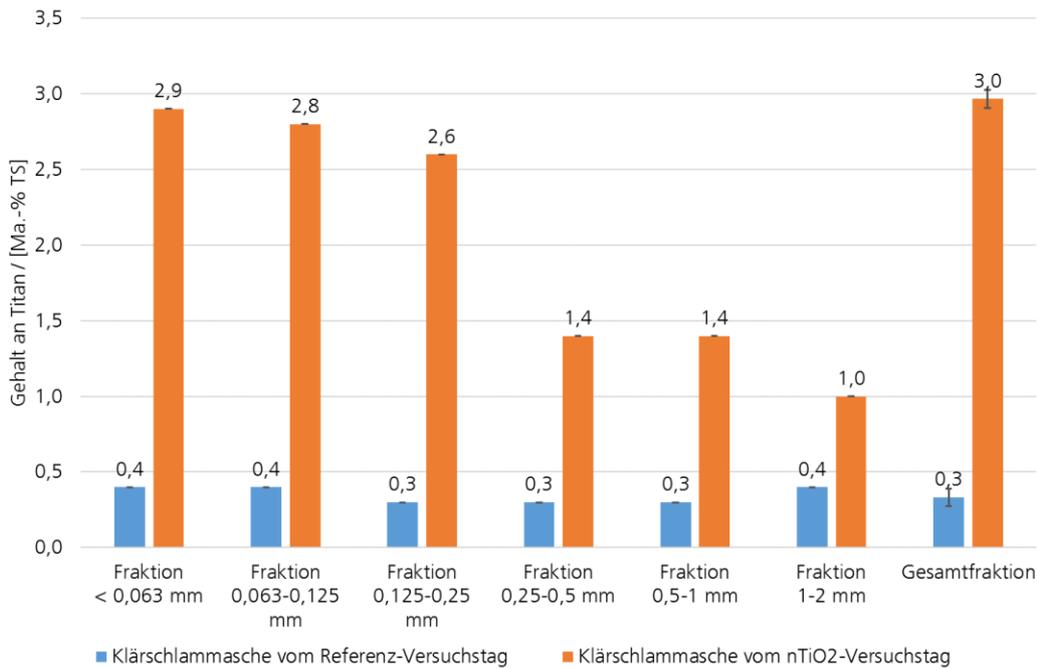


Abbildung 73: Titangehalte der Siebschnitte der Klärschlammmaschen



Die Abbildung 74 zeigt das Staubungsverhalten der Klärschlammmaschen in den drei Fraktionen. Der höhere Feinanteil in den Klärschlammmaschen gegenüber den HMV-Schlacken spiegelt sich auch im Staubungsverhalten wider. So werden sowohl die Klärschlammmaschen vom Referenz-Versuchstag wie auch vom Versuchstag mit nTiO<sub>2</sub>-Zugabe beim einatembaren, beim thorakalen und beim alveolengängigen Staub als „stark staubend“ eingestuft.

Abbildung 74: Staubungsverhalten der Klärschlammaschen

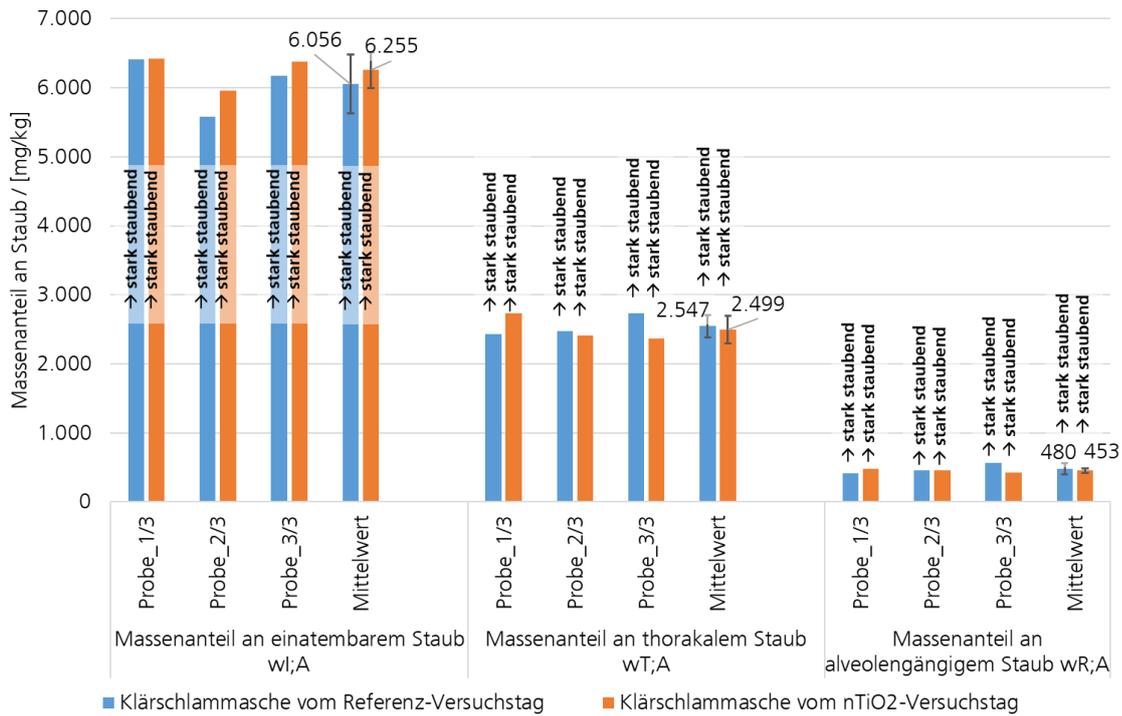
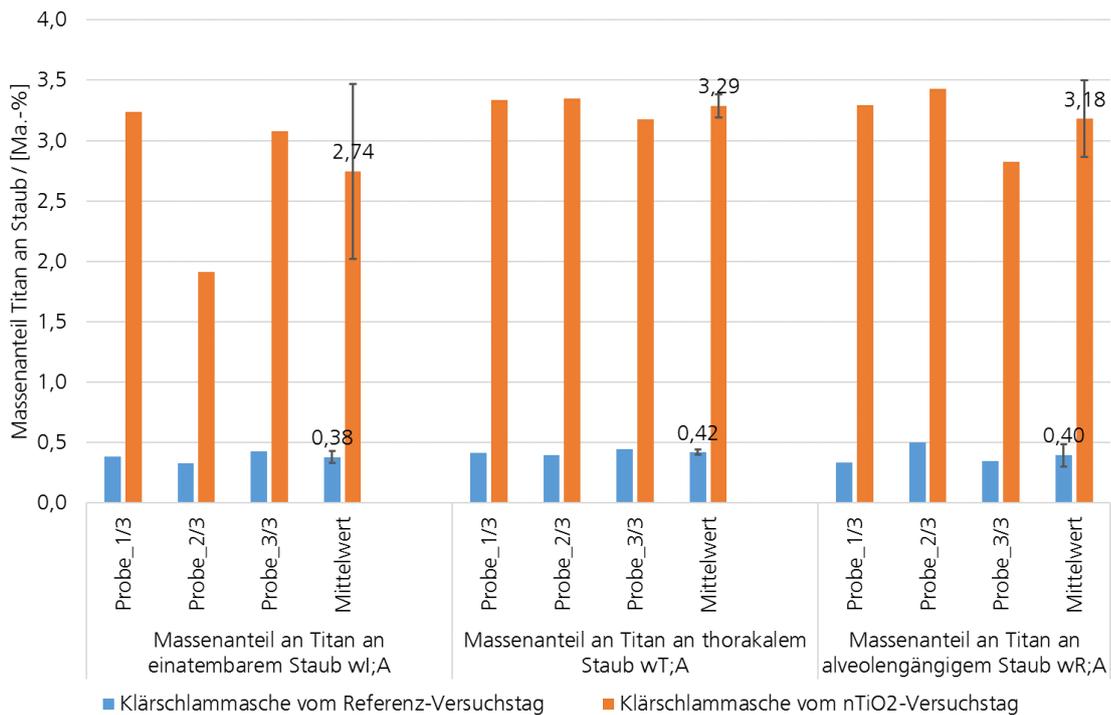


Abbildung 75 gibt die Titangehalte im einatembaren, im thorakalen und im alveolengängigen Staub der Klärschlammaschen wider. Titan ist in allen Fraktionen gegenüber dem Hintergrund deutlich erhöht.

Abbildung 75: Titangehalte im einatembaren, im thorakalen und im alveolengängigen Staub der Klärschlammaschen



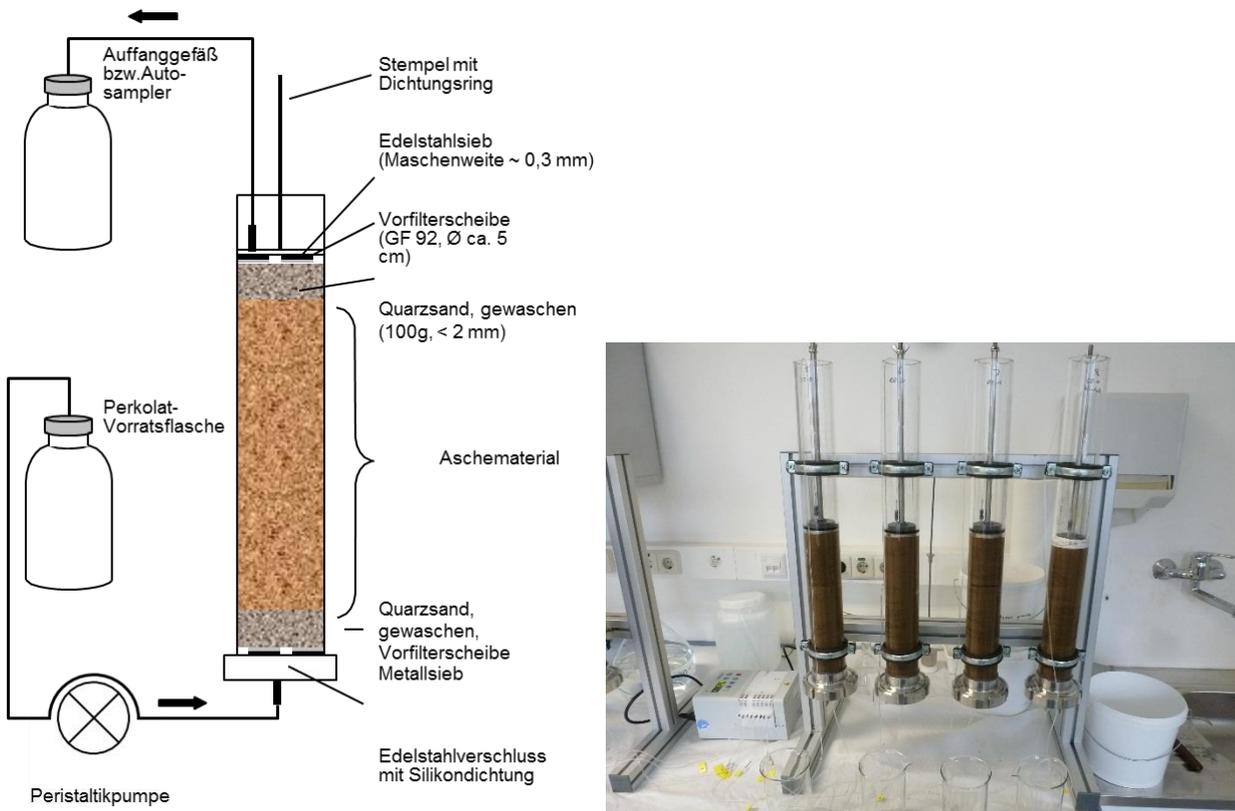
Im Mittel ist in allen drei Fraktionen (Faktor 7,2 bei einatembarer, Faktor 7,8 bei thorakaler und Faktor 8,4 bei alveolengängiger) Titan in höheren Konzentrationen als im Hintergrund messbar, d.h. es ist grundsätzlich eine Verlagerung mit dem Staub möglich. Im Vergleich zu dem Faktor der Titankonzentration der Klärschlammaschen mit 9,7 (vgl. Seite 73) liegen die Faktoren aus den Staubungsversuchen tendenziell etwas niedriger.

## 4.5 Verhalten bei Elutionsversuchen (AP 3.3)

### 4.5.1 Versuchsdurchführung

Für die Elutionsversuche mit den Klärschlammmaschen in bodenbezogener Verwertung wurden Proben aus den Reaktoren zu drei unterschiedlichen Probenahmezeitpunkten (siehe 4.7.1, Tabelle 9) genommen und nach DIN 19528 in Glassäulen mit 5,5 cm Innendurchmesser eluiert. Zusätzlich erfolgten Elutionsversuche mit der Referenz- und nTiO<sub>2</sub>-Restmüllschlacke. Das Perkolat wird bei 5 vordefinierten Wasser-/Feststoffverhältnissen (0,3, 1, 2, 4 und 10 L/kg) beprobt.

