

Schnelltest zur Bestimmung des Selbsterhitzungspotentials von aluminiumhaltigen Abfällen

Matthias Rapf

Universität Stuttgart, Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft

Quick Testing Method to Determine the Reactivity with Water of Wastes Containing Elementary Aluminium

Abstract

Dusty and granular residues of waste treatment plants containing elementary aluminium, like fly ashes, bed ashes or pyrolysis cokes, but also shredder light fraction from car recycling, tend to self heating and sometimes even auto ignition when getting in contact with liquid water. This phenomenon, based on the exothermic production of hydrogen out of water and aluminium, has been causing problems in storage and treatment of these wastes in order to dispose them properly above or under ground. As the water reactivity of these materials is not related to their aluminium content, other chemical/physical properties have been investigated in this regard. A result of these investigations was the development of a quick test (1 minute), which can provide information about the water reactivity of wastes and hence help companies to decide if a waste is suitable for a certain kind of treatment or not.

Abstract deutsch

Staubförmige und feinkörnige Rückstände aus Abfallbehandlungsanlagen, welche fein verteiltes elementares Aluminium enthalten, wie z. B. Schlacken und Filterstäube, aber auch Shredderleichtfraktion aus dem Automobilrecycling, neigen bei Kontakt mit Wasser zur Selbsterhitzung und fallweise auch zur Selbstentzündung. Dieses durch die exotherme Wasserstoffbildung aus Aluminium und Wasser verursachte Phänomen hat in der Vergangenheit immer wieder zu Problemen bei der Lagerung und Verarbeitung solcher Abfälle geführt. Als Ergebnis der Suche nach den Ursachen für die unterschiedliche Reaktivität ähnlicher Materialien wurde ein Schnelltest entwickelt, der als Instrument dienen kann, das Selbsterhitzungspotential verschiedener Abfälle einzuschätzen.

Keywords

aluminium, self heating, self ignition, hydrogen, bed ash, fly ash, shredder light fraction, reactivity with water

1 Allgemeines zur Selbstentzündung von brennbarem Material

Es ist allgemein bekannt, dass Haufwerke aus bestimmten brennbaren Materialien zu Selbstentzündung neigen. Beispielhaft wären zu nennen:

- Holzmehl-Haufwerke (z.B. in Sägereien und Schreinereien)
- mit Leinöl und anderen Naturölen getränkte Putzlappen

- Baumwolle- bzw. Celluloseballen
- Aufschüttungen von getrocknetem Klärschlamm
- Aktivkohle-Schüttungen
- Halden aus gemahlener Braun- oder Steinkohle
- Haufwerke aus Shredderleichtfraktion aus Automobilshreddern
- gefüllte Heustöcke sowie auch Heuballen
- dicke Staubschichten auf Heizungsrohren.

Allen Selbstentzündungen von solchen Haufwerken gemeinsam ist eine vorausgehende, allmähliche Selbsterhitzung des Materials.

Die Selbsterhitzungsprozesse können durch sehr unterschiedliche Prozesse hervorgerufen werden, welche Wärme freisetzen. Oft handelt es sich um die Oxidation reaktiven Materials durch den Sauerstoff der Luft, im Falle der Heustockbrände ist eine Kombination aus mikrobiologischen und anschließenden, bislang nicht vollumfänglich aufgeklärten chemisch-oxidativen sog. Röstprozessen für die Selbsterhitzung verantwortlich.

Wäre das entsprechende Material nicht als Haufwerk aufgeschüttet, sondern läge es in geringer Schichtdicke ausgebreitet vor, so wäre dessen Temperaturentwicklung kaum bemerkbar, da die Wärme in die Umgebung abströmen könnte.

Anders in Haufwerken: Bedingt durch die sehr geringe Wärmeleitfähigkeit des Luftporenraums innerhalb von Haufwerken, bildet sich – durch welche wärmeerzeugende Prozesse auch immer – ein Wärmestau, welcher nur sehr langsam nach außen abfließen kann. Hierdurch heizt sich das Material langsam aber stetig auf, bis es die materialspezifische Glimmtemperatur bzw. Zündtemperatur erreicht. Der Brand bricht aus. Glimmtemperaturen für organisches Material können dabei verhältnismäßig niedrig liegen – so findet sich in der Literatur¹ z.B. für Braunkohlenstaub eine Glimmtemperatur von lediglich 160°C. Meist liegen die Glimmtemperaturen jedoch oberhalb von 200°C.

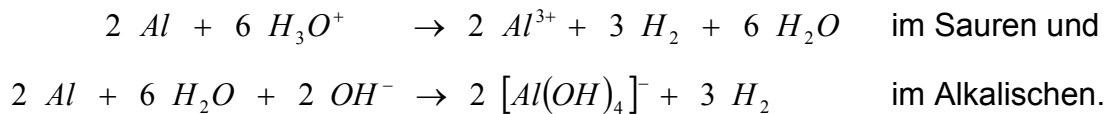
2 Reaktion von Aluminium mit Wasser

2.1 Chemische Grundlagen

Im folgenden seien vereinfacht der Mechanismus der möglichen Reaktionen von metallischem Aluminium mit Wasser sowie die daraus folgenden Eigenschaften von aluminiumhaltigen Stäuben dargelegt.