Abbildung 76: Schematische Darstellung der Säulenelution und Säulenanlage



In der Abbildung 76 ist der schematische Aufbau der Säulenelution und beispielhaft eine mit Boden gepackte Säulenanlage dargestellt. Die Säulen sind zum Packen um 180° gedreht und der Feststoff lagenweise eingefüllt und verdichtet worden, wie gemäß DIN 19528 gefordert. Überkorn bei den Schlacken (> 32 mm) wurde entsprechend DIN 19528 gebrochen und anschließend anteilig dem Material <math>< 32\text{ mm}</math> zugegeben. Als obere und untere Begrenzung wurde eine Quarzsand-Filtertschicht eingefüllt, die nach oben mit einer Schicht Quarzwolle und einem Glasfaser Vorfilter (Sartorius Stedim, MG1387/1) abgeschlossen wurde, um ein Verstopfen des Schlauches zu verhindern. Der zu untersuchende Feststoff in der Säule wurde von unten nach oben mit deionisiertem Wasser gesättigt. Nach Aufsättigung erfolgte die eigentliche Perkolation mit den verschiedenen Wasser-/Feststoffverhältnissen.

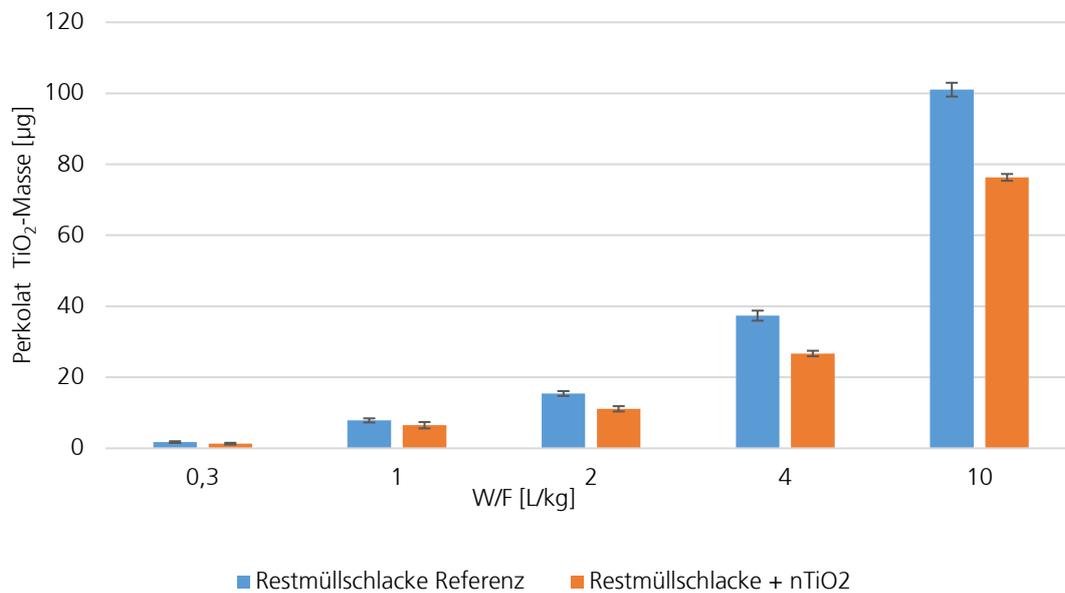
## 4.5.2 Chemische Analytik bei Elutionsuntersuchungen

Die im Elutionsversuch erhaltenen Perkolatproben wurden auf ihren  $\text{TiO}_2$ -Gesamtgehalt (ICP-OES nach HF-Aufschluss) und Partikelanzahl (spICP-MS) hin untersucht.

### 4.5.2.1 Ti-Gesamtgehalte

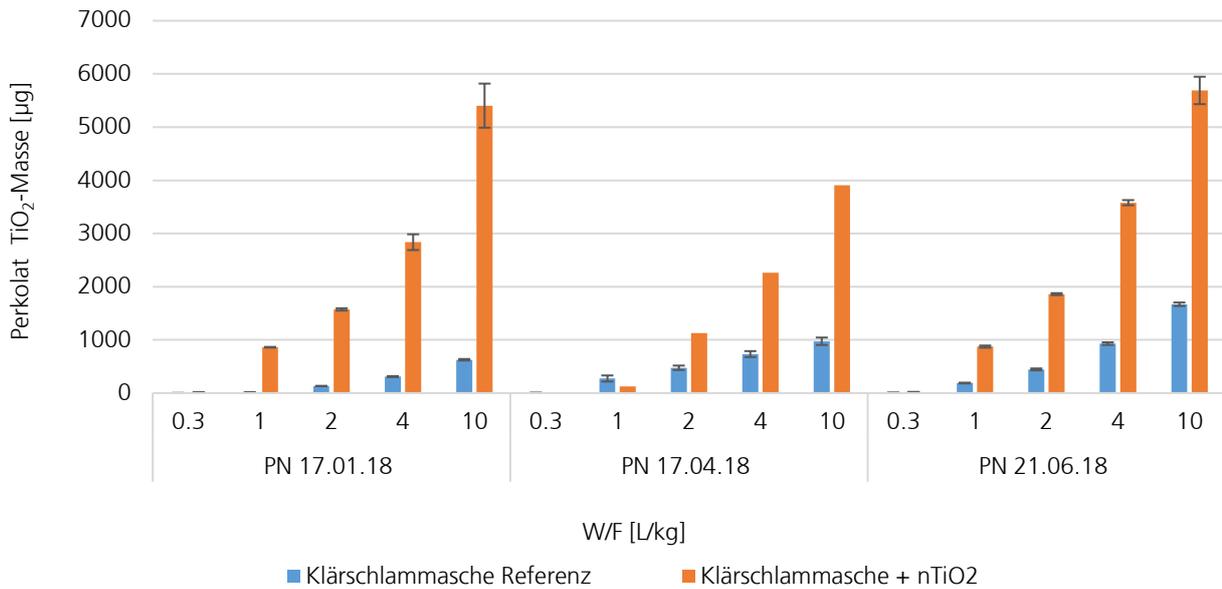
Die Gesamtgehaltsanalytik nach Flusssäureaufschluss zeigt keinen signifikanten Unterschied zwischen den  $\text{TiO}_2$ -gehalten in den Säulenperkolaten der Referenz und  $n\text{TiO}_2$ -behandelten Restmüllschlacken (Abbildung 77). Die Sickerwasserproben aus den Deponiereaktoren mit demselben Material weisen ebenfalls keinen signifikanten Unterschied im  $\text{TiO}_2$ -Gesamtgehalt auf (siehe 4.6.2.1, Abbildung 85).

Abbildung 77: Gesamtтитangehalte in Säulenperkolaten von Referenz- und  $n\text{TiO}_2$ -Restmüllschlacken.



Die Abbildung 78 zeigt die  $\text{TiO}_2$ -Fracht in den Säuleneluat zu drei verschiedenen Probenahmezeitpunkten aus den Reaktoren zur Untersuchung des Verhaltens bei der bodenbezogenen Nutzung (AP 3.5). In den Perkolaten der Klärschlamm-Boden-Proben wurde eine erhöhte  $\text{TiO}_2$ -Fracht für das  $n\text{TiO}_2$ -behandeltem Klärschlamm-Bodengemisch gegenüber dem Referenzgemisch nachgewiesen.

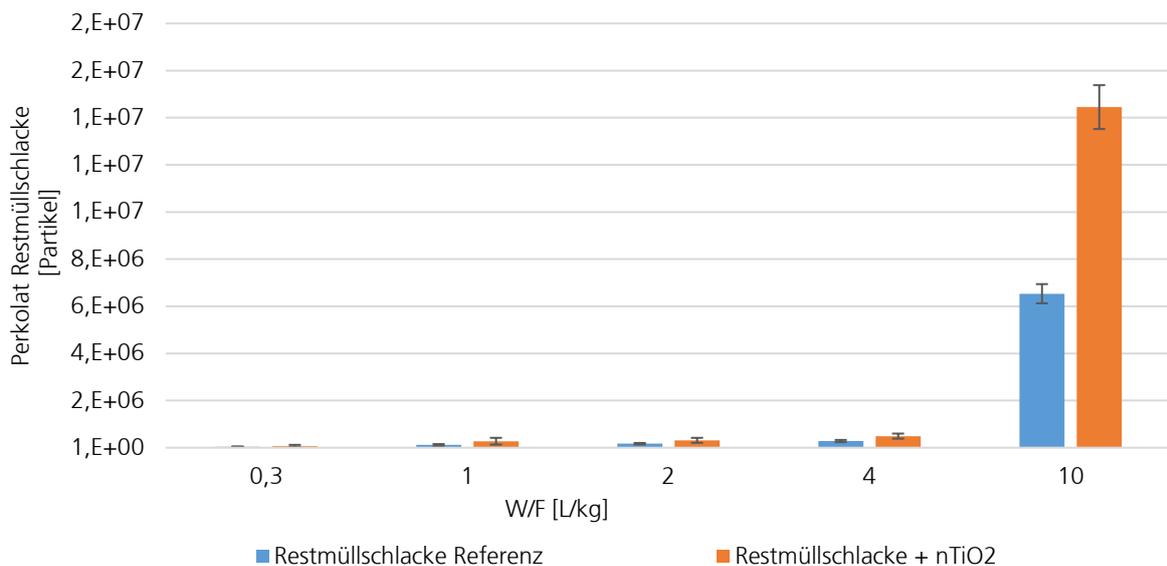
Abbildung 78: Gesamttitangehalte in Säulenperkolaten von Referenz- und nTiO<sub>2</sub>-Klärschlamm-Boden-Reaktoren zu drei verschiedenen Probenahmezeitpunkten.



#### 4.5.2.2 Single Particle (sp) ICP-MS Analysen

In Abbildung 79 ist die TiO<sub>2</sub>-Partikelanzahl in den Säulenperkolaten sowohl von Referenz- als auch nTiO<sub>2</sub>-Restmüllschlacke gezeigt. Die Partikelanzahl in den Referenz- und nTiO<sub>2</sub>-Schlackeperkolaten steigt mit Erhöhung des Wasser-/Feststoff-Verhältnisses an. Bis zu einem Wasser-/Feststoff-Verhältnis von 10 L/kg steigt in den Referenz-Säulenperkolaten die Partikelanzahl um den Faktor 158 und im Falle der nTiO<sub>2</sub>-Perkolate um den Faktor 200. Im Gegensatz dazu konnte bei den Gesamttitangehalten kein eindeutiger Unterschied zwischen Referenz- und nTiO<sub>2</sub>-Reaktoren beobachtet werden (Abbildung 77). Die Partikelzahl im Falle der nTiO<sub>2</sub>-Schlackeperkolaten kann größer als in den Referenz-Schlackeperkolaten sein, wenn vermehrt kleinere Partikel vorhanden sind, die nur einen geringen Einfluss auf die Ti-Gesamtmasse mitbringen.

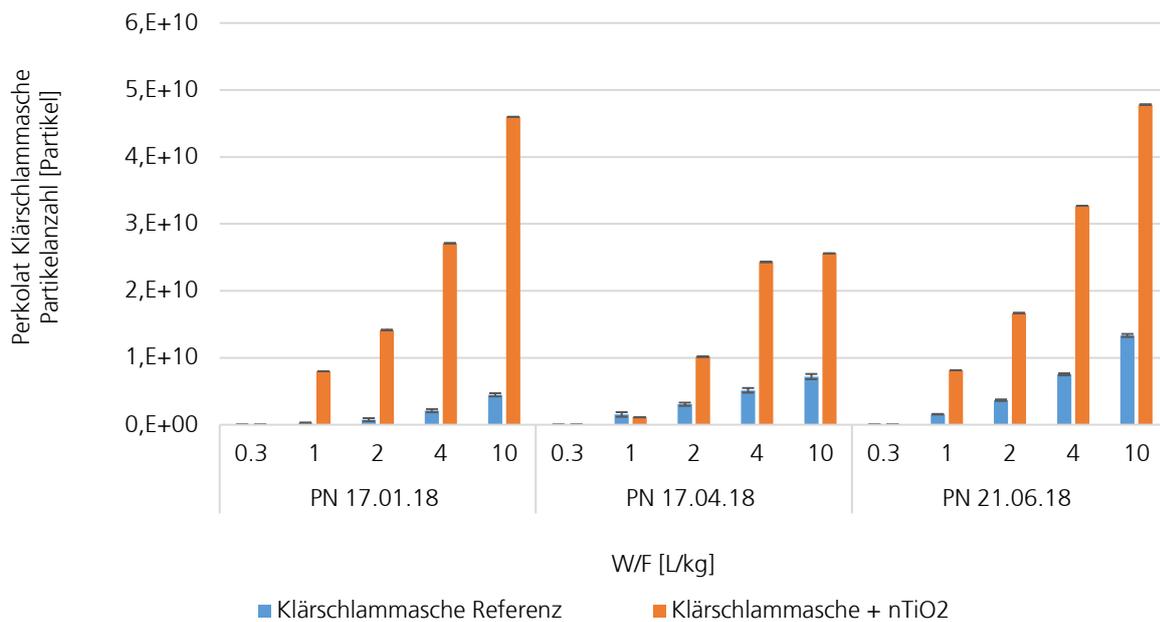
Abbildung 79: TiO<sub>2</sub>-Partikelanzahl in Säulenperkolaten der Proben aus Referenz und nTiO<sub>2</sub>-Restmüllschlacken.



Die Einzelpartikelanalysen der Säulenperkolate der Klärschlammaschen (Referenz und nTiO<sub>2</sub>) zeigen wie in der Gesamtgehaltsbestimmung einen höheren TiO<sub>2</sub>-Austrag bei den mit nTiO<sub>2</sub> versetzten Klärschlammaschen (Abbildung 80).

Die Partikelanzahl in den Perkolaten der Referenz- und nTiO<sub>2</sub>-Klärschlamm-Boden-Gemische steigt in beiden Fällen mit Erhöhung des Wasser-/Feststoff-Verhältnisses an. In den nTiO<sub>2</sub>-Perkolaten liegt die Partikelanzahl bei einem W/F von 10 L/kg bei der ersten Probenahme (17.01.2018) um den Faktor 10 höher als in den Referenz-Perkolaten. Bei den folgenden Probenahmen (17.04. und 21.06.2018) wurden in den nTiO<sub>2</sub>-Perkolaten um den Faktor 4 höhere Partikelanzahlen gemessen.

Abbildung 80: Partikelanzahl in Säulenperkolaten der Proben aus Referenz- und nTiO<sub>2</sub>-Klärschlamm-Boden-Reaktoren zu drei verschiedenen Probenahmezeitpunkten.



## 4.6 Verhalten bei Deponiekörpern (AP 3.4)

### 4.6.1 Versuchsdurchführung

Am 18. Dezember 2017 wurde die Restmüllschlacke in zwei Größenfraktionen angeliefert (Tabelle 5). Beide Größenfraktionen wurden vor Versuchsstart in dem Originalverhältnis zusammengemischt (Abbildung 81).

Tabelle 5: Anteil von Fein- und Grobschlacke bei Referenz und TiO<sub>2</sub>-Behandlung.

Schlackeanteil	Referenz	+ TiO <sub>2</sub>
Feinanteil (Körnung 0 - 8 mm)	56 %	57 %
Grobanteil (Körnung 8 - 50 mm)	44 %	43 %

Abbildung 81: Herstellung des Gemisches aus Grob- und Feinanteil der Schlacke.



Im Anschluss daran wurde das Material in die Reaktoren eingelagert (Abbildung 82). Dies erfolgte in Schichten von ca. 30 cm, die jeweils mit ca. 10 t/m<sup>2</sup> verpresst wurden. Auch eine leichte Befeuchtung fand statt. Nachdem im Reaktor eine Füllhöhe von 90 cm erreicht worden war, erfolgte die finale Verpressung (Abbildung 83). Das Verpressen erfolgte mit Hilfe von zwei übereinander gesetzten Platten: einer Platte, die den späteren Deckel darstellt und einer motorgetriebenen Druckplatte. Über Spindeln drückte diese auf den Deckel, wobei der ausgeübte Druck angezeigt wurde, wodurch Setzungsvorgänge deutlich werden und der Druck von 20 t/m<sup>2</sup> nachjustiert werden kann. Nachdem keine weiteren Setzungsvorgänge über mehrere Stunden zu beobachten waren, wurde der Deckel über Bolzen arretiert, die Druckplatte abgenommen und drei Beregnungslanzen in 20 cm, 40 cm und 60 cm vom Rand her direkt unter der Schlackeoberfläche eingebaut (Abbildung 84). Alle 14 Tage wurde eine Beregnung mit synthetischem Regenwasser (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 29 mM, CaSO<sub>4</sub> 92 mM, MgSO<sub>4</sub> 41 mM, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 35 mM) durchgeführt. Die Beregnung erfolgt mit 36 L (12 L pro Lanze). Dies entspricht einem Jahresniederschlag von 500 mm. Bei der ersten Beregnung wurde das während des Einbaus zugegebene Wasser zur Befeuchtung der Schlacke (10 L) berücksichtigt und die über die Lanzen zugegebene Wassermenge entsprechend reduziert. Sickerwasser wird aufgefangen und für chemische Analytik verwendet.

Als Inkubationstemperatur wurde 20 °C gewählt. Unmittelbar nach Versuchsstart stieg die Temperatur im Einlagerungsmaterial in beiden Reaktoren um 1 - 2 °C über die Vorlauftemperatur von 20 °C, was auf Selbsterhitzung hindeutete. Zunächst wurde die Vorlauftemperatur auf 17 °C gesenkt, was

aber nicht zu einem Absenken der Temperatur in den Reaktor führte. Um eine Selbsterhitzung der eingelagerten Schlacke zu ermöglichen, wurde die Temperatursteuerung geändert. Sie erfolgte nun über das Einlagerungsgut und ein Nachführen des Reaktors in Abhängigkeit der Temperatur der eingelagerten Schlacke. Durch diese interne Temperatursteuerung werden beispielsweise bei der Simulation von Kompostierung die Selbsterhitzungsvorgänge durch umfassende mikrobielle Aktivität ermöglicht. Bei den Schlackereaktoren zeigte sich jedoch, dass keine weitere Selbsterhitzung stattfand. Nach Aussage des Beraterkreises zeigt dies an, dass die Vorbehandlung (Abtrennung von Metallen) erfolgreich und umfassend erfolgt war. Aufgrund der ausbleibenden Selbsterhitzung wurde die Temperatursteuerung wieder bis zum Versuchsende auf die externe Vorgabe von 20 °C umgestellt.

Abbildung 82: Einlagerung des Schlackegemisches (A + B + C) und leichte Befeuchtung während der Einlagerung (D).



Abbildung 83: Verschließen des Reaktors (A - E); A: Deckel (vorn) und motorgetriebener Druckplatte (hinten); C: Blick auf die motorgetriebene Spindelplatte mit der der Druck ausgeübt wird; F: Anzeige des ausgeübten Drucks (hier 19.588 t auf die Gesamtoberfläche ( $\approx 13 \text{ t/m}^2$ )).

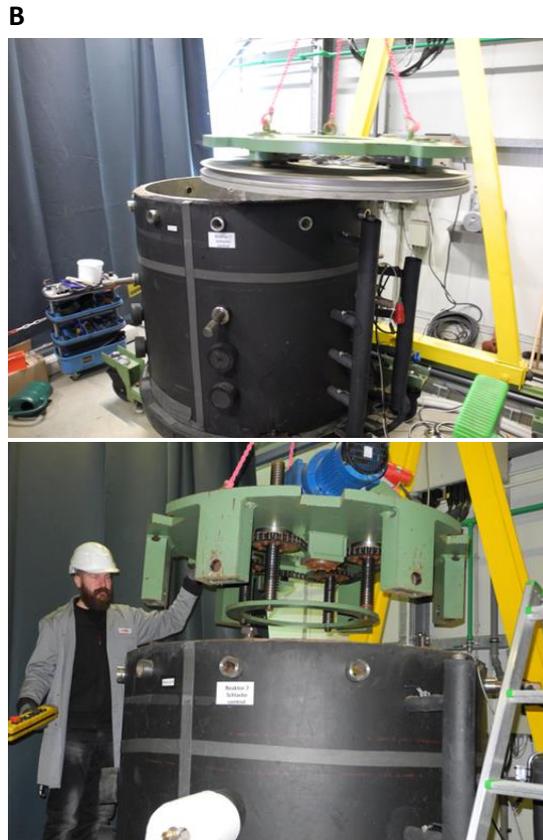


Abbildung 84: Reaktor mit Beregnungslanze, angeschlossener Pumpe und Sickerwasserauslauf.

---



Der Versuchsablauf sowie die einzelnen Arbeitsschritte sind aus Tabelle 6 ersichtlich. Ab 15. August 2018 sind die Materialien in den Reaktoren derart verdichtet, dass die Wasserzufuhr deutlich länger dauert, so dass die beiden Reaktoren ( $\text{TiO}_2$ -Behandlung; Referenz) an zwei aufeinanderfolgenden Tagen bewässert werden (pro Tag ein Reaktor) und sich die Bearbeitung somit die über drei Tage erstreckt.

Tabelle 6: Versuchsablauf zum Verhalten von Restmüllschlacke in Deponiekörpern

Datum	Aktion
18.12.17	Anlieferung der Restmüllschlacke
09. - 10.01.18	Mischen von Fein- und Grobanteil Asche nach Vorgabe Einlagerung in die Reaktoren, Einbau der Bewässerung in 20,40 und 60 cm Abstand vom Rand her. Zugabe von 10L synth. Regenwassers während des Einbaus. Verpressung und Einbau des Temperaturfühlers in 20cm Abstand vom Rand her.
16.01.18	Zugabe von 27 L synth. Regenwasser (je 9 L pro Lanze) mittels Pumpe.
18.01.18	Sickerwasser: ca. 20 L erhalten; Probenweitergabe für chemische Analytik Temperierung auf 20 °C
22.01.18	Temperatur in den Reaktoren höher als der Vorlauf - exotherme Reaktion?
23.01.18	Gegensteuerung der Erwärmung durch Temperaturreduktion des Vorlaufs auf 17 °C
30.01.18	Zugabe von 36 L synth. Regenwasser (je 12 L pro Lanze) mittels Pumpe.
31.01.18	Sickerwasser: Referenz: 38 L TiO <sub>2</sub> -Behandlung: 35 L erhalten Probenweitergabe für chemische Analytik
02.02.18	Temperatur in den Reaktoren höher als der Vorlauf (17 °C) - exotherme Reaktion in Einlagerungsmaterial? Referenz: 20,4 °C TiO <sub>2</sub> -Behandlung: 21,3 °C
05.02.18	Temperatur in den Reaktoren Referenz: 20,6 °C TiO <sub>2</sub> -Behandlung: 21,3 °C Temperatursteuerung über Einlagerungsgut zur Erfassung von weiterer potentieller Selbsterhitzung.
06.02.18	Keine weitere Erwärmung; Umstellung der Temperatursteuerung wieder auf Festwert "20 °C"
14.02.18	Zugabe von 36 L synth. Regenwasser (je 12 L pro Lanze) mittels Pumpe.
15.02.18	Sickerwasser: Referenz: 38 L TiO <sub>2</sub> -Behandlung: 37 L erhalten Probenweitergabe für chemische Analytik
28.02.18	Zugabe von 36 L synth. Regenwasser (je 12 L pro Lanze) mittels Pumpe.
01.03.18	Sickerwasser: Referenz: 37 L TiO <sub>2</sub> -Behandlung: 36 L erhalten Probenweitergabe für chemische Analytik
14.03.18	Zugabe von 36 L synth. Regenwasser (je 12 L pro Lanze) mittels Pumpe.
15.03.18	Sickerwasser: Referenz: 38 L TiO <sub>2</sub> -Behandlung: 37 L erhalten Probenweitergabe für chemische Analytik

Datum	Aktion
28.03.18	Zugabe von 36 L synth. Regenwasser (je 12 L pro Lanze) mittels Pumpe.
29.03.18	Sickerwasser: Referenz: 37 L TiO <sub>2</sub> -Behandlung: 37 L erhalten Probenweitergabe für chemische Analytik
11.04.18	Zugabe von 36 L synth. Regenwasser (je 12 L pro Lanze) mittels Pumpe.
12.04.18	Sickerwasser: Referenz: 35 L TiO <sub>2</sub> -Behandlung: 39 L erhalten Probenweitergabe für chemische Analytik
25.04.18	Zugabe von 36 L synth. Regenwasser (je 12 L pro Lanze) mittels Pumpe.
26.04.18	Sickerwasser: Referenz: 41 L TiO <sub>2</sub> -Behandlung: 41 L erhalten Probenweitergabe für chemische Analytik
08.05.18	Zugabe von 36 L synth. Regenwasser (je 12 L pro Lanze) mittels Pumpe.
09.05.18	Sickerwasser: Referenz: 43 L TiO <sub>2</sub> -Behandlung: 42 L erhalten Probenweitergabe für chemische Analytik
23.05.18	Zugabe von 36 L synth. Regenwasser (je 12 L pro Lanze) mittels Pumpe.
24.05.18	Sickerwasser: Referenz: 40 L TiO <sub>2</sub> -Behandlung: 38 L erhalten Probenweitergabe für chemische Analytik
06.06.18	Zugabe von 36 L synth. Regenwasser (je 12 L pro Lanze) mittels Pumpe.
07.06.18	Sickerwasser: Referenz: 36 L TiO <sub>2</sub> -Behandlung: 34 L erhalten Probenweitergabe für chemische Analytik
20.06.18	Zugabe von 36 L synth. Regenwasser (je 12 L pro Lanze) mittels Pumpe.
21.06.18	Sickerwasser: Referenz: 38 L TiO <sub>2</sub> -Behandlung: 37 L erhalten Probenweitergabe für chemische Analytik
04.07.18	Zugabe von 36 L synth. Regenwasser (je 12 L pro Lanze) mittels Pumpe.
05.07.18	Sickerwasser: Referenz: 37 L TiO <sub>2</sub> -Behandlung: 37 L erhalten Probenweitergabe für chemische Analytik
18.07.18	Zugabe von 36 L synth. Regenwasser (je 12 L pro Lanze) mittels Pumpe.