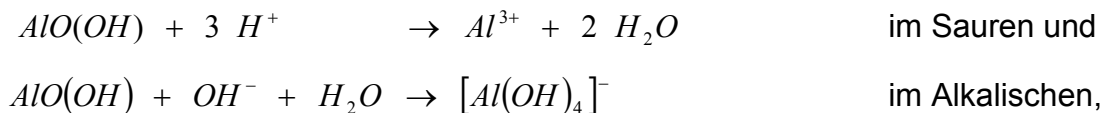
¹ Stoffdatenbank GESTIS (Gefahrstoff-Informationssystem der Gewerblichen Berufsgenossenschaften): www.hvbg.de/d/bia/fac/expl/expl.htm

Metallisches Aluminium reagiert sowohl im Sauren als auch im Alkalischen mit Wasser unter Wasserstoffbildung und Energiefreisetzung:



Die Initiierung dieser Reaktion ist abhängig vom pH-Wert. Die durch Luftsauerstoff und Wasser gebildete Oxidschicht an der Oberfläche von Aluminiumpartikeln kann bei pH 7,0 nicht aufgelöst werden. Dies bedeutet, dass die o.g. Reaktionen um so langsamer stattfinden, je näher der pH-Wert bei 7 liegt, um dort ganz zum Erliegen zu kommen.

Sowohl im Sauren als auch im Alkalischen bewirken H^+ - bzw. OH^- -Ionen die Ablösung der oxidischen Schutzschicht aus Aluminiumoxidhydrat :



wodurch die Reaktion von Wasser mit dem freigelegten metallischen Aluminium recht schnell ablaufen kann.

Somit können aluminiumhaltige Stäube grundsätzlich mit Wasser immer dann reagieren, wenn der pH-Wert während der Reaktion von 7 verschieden ist. Die bei diesen exothermen Reaktionen freigesetzte Energie wird als Wärme ins System eingetragen und kann die Reaktionsgeschwindigkeit erhöhen.

2.2 Bestimmung des Gehalts an metallischem Aluminium

Da für die Aufheizung der BigBags in erster Linie die Oxidation metallischen Aluminiums verantwortlich ist, liegt es nahe, den Anteil dieses Metalls in den untersuchten Stäuben zu ermitteln.

In der allgemeinen analytischen Praxis ist es nicht möglich, bei der Messung des Aluminiumgehalts einer Feststoffprobe zwischen metallischem und ionischem Aluminium zu unterscheiden. An der Universität Stuttgart ist jedoch aufgrund immer wieder auftauchender diesbezüglicher Fragestellungen im Sonderabfallbereich ein Verfahren auf der Grundlage der oben genannten Reaktionsmechanismen entwickelt worden, mit dem in hinreichender Näherung dieser Gehalt bestimmt werden kann.

In einem gasdichten Reaktionsgefäß wird eine ggf. zerkleinerte Abfallprobe mit 10-%iger Natronlauge aufgeschlämmt und die hierdurch gebildete Gasmenge an einer angeschlossenen nassen Gasuhr abgelesen. Das normierte Volumen des abgekühlten Gases ist – unter Vernachlässigung der durch andere Substanzen gebildete Gase – direkt proportional zur Menge des oxidierten Aluminiums.

3 Großversuch

3.1 Anlass der Untersuchungen und Durchführung

In einer Anlage zur thermischen Behandlung von Abfällen erhitzen sich mehrere mit aluminiumhaltigen, heizwertreichen Rückständen befüllte BigBags durch unerwünschte Vernässung auf Temperaturen von über 100 °C. In drei BigBags kam es zu Glimmbränden. Auf Grund dieser Vorfälle wurden in einem Großversuch 10 BigBags vernässt, um die Zusammenhänge zwischen den chemisch-physikalischen Eigenschaften des Materials und dem Selbsterhitzungsverhalten zu klären. An dieser Stelle sei angemerkt, dass das häufig vorkommende Phänomen von aus mit Verbrennungsgaschen gefüllten BigBags austretenden Wasserstoff-Stichflammen hier nicht behandelt wird.

Mittels teils kontinuierlicher, teils stichprobenhafter Temperaturmessungen konnten die höchsten durch Vernässung erreichten Temperaturen in den Versuchs-BigBags festgestellt werden.

3.2 Versuchsergebnisse

Wegen der oben dargelegten Zusammenhänge waren vor dem Versuch Wassergehalt, Aluminiumgehalt und pH-Wert der Materialien bestimmt worden. Die Gegenüberstellung dieser Werte mit der höchsten erreichten Temperatur zeigte jedoch nicht die erwarteten Zusammenhänge zwischen Aluminiumgehalt und Temperaturentwicklung. Das Material mit dem niedrigsten Aluminiumgehalt (5 Massen-%) erreichte nach Vernässung eine ähnlich hohe Temperatur wie ein Material mit hohem Aluminiumgehalt (25 Massen-%): Beide BigBags erhitzen sich in ihrem Inneren auf über 140 °C.