Datum	Aktion
19.07.18	Sickerwasser: Referenz: 34 L TiO <sub>2</sub> -Behandlung: 36 L erhalten Probenweitergabe für chemische Analytik
01.08.2018	Zugabe von 36 L synth. Regenwasser (je 12 L pro Lanze) mittels Pumpe.
02.08.2018	Sickerwasser: Referenz: 34 L TiO <sub>2</sub> -Behandlung: 35 L erhalten Probenweitergabe für chemische Analytik
15.08.2018	TiO <sub>2</sub> -Behandlung: Zugabe von 36 L synth. Regenwasser (je 12 L pro Lanze) mittels Pumpe
16.08.2018	Sickerwasser: TiO <sub>2</sub> -Behandlung: 34 L erhalten Probenweitergabe für chemische Analytik Referenz: Zugabe von 36 L synth. Regenwasser (je 12 L pro Lanze) mittels Pumpe
17.08.2018	Sickerwasser: Referenz: 32 L Probenweitergabe für chemische Analytik
29.08.2018	Zugabe von 36 L synth. Regenwasser (je 12 L pro Lanze) mittels Pumpe.
30.08.2018	Sickerwasser: Referenz: 29 L TiO <sub>2</sub> -Behandlung: 32 L erhalten Probenweitergabe für chemische Analytik
12.09.2018	Zugabe von 36 L synth. Regenwasser (je 12 L pro Lanze) mittels Pumpe.
13.09.2018	Sickerwasser: Referenz: 30 L TiO <sub>2</sub> -Behandlung: 27 L erhalten Probenweitergabe für chemische Analytik
26.09.2018	Zugabe von 36 L synth. Regenwasser (je 12 L pro Lanze) mittels Pumpe.
27.09.2018	Sickerwasser: Referenz: 33 L TiO <sub>2</sub> -Behandlung: 35 L erhalten Probenweitergabe für chemische Analytik
10.10.2018	Zugabe von 36 L synth. Regenwasser (je 12 L pro Lanze) mittels Pumpe.
11.10.2018	Sickerwasser: Referenz: 32 L TiO <sub>2</sub> -Behandlung: 34 L erhalten Probenweitergabe für chemische Analytik
24./25.10.2018	Zugabe von 36 L synth. Regenwasser (je 12 L pro Lanze) mittels Pumpe.

Datum	Aktion
26.10.2018	Sickerwasser: Referenz: 32 L TiO <sub>2</sub> -Behandlung: 34 L erhalten Probenweitergabe für chemische Analytik
06./07.11.2018	Zugabe von 36 L synth. Regenwasser (je 12 L pro Lanze) mittels Pumpe.
08.11.2018	Sickerwasser: Referenz: 32 L TiO <sub>2</sub> -Behandlung: 35 L erhalten Probenweitergabe für chemische Analytik
21./22.11.2018	Zugabe von 36 L synth. Regenwasser (je 12 L pro Lanze) mittels Pumpe.
22.11.2018	Sickerwasser: Referenz: 30 L TiO <sub>2</sub> -Behandlung: 32 L erhalten Probenweitergabe für chemische Analytik

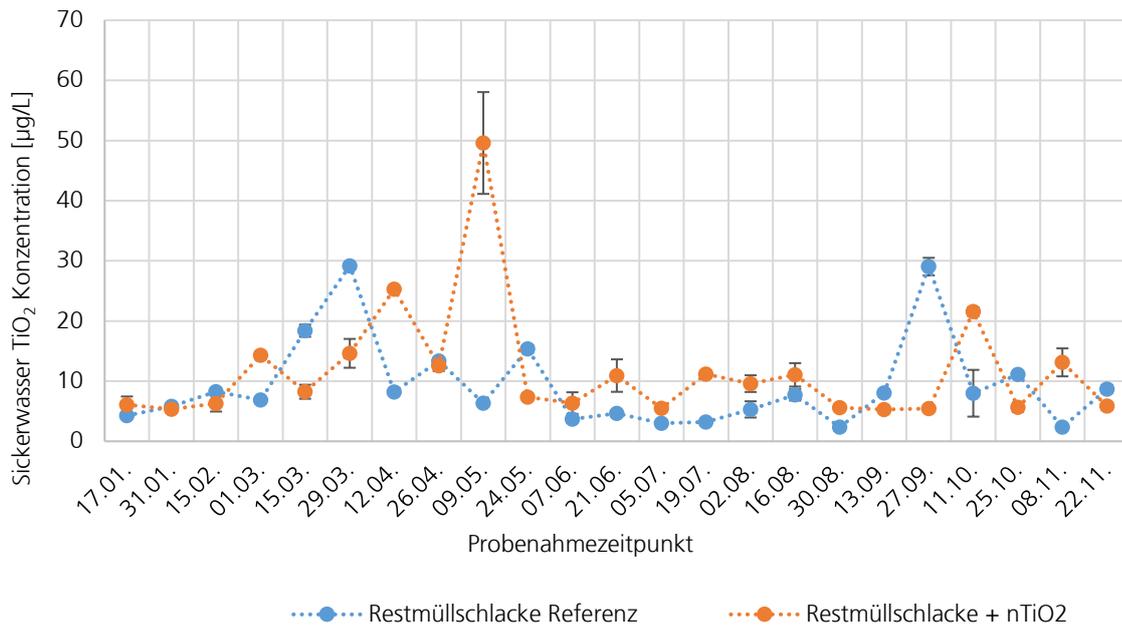
#### 4.6.2 Chemische Analytik bei Simulationsuntersuchungen mit Restmüllschlacke

Die an den in Tabelle 6 zusammengefassten Zeitpunkten genommenen Sickerwasserproben wurden sowohl im Hinblick auf den Gesamttitangehalt, als auch nanopartikelspezifisch mittels Einzelpartikel-ICP-MS (sp-ICP-MS) analysiert.

##### 4.6.2.1 Ti-Gesamtgehalte

Der Gesamttitangehalt in den gesammelten Sickerwässern wird nach Aufschluss der jeweiligen Proben mit Flusssäure mittels ICP-OES bestimmt. In Abbildung 85 sind die Gesamttitangehalte der Sickerwasserproben sowohl von Referenz- als auch nTiO<sub>2</sub>-Schlackenreaktoren gezeigt. Es kann kein eindeutiger Unterschied zwischen Referenz- und nTiO<sub>2</sub>-Reaktoren beobachtet werden.

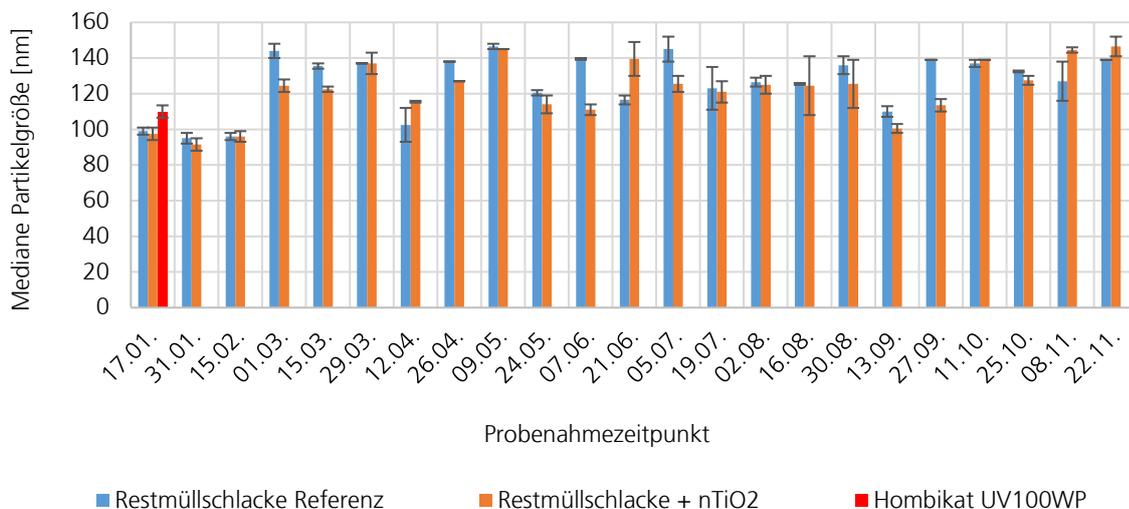
Abbildung 85: Gesamttitangehalte in Sickerwasserproben von Referenz- und TiO<sub>2</sub>-Reaktoren (Probenahmezeitraum vom 17.01.2018 - 22.11.2018).



#### 4.6.2.2 Single Particle (sp) ICP-MS Analysen

Die Medianwerte der ermittelten Partikelgrößenverteilungen in aufgefängenen Sickerwasserproben sind in Abbildung 86 dargestellt. Sowohl im Sickerwasser aus den mit Referenzschlacken, als auch mit nTiO<sub>2</sub>-Schlacken gefüllten Reaktoren, konnte der Trend einer Verschiebung der Größenverteilungen hin zu größeren Partikeln mit der Zeit beobachtet werden. Vergleichend ist die mittels Einzelpartikelanalyse bestimmte mediane Partikelgröße des eingesetzten nTiO<sub>2</sub>-Partikel (Hombikat UV 100 WP) mit dargestellt.

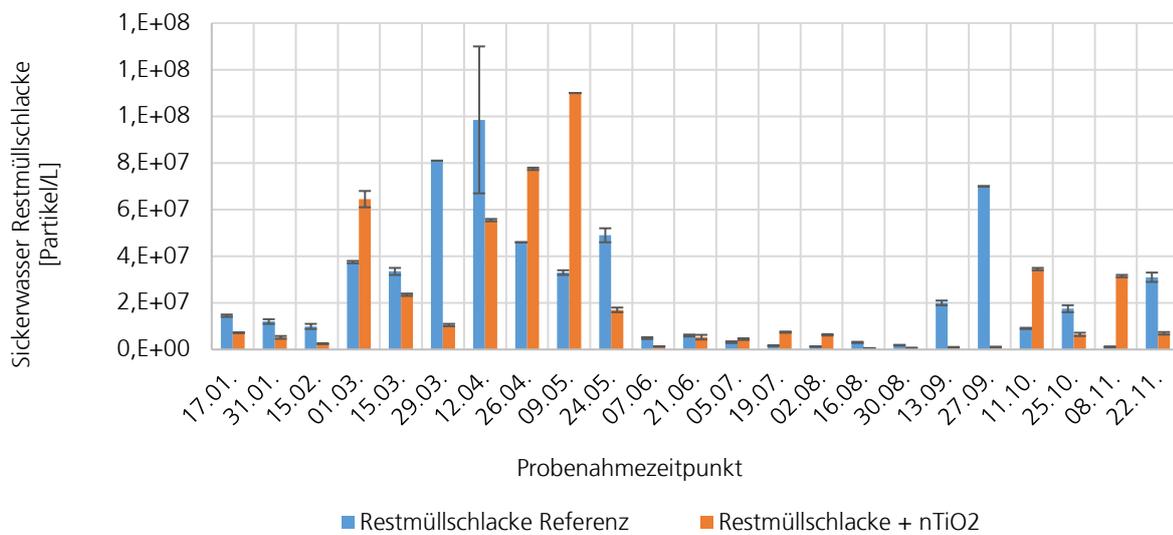
Abbildung 86: Medianwerte der mittels spICP-MS ermittelten Partikelgrößenverteilungen in Sickerwasserproben der Restmüllschlacke-Deponiereaktoren.



Das reine nTiO<sub>2</sub>-Material weist eine Partikelgröße von 110 ± 3,5 nm auf. Die Partikelgrößen in den Sickerwässern der Referenz- und nTiO<sub>2</sub>-Schlacken schwanken über die Versuchsdauer in einer Größenordnung von 92 bis 147 nm. Neben den zu erwartenden Schwankungen konnte zwischen beiden Sickerwässern aber kein eindeutiger Trend bezüglich der Partikelgröße festgestellt werden, der z. B. durch eine bevorzugte Elution des zugesetzten Materials bedingt sein könnte.

In Abbildung 87 sind die TiO<sub>2</sub>-Partikelkonzentrationen in den Sickerwasserproben sowohl von Referenz- als auch nTiO<sub>2</sub>-Schlackenreaktoren gezeigt. Es kann, wie bei der Gesamtgehaltsbestimmung kein eindeutiger Unterschied durch das zugesetzte nTiO<sub>2</sub> zwischen Referenz- und nTiO<sub>2</sub>-Reaktoren beobachtet werden.

Abbildung 87: TiO<sub>2</sub>-Partikelkonzentration in Sickerwasserproben aus den Referenz und nTiO<sub>2</sub>-Restmüllschlackereaktoren.



## 4.7 Verhalten bei der bodenbezogenen Verwertung (AP 3.5)

### 4.7.1 Versuchsdurchführung

Am 19. Oktober 2017 starteten die Untersuchungen zur bodenbezogenen Verwertung von Klärschlamm- masche. Hierfür wurde der Verbrennungsrückstand von AP 2.2 mit einem landwirtschaftlichen Boden aus dem Referenzbodenprogramm (04-A) gemischt. Dazu wurde ein sandiger Boden mit einem ver- gleichsweise hohen organischen Kohlenstoffgehalt gewählt, um „worst-case“ Bedingungen hinsichtlich des Austrags zu simulieren. So weist ein sandiger Boden weniger „Sorptions“stellen auf als ein Boden mit feinerer Textur, so dass der Rückhalt der Nanomaterialien verringert sein kann. Der für einen Sandboden hohe Gehalt an organischem Kohlenstoff in 04-A kann über die Mobilisierung von Kolloi- den und einen Transport der Nanomaterialien nach Heteroagglomeration ebenfalls zu einem verstärk- ten Austrag führen. Darüber hinaus ist der organische Kohlenstoffgehalt mit der mikrobiellen Bio- masse korreliert. Die mikrobielle Biomasse kann wiederum durch ihren Metabolismus zur Freisetzung von Exoenzymen und Metaboliten beitragen, die eine potentielle Verlagerung von Nanomaterialien unterstützen können. Eine genauere Charakterisierung des Bodens ist aus Tabelle 7 ersichtlich.

Tabelle 7: Physikalisch-chemische Parameter des für die Untersuchungen zur bodenbezogenen Verwertung ausgewählten Bodens.

Boden	Körngrößenverteilung nach DIN			Textur- klasse	C <sub>org</sub> [%]	total N [g/kg]	pH <sub>CaCl2</sub>	KAK <sub>eff</sub> [mmol/kg]	WHK- max [g/kg]
	Sand [%]	Schluff [%]	Ton [%]						
04-A	79,7	14,9	5,4	Su2	3,04	1,76	5,11	41,20	346

Su2: schwach schluffiger Sand; C<sub>org</sub> = organischer Kohlenstoff; total N: Gesamtstickstoff; pH<sub>CaCl2</sub>: pH-Wert in CaCl<sub>2</sub> ge- messen; KAK<sub>eff</sub>: effektive Kationenaustauschkapazität; WHK<sub>max</sub>: maximale Wasserhaltekapazität

Der Boden wies beim Untermischen der Klärschlamm- masche einen Wassergehalt von ca. 50 % der maxi- malen Wasserhaltekapazität auf. Eine optimale mikrobielle Aktivität ist bei einem Wassergehalt von 40 - 60 % der maximalen Wasserhaltekapazität gegeben. Diesem Boden wurde die Klärschlamm- masche in einer Konzentration von 5 % bezogen auf die Bodentrockenmasse zugesetzt. Eine Zugabe von 5 % entspricht unter Berücksichtigung einer angenommenen Pflugschartiefe von 25 cm einer Zugabe von ca. 190 Tonnen pro Hektar. Dieser Wert liegt ca. um den Faktor 10 höher als z. B. die Ausbringungs- mengen nach BioAbfV. Da einem Sandböden Verbrennungsrückstände nicht als Bodenverbesserer zu- gesetzt werden, stehen keine Angaben zur realen Einsatzmenge zur Verfügung. Die hohe Einsatz- menge wurde gewählt, um einerseits ein „Worst-Case-Szenario“ abzubilden, andererseits auch um sicher zu gehen, dass eine Detektion der Nanopartikel möglich ist.

Um ein gleichmäßiges Untermischen der Klärschlamm- masche zu erzielen, wurde die für die Reaktoren benötigte Bodenmenge (700 kg Trockenmassen pro Reaktor) auf Edelstahlblechen ausgebreitet, die entsprechende Menge an Klärschlamm- masche darauf verteilt und alles wiederholt umgesetzt. Der Vor- gang wurde getrennt für die Referenz (nur Klärschlammverbrennungsrückstand) und die behandelte Variante (Verbrennungsrückstand aus mit TiO<sub>2</sub> versetztem Klärschlamm) durchgeführt. Der Vorgang ist aus Abbildung 88 ersichtlich.

Abbildung 88: Herstellung des Gemisches aus Boden (RefeSol 04-A) und Klärschlammasche.



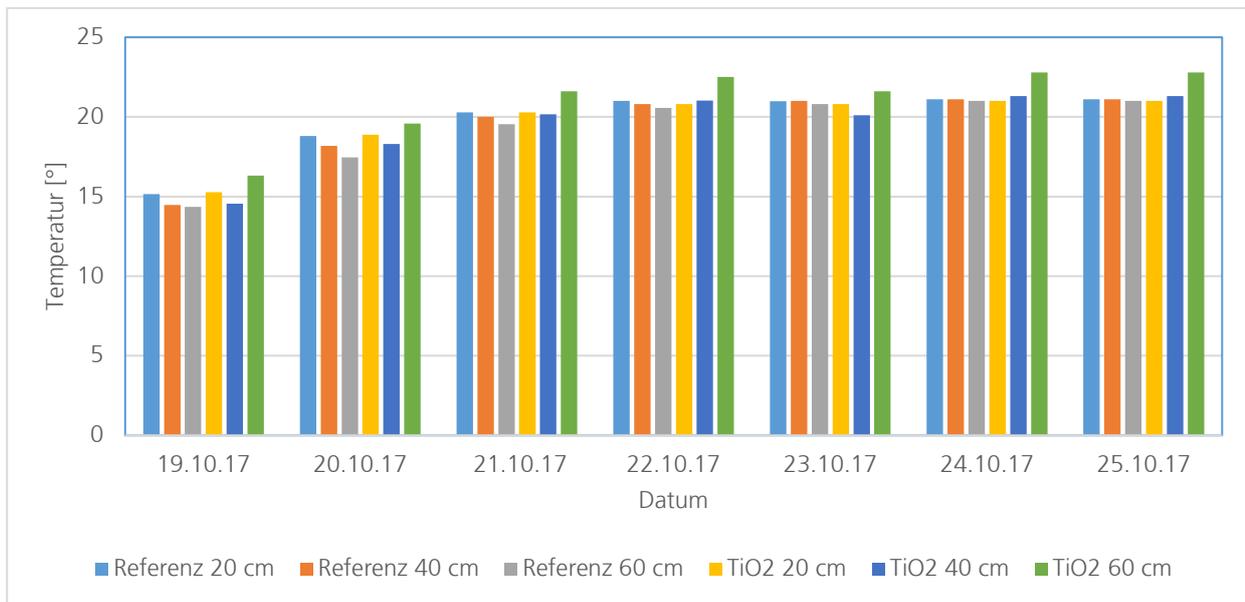
Im Anschluss daran wurde das Material in die Reaktoren eingelagert (Abbildung 89).

Abbildung 89: Blick in die Reaktorhalle (A+B) und in einen der Reaktoren mit dem Gemische aus Boden (RefeSol 04-A) und Klärschlammmasche (C) sowie Aufnahmeelement (D) für Gewicht (untere Anzeige) und Temperatur (obere Anzeige).



Die Reaktoren stehen auf Wägezellen mit einer Auflösungsgenauigkeit von 1 kg, so dass die Menge an verdunstetem Wasser erfasst und manuell nachgeführt werden kann. Ein Deckel verringert die Verdunstung. Temperaturfühler in drei Abständen vom Rand in die Mitte (20, 40, 60 cm) ermöglichen die online-Temperaturkontrolle. Die Inkubation findet bei 20 - 22 °C statt und simuliert damit eine Sommerphase. Die Temperaturentwicklung bei der Einlagerung ist aus Abbildung 90 ersichtlich. Durch Temperieren der Reaktorwand wärmte sich das Füllgut nach Einlagerung innerhalb von 3 Tagen auf die eingestellte Temperatur an.

Abbildung 90: Temperaturverlauf nach der Einlagerung des Gemisches aus Boden (RefeSol 04-A) und Klärschlammasche.



Drei Jahreszyklen wurden gefahren. Der Temperaturverlauf eines Zyklus ist aus Abbildung 91 ersichtlich. Die Reaktoren verhalten sich in ihrem Temperaturverlauf vergleichbar. Die gesamte Untersuchungsperiode verläuft analog Abbildung 92.

Abbildung 91: Temperaturverlauf während des ersten Jahreszyklus, gemessen in 60 cm Abstand vom Rand.

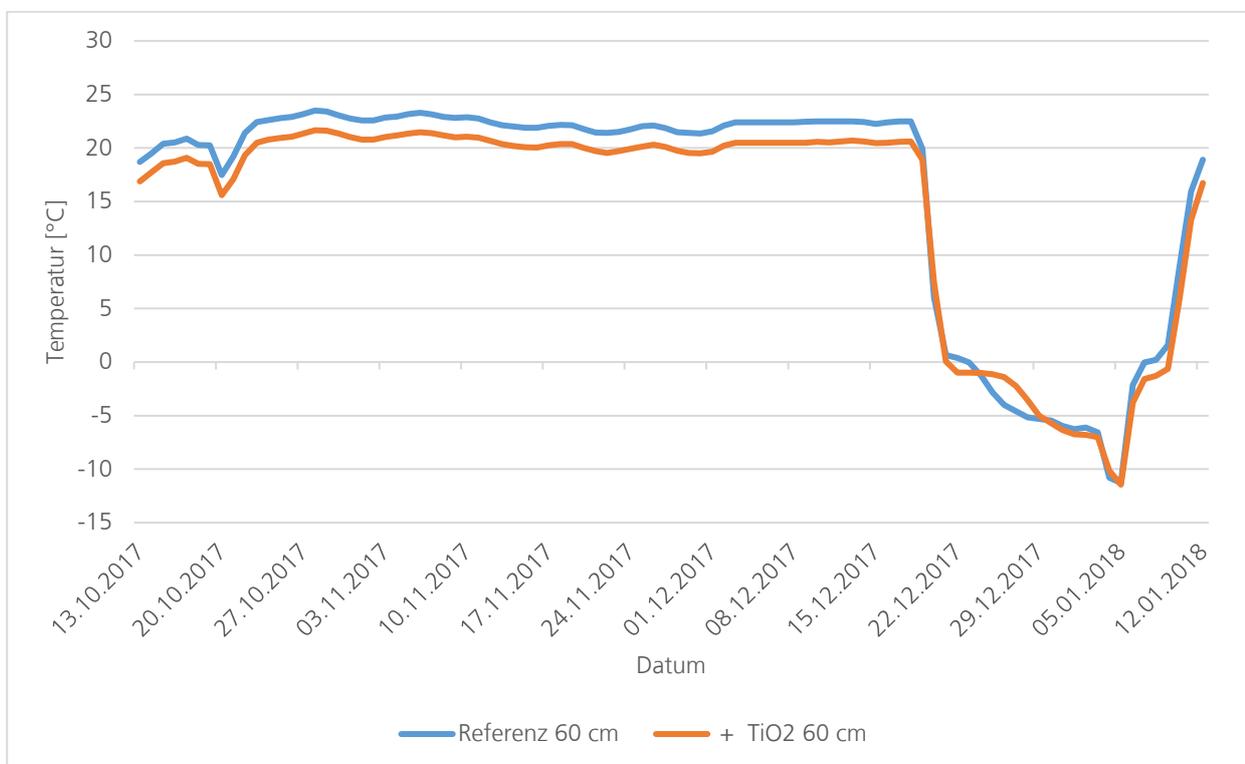
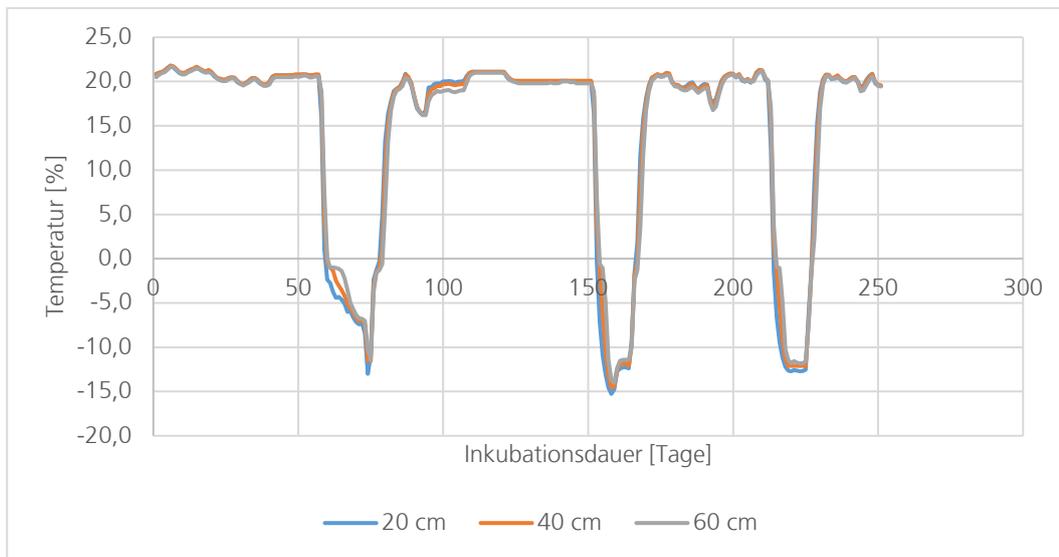


Abbildung 92: Temperaturverlauf über den gesamten Versuchsverlauf mit drei Jahreszyklen, gemessen in 20, 40 und 60 cm Abstand vom Rand (Klärschlammasche).



Nach jeder Winterperiode wurde der Boden umgegraben, eine Bodenprobe für die Säulenversuche entnommen, sowie der Boden portionsweise (jeweils 10 L) mit einer Gießkanne fein verteilt über einen Zeitraum von 1 - 2 Tagen beregnet bis ca. 5 L Sickerwasser gewonnen wurde. Im Anschluss daran wurde der Boden wieder auf einen für Mikroorganismen optimalen Wassergehalt von  $50 \pm 10\%$  der maximalen Wasserhaltekapazität abgetrocknet. Hierfür wurde er mehrmals umgegraben und ohne Deckel bei einer Temperatur von  $20 \pm 2\text{ °C}$  inkubiert. Nach Erreichen des gewünschten Wassergehaltes wurde der Reaktor erneut verschlossen und die nächste Sommerperiode begonnen. Der Versuchsablauf sowie die einzelnen Arbeitsschritte sind aus Tabelle 9 ersichtlich.

Vor der Beaufschlagung des Bodens sowie nach der 2. und 3. Probenahme wurde die mikrobielle Biomasse in dem Boden-Asche-Gemisch jedes Reaktors bestimmt [DIN14240]. Hierfür wurden 100 g Bodentrockenmasse in drei Replikaten mit Glucose versetzt und die mikrobielle Atmungsrate in Form der Sauerstoffaufnahme (Sapromat, Voith) bei  $22\text{ °C}$  über einen Zeitraum von 12 Stunden gemessen. Aus dem linearen Bereich der Atmungskurve wurde die Sauerstoffzehrung ermittelt und über einen Umrechnungsfaktor (1 mg  $\text{O}_2$ -Aufnahme pro Stunde und 100 g Bodentrockenmasse entspricht 28 mg mikrobiellem Kohlenstoff  $C_{\text{mik}}$ ) die mikrobielle Biomasse berechnet [Bec93]. Diese Information ist nicht gleichbedeutend mit dem organischen Kohlenstoffgehalt (Corg), gesamten organischen Kohlenstoff (TOC) oder dem gelösten organischen Kohlenstoff (DOC) eines Bodens oder Abfalls. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 dargestellt. Die Biomasse nimmt über die Zeit ab, was anzeigt, dass die leicht verwertbaren Kohlenstoffquellen abgebaut werden. Boden mit und ohne Asche verhält sich vergleichbar. Die Abnahme der Kohlenstoffquellen war erwünscht, da über den Metabolismus Exoenzyme und Stoffwechselprodukte freigesetzt werden können, die wiederum zu einer potentiellen  $\text{TiO}_2$ -Auswaschung beitragen können.

Tabelle 8: Mikrobielle Biomasse in den Reaktoransätzen mit Boden-Asche-Gemisch.

Probenahmezeitpunkt	Mikrobielle Biomasse [ $C_{\text{mic}} / 100\text{ g}$ ]	
	Boden (Referenz)	Boden + 5 % Asche
Boden	24	---
Zweite Probenahme	13	15
Dritte Probenahme	11	16

Tabelle 9: Versuchsablauf zum Verhalten von Klärschlammasche bei der bodenbezogenen Verwertung.

Datum	Aktion
10.10.17	Anlieferung der Klärschlammasche
18.10.17	Mischen von Asche und Boden Refesol 04-A; 5 %; Einlagerung in die Reaktoren, Einbau der Temperaturfühler in 20,40 und 60 cm Abstand vom Rand her; ca 45 % WHKmax; Verschließen mit Deckel und Temperierung auf 20 °C
22.10. - 18.12.17	1. Sommerperiode (20 ± 2 °C)
18.12.17 - 05.01.18	1. Winterperiode (Temperatursteuerung auf -15 °C)
05.01.18	Beginn 2. Sommerperiode (Temperatursteuerung auf 20 °C)
17.01.18	Öffnen der Reaktoren, Umgegraben, TM-Best. und Probenahme (ca. 5 kg pro Reaktor für Säulenversuche)
17. - 23.01.18	Portionsweise Beregnung mit 80 L synth. Regenwasser bei beiden Reaktoren
23.01.18	ca. 10 L Sickerwasser aus beiden Reaktoren, davon 5 L für Analytik
ab 23.01.18	Periodisches Umwälzen und Abtrocknen um ca. 50 kg
25.01.18	noch ca. 8 L Sickerwasser "erhalten"
05.02.18	PN mit Pirkhauer; TM/WHK- Bestimmung; Referenz 50 % und TiO <sub>2</sub> -Behandlung ca. 52 % WHKmax; beide Reaktoren pH 6,6; Verschließen mit Deckel
22.03.18 - 04.04.18	2. Winterperiode (Temperatursteuerung auf -15 °C)
04.04.18	Beginn 3. Sommerperiode (Temperatursteuerung auf 20 °C)
17.04.18	Öffnen der Reaktoren, Umgegraben, TM-Best. und Probenahme (ca. 5 kg für Säulenversuche) und 500 g für Bestimmung der mikrobiellen Biomasse
17. - 23.04.18	Portionsweise Beregnung mit 50 L synth. Regenwasser bei beiden Reaktoren
24.04.18	Referenz: ca. 5,7 L Sickerwasser, davon 5 L für Analytik; TiO <sub>2</sub> -Behandlung: ca. 9,5 L Sickerwasser, davon 5 L für Analytik
ab 24.04.18	Periodisches Umwälzen und Abtrocknen
03.05.18	PN mit Pirkhauer; TM/WHK- Bestimmung; Referenz 57 % und TiO <sub>2</sub> -Behandlung ca. 55 % WHKmax; Verschließen mit Deckel
22. 05.18 - 05.06.18	3. Winterperiode (Temperatursteuerung auf -15 °C)
05.06.18	Temperatursteuerung auf 20 °C
18.06.18	Öffnen der Reaktoren, Umgegraben, TM-Best. und Probenahme (ca. 5 kg für Säulenversuche) und 500 g für Bestimmung der mikrobiellen Biomasse
18. - 25.06.18	Portionsweise Beregnung mit 50 L synth. Regenwasser bei beiden Reaktoren
27.06.18	Referenz: ca. 14 L Sickerwasser, davon 5 L für Analytik; TiO <sub>2</sub> -Behandlung: ca. 12,5 L Sickerwasser, davon 5 L für Analytik
	VERSUCHSENDE

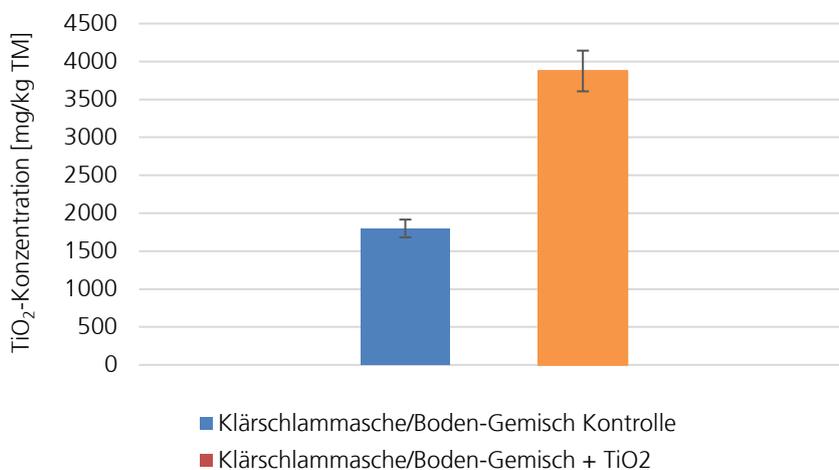
#### 4.7.2 Chemische Analytik bei Simulationsuntersuchungen mit Klärschlammmasche

Analog zur Analytik der Sickerwasserproben aus den Schlackenreaktoren wurden auch für die Klärschlamm-Boden-Reaktoren Gesamttitanalysen und Einzelpartikelanalysen (spICP-MS) durchgeführt.

##### 4.7.2.1 Ti-Gesamtgehalte

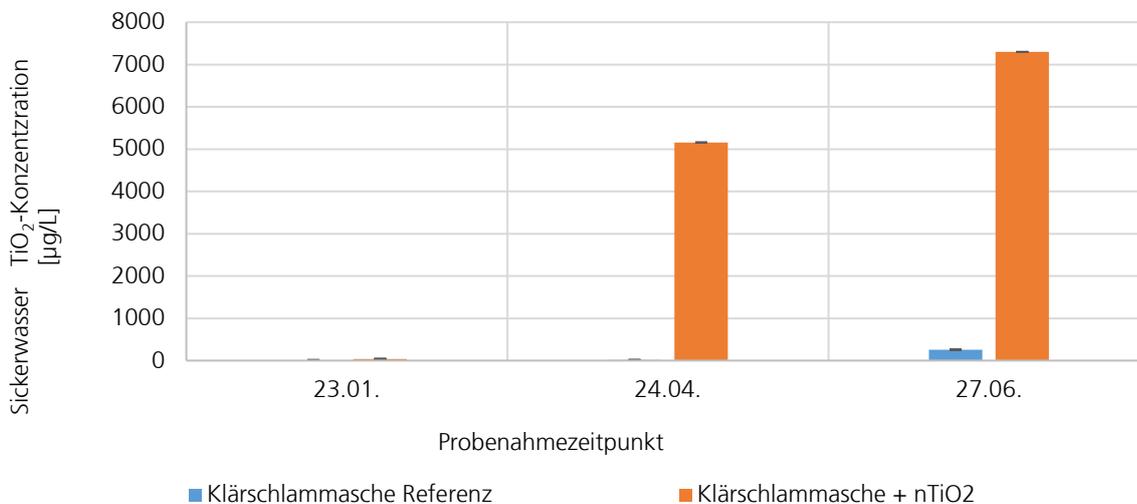
Abbildung 93 und Abbildung 94 zeigen die Gesamttitangehalte in den eingesetzten Gemischen (Klärschlammmasche-Boden) und im erhaltenen Sickerwasser zu drei verschiedenen Probenahmezeitpunkten. In den gespikten nTiO<sub>2</sub>-Gemischen wurde ein etwa um den Faktor 2 höherer Titangehalt (mg/kg TM) ermittelt.

Abbildung 93: Gesamttitangehalt in den getrockneten Boden-Klärschlammgemischen.



Die Abbildung 94 zeigt, dass im Sickerwasser, im Verhältnis zum Gesamtgehalt, im mit nTiO<sub>2</sub>-gespikten Klärschlammmaschen deutlich mehr titanhaltige Partikel aus dem Reaktor freigesetzt werden (ca. Faktor 30).

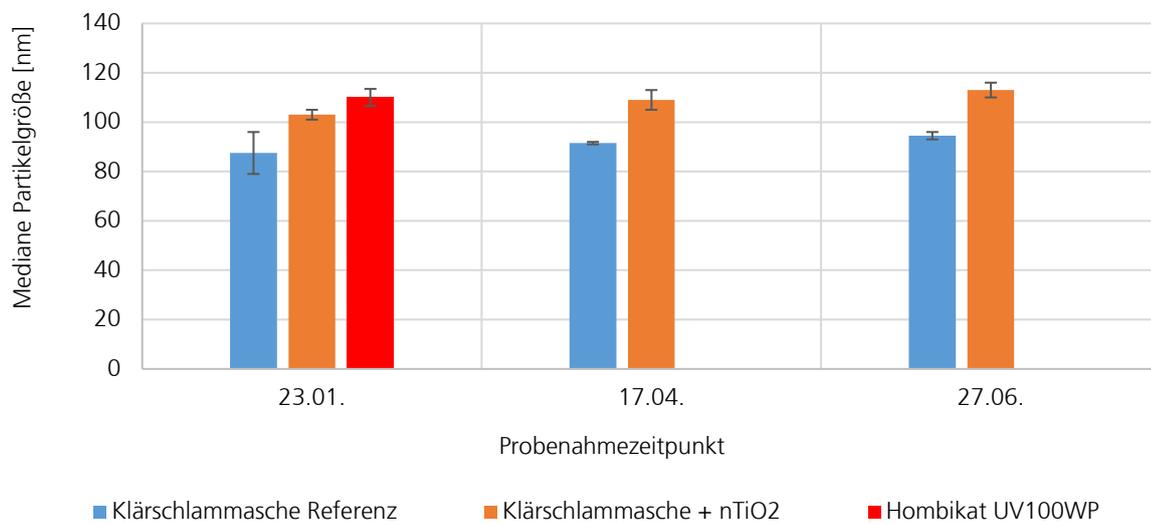
Abbildung 94: Gesamttitankonzentration in Sickerwasserproben der Klärschlamm-Boden-Reaktoren.



#### 4.7.2.2 Single Particle (sp) ICP-MS Analysen

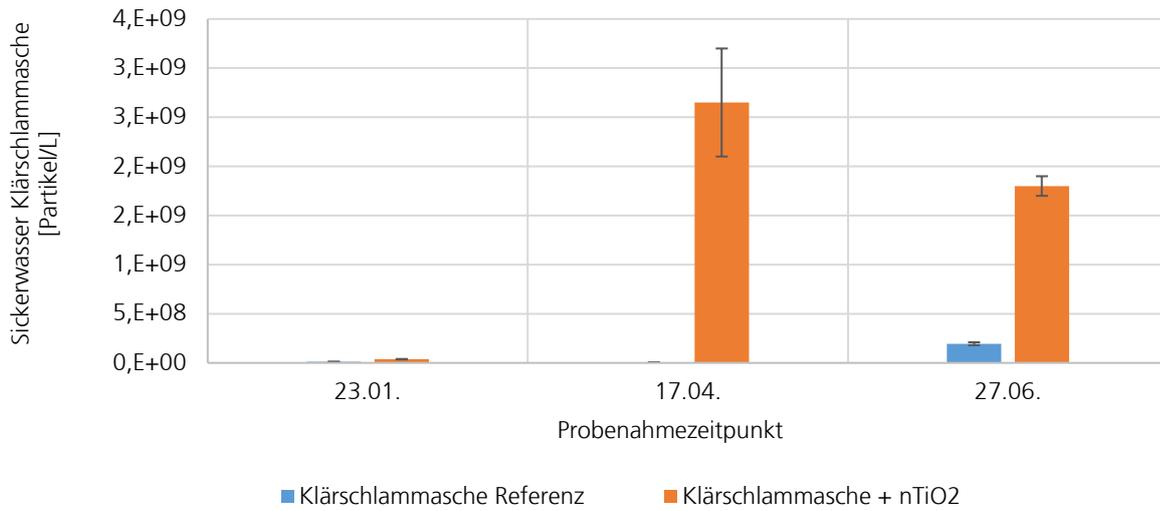
Die Medianwerte der ermittelten Partikelgrößenverteilungen in aufgefangenen Sickerwasserproben sind in Abbildung 95 dargestellt. Vergleichend ist die mittels Einzelpartikelanalyse ermittelte mediane Partikelgröße des eingesetzten nTiO<sub>2</sub> (Hombikat UV 100 WP) mit dargestellt (110 ± 3,5 nm). Im Sickerwasser aus den mit nTiO<sub>2</sub>-Klärschlamm-Boden gefüllten Reaktoren im Vergleich zum Referenz-Klärschlamm-Bodengemisch, konnte eine geringe Verschiebung der Größenverteilungen hin zu größeren Partikeln beobachtet werden. Die Partikelgrößen im Sickerwasser des Referenz-Reaktors liegen im Bereich von 88 bis 95 nm und die Partikel im Sickerwasser des nTiO<sub>2</sub>-Reaktors liegen in der Größenordnung von 103 bis 113 nm vor. Diese Verschiebung lässt sich durch die Überlagerung der natürlichen titanhaltigen Partikel und dem eluierenden zugesetzten Material erklären.

Abbildung 95: Medianwerte der mittels spICP-MS ermittelten Partikelgrößenverteilungen in Sickerwasserproben der Klärschlamm-Boden-Reaktoren.



Nach einer gewissen Zeit wurden signifikant stärkere Austräge an partikulärem TiO<sub>2</sub> im Sickerwasser aus den gespikten Klärschlammaschen gegenüber der Referenz gemessen (Abbildung 96). Das deckt sich sehr gut mit den Ergebnissen der Säulenelution (Abbildung 80), bei der mit steigendem Wasser / Feststoff-Verhältnis aus dem gespikten Material deutlich mehr Partikel ausgetragen werden, als in der Referenz.

Abbildung 96:  $\text{TiO}_2$ -Partikelkonzentration in Sickerwasserproben aus den Referenz und  $\text{nTiO}_2$ -Klärschlamm-Boden-Reaktoren zu drei verschiedenen Probenahmezeitpunkten.



## 5 Schlussfolgerungen und Handlungsempfehlungen (AP 4)

Während des zweijährigen UFOPLAN-Vorhabens „Untersuchungen zur möglichen Freisetzung von Nanopartikeln bei der Ablagerung und bodenbezogenen Anwendung von mineralischen Abfällen“ wurden mögliche Emissionspfade für aus der Hausmüll- bzw. Klärschlammverbrennung stammende Nanopartikel untersucht. Im Rahmen des Projektes wurden Verbrennungsversuche mit realen Abfällen (Hausmüll und Klärschlamm) unter Zugabe von nanoskaligem Titandioxid ( $n\text{TiO}_2$ ) in großtechnischen Abfallbehandlungsanlagen durchgeführt. Aufgrund des nennenswerten Anteils von  $n\text{TiO}_2$  in den nanomaterialhaltigen Abfallströmen sowie der bisherigen Erfahrungen von Fraunhofer UMSICHT mit  $n\text{TiO}_2$  bei der Verbrennung in thermischen Abfallbehandlungsanlagen wurde  $n\text{TiO}_2$  als Beispiel für ein technisches Nanomaterial (ENM) ausgewählt. Für die Versuche wurde das Produkt Hombikat UV 100 WP der Fa. Huntsman/VENATOR eingesetzt. Bei dem Produkt handelt es sich um eine wässrige Suspension/Dispersion auf Basis von Hombikat UV 100, mit einem Gehalt an  $n\text{TiO}_2$  von ca. 42 Ma.-%. Die Verbrennungsversuche mit Hausmüll wurden im Gemeinschaftskraftwerk Schweinfurt durchgeführt und die mit Klärschlamm im Zweckverband Klärwerk Steinhäule. In beiden Anlagen wurden Referenzversuche und Versuche mit  $n\text{TiO}_2$ -Zugabe realisiert. So konnten realitätsnahe HMV-Schlacken und Klärschlammaschen erzeugt werden, welche in den anschließenden Versuchen weiter charakterisiert und untersucht wurden. Durch die Zugabe von  $n\text{TiO}_2$  konnte der Gehalt an Titan in den ENM-haltigen HMV-Schlacken und Klärschlammaschen gegenüber den Referenzgehalten (=Hintergrund) deutlich gesteigert werden. Bei der Siebung der ENM-haltigen HMV-Schlacken und der anschließenden Analyse mittels ICP-OES konnte beobachtet werden, dass es durch die Zugabe des  $n\text{TiO}_2$  über alle Siebschnitte hinweg zu einer Erhöhung des Titangehalts gegenüber der Referenz kam. Dies indiziert eine gleichmäßige Verteilung der Suspension im Müllaufgabetrichter bzw. auf dem Rost. Gleiches - hinsichtlich Erhöhung der Titangehalte gegenüber der Referenz - konnte bei den Klärschlammaschen beobachtet werden, wobei in den feinen Fraktionen tendenziell höhere Gehalte an Titan gemessen wurden. Zur Beurteilung einer möglichen Freisetzung an  $n\text{TiO}_2$  über die Luft wurde das Staubungsverhalten der HMV-Schlacken und Klärschlammaschen in Anlehnung an DIN EN 15051-2 untersucht. Für das Projekt wurde ein Ansatz gewählt, mit dem der Gehalt an  $n\text{TiO}_2$  im alveolengängigen, im thorakalem und im einatembaren Staub (massenbasierte Betrachtung) untersucht werden kann. Es konnte bei der Analyse der Filterschäume und Filter mittels ICP-MS beobachtet werden, dass bei trockenen Proben Titan sowohl bei den untersuchten HMV-Schlacken als auch bei den Klärschlammaschen in der alveolengängigen, in der thorakalen und in der einatembaren Fraktion des Staubs in höherer Konzentration gegenüber der Referenz detektiert wurde. Bei den nassen Schlacken konnte Titan nur noch im thorakalen Staub nachgewiesen werden.

Die ersten Ergebnisse der Untersuchungen des UFOPLAN-Vorhabens legen nahe, dass eine Verlagerung an Titan bei feuchten Schlacken insbesondere in der alveolengängigen Fraktion kaum nachweisbar ist. Bei trockenen Proben konnte eine Verlagerung des Titans über allen Fraktionen sowohl bei der HMV-Schlacke als auch bei der Klärschlammasche beobachtet werden. Im Interesse der Anlagenbetreiber ist es empfehlenswert, wissenschaftlich zu untersuchen, welche Mengen an ENM tatsächlich mit dem Hausmüll und den Gewerbeabfällen in die MVA bzw. über den Klärschlamm in die Klärschlammverbrennungsanlagen gelangen. In beiden Fällen ist es derzeit schwer abschätzbar, welche Mengen eingetragen werden. Erst durch Abschätzung der Massenflüsse an ENM lässt sich angemessen beurteilen, welche Mengen an ENM in der Realität in thermische Behandlungsanlagen gelangen.

Die im Rahmen des UFOPLAN-Vorhabens in Anlehnung an DIN EN 15051-2 durchgeführten Untersuchungen zum Staubungsverhalten nanomaterialhaltiger Schlacken und Aschen aus Großanlagen sind - soweit den Autoren bekannt - die ersten Untersuchungen dieser Art. Weitere Untersuchungen zum Staubungsverhalten werden als sinnvoll erachtet, um die Erkenntnisse der ersten Analysen zu verifizieren und auf eine breitere Datenbasis zu stellen. Ebenso sollte die Entwicklung standardisierter Verfahren und Vorgehensweisen zu Zwecken einer besseren Vergleichbarkeit intensiviert und mit Proben

aus der Praxis validiert werden. Weiterhin empfiehlt der Auftragnehmer, basierend auf den Ergebnissen des vorliegenden Vorhabens, schwere mechanische Beanspruchungen wie z. B. der Grobzerkleinerung mittels Backenbrechern hinsichtlich Staubungsverhalten zu betrachten. Im Rahmen der Versuche wurde bei den ENM-haltigen HMV-Schlacken keine Verlagerung des Titans in die feineren Fraktionen, bei leichten mechanischen Beanspruchungen wie Sieben, beobachtet. Ob dies auch der Fall bei starken mechanischen Beanspruchung der Fall ist, bedarf weiterer Untersuchungen.

Aus den vorliegenden Untersuchungen können, aufgrund der schwachen Datenbasis, keine Grenzwerte oder andere Handlungsschwellen abgeleitet werden. Dazu bedarf es weiterer Untersuchungen, insbesondere auch zu den toxikologischen Eigenschaften staubgetragener  $\text{TiO}_2$ -ENM. Um eine umfassende Bewertung von  $n\text{TiO}_2$  zu ermöglichen, wird es als sinnvoll erachtet praxisnahe Proben aus Staubungsversuchen (Referenz/ $n\text{TiO}_2$ ) mit HMV-Schlacken und Klärschlammaschen in weitergehenden toxikologischen Untersuchungen zu betrachten.

Bei den Verbrennungsversuchen mit den bisher untersuchten ENM in Großanlagen [WAL12, BAR16, BÖR16] wurde die ENM größtenteils oberflächlich dem Brennstoff zugegeben. In der Praxis liegen ENM jedoch in unterschiedlichen Matrices eingebettet z. B. einer Kunststoffmatrix vor. Wie sich diese während der Verbrennung in einer MVA verhalten, ist bisher noch nicht wissenschaftlich untersucht worden. Die Untersuchung verschiedener Matrices und Aufbringungsformen an ENM sollte im Fokus zukünftiger Forschungsarbeiten stehen, da sich diese sowohl bei der Verbrennung als auch in den nachfolgenden Schritten möglicherweise anders verhalten. Des Weiteren konzentrierten sich die bisher durchgeführten Untersuchungen in den Großanlagen auf drei ausgewählte ENM ( $n\text{TiO}_2$ ,  $n\text{BaSO}_4$  sowie  $n\text{CeO}_2$ ). Ob ENM wie z. B. Carbon Nanotubes (CNT) bei der Verbrennung in thermischen Behandlungsanlagen zersetzt werden oder sogar neu gebildet werden, ist nicht geklärt und Bedarf weiterer Untersuchungen [PAR18].

In einer realitätsnahen Simulation der Deponierung der Restmüllschlacken im Technikumsmaßstab konnten im Sickerwasser keine erhöhten Freisetzungen des vor der Verbrennung zugegebenen  $n\text{TiO}_2$  gegenüber der Kontrolle gemessen werden. In begleitenden Laboruntersuchungen zum Elutionsverhalten der Restmüllschlacken gemäß bestehender Richtlinien zur Beurteilung von Böden und Recyclingmaterialien konnte ebenfalls kein erhöhter Austrag an  $n\text{TiO}_2$  gegenüber der Kontrollschlacke festgestellt werden.

In der Simulation einer bodenbezogenen Verwertung von Klärschlammverbrennungssaschen wurde im Sickerwasser nach einer gewissen Zeit eine sehr deutlich erhöhte Freisetzung von  $n\text{TiO}_2$  gegenüber der Kontrollasche festgestellt. Die Höhe der Freisetzung war dabei noch deutlich größer, als aufgrund der Unterschiede der  $\text{TiO}_2$ -Gesamtgehalte im Boden-Asche-Gemisch relativ zur Kontrolle zu erwarten war. Eine Ursache für die vergleichsweise hohen Austräge konnte im Rahmen des Projekts nicht ermittelt werden. Spekulationen zum Einfluss der Verbrennungstechnik sind anhand der erzielten Ergebnisse nicht belegbar.

Ein sehr wichtiges Ergebnis des Vorhabens ist, dass die in den Simulationsversuchen deutlich erhöhten Austräge von  $n\text{TiO}_2$  bei der bodenbezogenen Verwertung auch in den begleitenden Laboruntersuchungen analog beobachtet wurden. Das belegt die generelle Eignung der bereits standardisierten Elutionsverfahren zur Vorhersage der zu erwartenden Austräge von  $n\text{TiO}_2$  aus einem Boden-Asche-Gemisch. Auch wenn keine direkte Übertragung aus den Labor-Elutionsuntersuchungen für die Simulationsversuche abgeleitet werden kann - für eine belastbare Ableitung eines Faktors ist der Datensatz viel zu klein - wird das generelle Konzept bestätigt.

Zukünftige Forschungsarbeiten mit einer größeren Anzahl an Materialien könnten die Ergebnisse untermauern und zur Ableitung von Handlungsschwellen führen. Die Ergebnisse der aktuellen Studie zeigen einen deutlich erhöhten Austrag von  $n\text{TiO}_2$  aus dem Boden-Asche-Gemisch der zuvor mit  $n\text{TiO}_2$ -

behandelten Klärschlämme. Allerdings kann keinerlei Aussage über ein potentiell Risiko, das mit diesem Austrag verbunden sein könnte, abgeleitet werden. Um Wirkschwellen und Grenzwerte belastbar abzuleiten und für die regulatorische Praxis zur Verfügung zu stellen, bedarf es weiterer Untersuchungen. Erst wenn aufgrund solcher Wirkschwellen eine Einordnung von Messwerten machbar ist, ist es sinnvoll Elutionsversuche für die Beurteilung des Austrags von ENM aus Klärschlammaschen vorzuschreiben. Diese Grundlagen müssen zunächst erarbeitet werden. Als Ergebnis kann festgehalten werden, dass Labor-Elutionsversuche einen wertvollen Beitrag leisten könnten, zur Einordnung und gefahrlosen Verwendung von Verbrennungaschen, die neben potentiellen Schadstoffen auch viele Inhaltsstoffe enthalten, die für eine dauerhafte Deponierung viel zu wertvoll sind.

## 6 Quellenverzeichnis

- [ALW10] Alwast, H. & Riemann, A. (2010): Verbesserung der umweltrelevanten Qualitäten von Schlacken aus Abfallverbrennungsanlagen. Dessau-Roßlau: UBA. Online verfügbar unter: <https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/461/publikationen/4025.pdf>, aufgerufen am 11.02.2019.
- [BAR16] Baran, P & Quicker P (2016): Verbleib und Verhalten von Nanopartikeln bei der Abfallverbrennung. Österreichische Wasser- und Abfallwirtschaft, 10.1007/s00506-016-0362-z.
- [BEC93] Beck T, Öhlinger R, Baumgarten A (1993): Bestimmung der Biomasse mittels substratinduzierter Respiration (SIR). In: Schinner F, Öhlinger R, Kandeler E, Margesin R (Editors), Bodenbiologische Arbeitsmethoden. Springer-Verlag
- [BMB11] Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) (2011): nanoDE Report 2011. Status quo in Deutschland der Nanotechnologie. Online verfügbar unter: [http://nano.dguv.de/fileadmin/user\\_upload/documents/textfiles/Grundlagen/nanoDE-Report\\_2011.pdf](http://nano.dguv.de/fileadmin/user_upload/documents/textfiles/Grundlagen/nanoDE-Report_2011.pdf), aufgerufen am 11.02.2019.
- [BMB16] Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) (2016): Aktionsplan Nanotechnologie 2020. Eine ressortübergreifende Strategie der Bundesregierung. Bonn: BMBF. Online verfügbar unter: [https://www.bmwi.de/Redaktion/DE/Downloads/A/aktionsplan-nanotechnologie.pdf?\\_\\_blob=publicationFile&v=4](https://www.bmwi.de/Redaktion/DE/Downloads/A/aktionsplan-nanotechnologie.pdf?__blob=publicationFile&v=4), aufgerufen am 11.02.2019.
- [BÖR16] Börner, R.; Meiller, M.; Oischinger, J.; et al. (2016): Untersuchung möglicher Umweltauswirkungen bei der Entsorgung nanomaterialhaltiger Abfälle in Abfallbehandlungsanlagen. Dessau-Roßlau: UBA. Online verfügbar unter: [http://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/378/publikationen/texte\\_37\\_2016\\_untersuchung\\_moeglicher\\_umweltauswirkungen\\_bei\\_der\\_entsorgung\\_nanomaterialhaltiger\\_abfaelle.pdf](http://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/378/publikationen/texte_37_2016_untersuchung_moeglicher_umweltauswirkungen_bei_der_entsorgung_nanomaterialhaltiger_abfaelle.pdf), aufgerufen am 11.02.2019.
- [BUR16] Burkhardt, M.; Dietschweiler, C.; Hemmann, J.; Sinnet, B.; Kaegi, R. (2016): Titandioxid im Sickerwasser von Deponien, Umwelt Perspektiven, S. 22-24.
- [DGU18] Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung e.V. (DGUV) (2018): A-Staub. Online verfügbar unter: <https://www.dguv.de/staub-info/was-ist-staub/a-staub/index.jsp>, aufgerufen am 11.02.2019.
- [DIN14240] DIN EN ISO 14240-1 (2011-09): Bodenbeschaffenheit - Bestimmung der mikrobiellen Biomasse von Böden - Teil 1: Substrat-induziertes Respiationsverfahren (ISO 14240-1:1997). Beuth
- [DIN15051-2] DIN EN 15051-2:2017-03, Exposition am Arbeitsplatz - Messung des Staubungsverhaltens von Schüttgütern - Teil 2: Verfahren mit rotierender Trommel; Deutsche Fassung EN 15051-2:2013+A1:2016, Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- [DIN80004-1] DIN CEN ISO/TS 80004-1:2016-04, Nanotechnologien - Fachwörterverzeichnis - Teil 1: Kernbegriffe (ISO/TS 80004-1:2015); Deutsche Fassung CEN ISO/TS 80004-1:2015, Beuth Verlag GmbH, Berlin
- [EUG09] Europäische Gemeinschaft (2009): Verordnung (EG) Nr. 1223/2009 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 30. November 2009 über kosmetische Mittel.
- [EUU11] Europäische Union (2011): Verordnung (EU) Nr. 1169/2011 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 25. Oktober 2011 betreffend die Information der Verbraucher über Lebensmittel und zur Änderung der Verordnungen (EG) Nr. 1924/2006 und (EG) Nr. 1925/2006 des Europäischen Parlaments und des Rates und zur Aufhebung der Richtlinie 87/250/EWG der Kommission, der Richtlinie 90/496/EWG des Rates, der Richtlinie 1999/10/EG der Kommission, der Richtlinie 2000/13/EG des Europäischen Parlaments und des Rates, der Richtlinien 2002/67/EG und 2008/5/EG der Kommission und der Verordnung (EG) Nr. 608/2004 der Kommission Text von Bedeutung für den EWR.
- [EUK11] Europäische Kommission (2011): EMPFEHLUNG DER KOMMISSION vom 18. Oktober 2011 zur Definition von Nanomaterialien (Text von Bedeutung für den EWR), (2011/696/EU).
- [HAN16] Hansen, S.F.; Heggelund, L.R.; Besora, et al. (2016): Nanoproducts - What is Actually Available to European Consumers? Environ. Sci. Nano, advance article (published online 17 December 2015).

- [HEG16] Heggelund, L.; Hansen, S. F.; Astrup T. F.; et al. (2016), Semi-quantitative analysis of solid waste flows from nano-enabled consumer products in Europe, Denmark and the United King-dom - Abundance, distribution and management, Waste management (New York, N.Y.), 56:584-592.
- [ITA09] ITAD e.V. (2009): Zusammengestellte Daten aus Mitgliederbefragungen 2006 und 2008.
- [KAE08] Kaegi, R.; Ulrich, A.; Sinnet, B.; et al. (2008): Synthetic TiO<sub>2</sub> Nanoparticle emission from exterior facades into the aquatic environment, Environ. Poll. 2008; 56:233-239.
- [KEL14] Keller, A. (2014): Predicted Releases of Engineered Nanomaterials: From Global to Regional to Local. ES&T Lett., 1-65-70.
- [LAN16] Lang, I.-M.; Baumann, W.; Paur, R. (2016): Das Verhalten von synthetischen Nanopartikeln bei der Abfallverbrennung wird untersucht: Großer Forschungsbedarf. ENTSORGA 5, S. 96-99.
- [LAG94] Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (1994): LAGA-Mitteilung 19; Merkblatt über die Entsorgung von Abfällen aus Verbrennungsanlagen für Siedlungsabfälle. Berlin: ESV.
- [MAR16a] Martin GmbH für Umwelt- und Energietechnik (2016): Entschlacker. Online verfügbar unter: <http://www.martingmbh.de/de/entschlacker.html>, aufgerufen am 11.02.2019.
- [MAR16b] Martin GmbH für Umwelt- und Energietechnik (2016): Trockenentschlackung. Online verfügbar unter: <http://www.martingmbh.de/de/trockenentschlackung.html>, aufgerufen am 11.02.2019.
- [MEI08] Meinfelder, T. & Richers, U. (2008): Entsorgung der Schlacke aus der thermischen Restabfallbehandlung. Karlsruhe: Forschungszentrum Karlsruhe GmbH. Online verfügbar unter: <http://www.itas.kit.edu/pub/v/2008/meri08a.pdf>, aufgerufen am 11.02.2019.
- [MLR12] Ministerium für Ländlichen Raum und Verbraucherschutz Baden-Württemberg (MLR) (2012): Was ist ein Nanomaterial? Online verfügbar unter: <https://www.nanoportal-bw.de/pb/Startseite/Grundlagen/Was+ist+ein+Nanomaterial>, aufgerufen am 11.02.2019.
- [OEC16] OECD (2016): Nanomaterials in Waste Streams, Current Knowledge on Risks and Impacts, OECD Publishing, Paris.
- [PAR18] Part, F.; Berge, N.; Baran, P.; et al. (2018): A review of the fate of engineered nanomaterials in municipal solid waste streams. Waste management (New York, N.Y.) 75: 427-449, 10.1016/j.wasman.2018.02.012.
- [PEN10] Pensis, I.; Mareels, J.; Dahmann, D.; et al. (2010): Comparative evaluation of the dustiness of industrial minerals according to European standard EN 15051, 2006. The Annals of occupational hygiene 54(2): 204-216, 10.1093/annhyg/mep077.
- [QUI15] Quicker, P.; Stockschläder, J.; Zayat-Vogel, B.; et al. (2015): Wertstoffpotenziale von trocken und nass ausgetragenen Abfallverbrennungaschen - Forschungsergebnisse aus praktischen Untersuchungen. Online verfügbar unter: [http://www.vivis.de/phocadownload/Download/2015\\_mna/2015\\_MNA\\_117-136\\_Quicker.pdf](http://www.vivis.de/phocadownload/Download/2015_mna/2015_MNA_117-136_Quicker.pdf), aufgerufen am 11.02.2019.
- [SCH07] Schneider, T. and Jensen, K.A. (2008): Combined single-drop and rotating drum dustiness test of fine to nanosize powders using a small drum. The Annals of occupational hygiene 52(1): 23-34, 10.1093/annhyg/mem059.
- [SCH18] Schäfer E (2018) Beispiel einer zukunftsorientierten kommunalen Abwasserreinigung. In Verwertung von Klärschlamm (Holm O, Thomé-Kozmiensky E, Quicker P and Kopp-Assenmacher S (eds)). Thomé-Kozmiensky Verlag GmbH, Neuruppin, S. 121–130.
- [UBA15] Umweltbundesamt (2015): Nanotechnik - Chancen fördern und Risiken mindern. Online verfügbar unter: <http://www.umweltbundesamt.de/themen/chemikalien/nanotechnik>, aufgerufen am 11.02.2019.
- [VEN17] VENATOR, (2017): HOMBIKAT™ UV 100 WP. SICHERHEITSDATENBLATT gemäß Verordnung (EG) Nr. 1907/2006.
- [VEN18] VENATOR, (2018): HOMBIKAT™ UV100WP. Product Data Sheet.
- [Wal12] Walser, T.; Limbach, LK; Brogioli, R; et al. (2012): Persistence of engineered nanoparticles in a municipal solid-waste incineration plant. Nature Nanotechnology 7, S. 520-524.