Ein Brand konnte durch die Versuche nicht herbeigeführt werden. Offenbar enthielten die Materialien der ausgewählten BigBags nicht genügend brennbares Material. Siehe hierzu die Ausführungen in Kapitel 4.6.

Abschließend bleibt die Vernässungsversuche betreffend festzuhalten, dass für das unterschiedliche Verhalten von aluminiumhaltigen Stäuben noch eine andere chemisch-physikalische Größe als deren Aluminiumgehalt und pH-Wert eine Rolle spielen muss.

4 Reaktivität

4.1 Einleitung

Es steht außer Frage, dass für die Selbsterhitzung des hier untersuchten Materials durch Wassereinwirkung das Vorhandensein von metallischem Aluminium und ein pH-

Wert ungleich 7 eine entscheidende Rolle spielt. Dennoch haben Aluminiumgehalt und pH-Wert keinen direkten Bezug zum Verhalten der BigBag-Inhalte bei Vernässung.

Vielmehr muss angenommen werden, dass das Aluminium fallweise unterschiedlich reaktiv ist. Die Kenntnis der Gründe für diese unterschiedlichen Reaktivitäten würde eine Prognose über die Reaktivität von BigBag-Inhalten mit Wasser zulassen.

Die Geschwindigkeit, mit der ein Feststoff mit einer Flüssigkeit reagiert, hängt vor allem von seiner verfügbaren Oberfläche ab. Diese wird im vorliegenden Fall bestimmt durch

- die Korngröße der Aluminiumpartikel und
- die Dicke der sie umgebenden Oxidschicht.

Diese Überlegung macht die Ermittlung von zwei weiteren Parametern nötig, nämlich die Korngrößenverteilung und die Reaktivität der staubförmigen Rückstände, die sich selbst erhitzt hatten.

4.2 Reaktivität mit Wasser (EG-Test Entzündlichkeit)

Es existiert im Rahmen von EU-Bestimmungen zum Transport von potentiellem Gefahrgut eine Vorschrift für einen Versuch, der das Verhalten von Stoffen und Stoffgemischen beim Kontakt mit Wasser bewerten soll²:

Gemäß dieser EU-Vorschrift wurden nun Stichproben aus 70 BigBags dem Test über die Reaktionsfähigkeit mit Wasser unterzogen, wobei nur eine Probe den Grenzwert von 1 l / (kg·h) überschritt. Bei den meisten Proben, darunter auch die der zehn vor Ort untersuchten BigBags, konnte auch nach sieben Stunden keine Gasentwicklung festgestellt werden.

Obwohl auch die Vernässungsversuche das Verhalten verschiedener Staubproben beim Kontakt mit Wasser aufzeigen konnten, besteht offensichtlich zwischen den beiden Ergebnissen kein Zusammenhang.

Als Hilfe für die Einschätzung des Selbsterhitzungsverhaltens von aluminiumhaltigen Stäuben ist diese Testmethode offensichtlich nicht geeignet. Dies liegt jedoch, wie später erläutert wird, an der chemisch-physikalischen Beschaffenheit der untersuchten Materialien (v.a. ihr pH-Pufferungsvermögen auf Grund enthaltener löslicher Salze). Unter Berücksichtigung dieses Sachverhalts diene die EU-Methode als Grundlage für das Vorgehen bezüglich der Erarbeitung eines weitergehenden Untersuchungskonzepts.

² Anhang V zur Richtlinie 67/548/EWG "A 12 Entzündlichkeit: Berührung mit Wasser" (Gasbildungsrate)

4.3 Reaktivitäts-Schnelltest

In Anlehnung an den oben beschriebenen EU-Test wurde nun eine Testmethode entwickelt, welche die Wasser-Reaktivität der hier untersuchten aluminiumhaltigen Stäube beziffern und in Zusammenhang mit dem Aufheizverhalten einzelner BigBags bringen kann.

Bei pH-Wert-Messungen wurden versuchsweise die Materialproben mit einer auf pH 10 eingestellten NaOH-Lösung aufgeschlämmt. Nach einminütigem Rühren konnten in den Überständen dieselben pH-Werte wie bei einer Aufschlämmung mit Wasser gemessen werden. Selbst eine Erhöhung der verwendeten Laugenmenge änderte an diesem Verhalten kaum etwas.

Offensichtlich verfügt die Aufschlämmung der Stäube über eine erhebliche Pufferkapazität. Diese wird von wasserlöslichen Salzen bewirkt, die sich im mineralischen Anteil der Rückstände (er beträgt fallweise mehr als die Hälfte der Gesamtmasse) befindet.

Um nun die Reaktivität eines Materials mit Wasser reproduzierbar charakterisieren zu können, sind folgende Bedingungen zu erfüllen:

Um die Auflösung der oxidischen Schichten um die Aluminiumpartikel zu beschleunigen (Schnelltest), muss die Reaktion bei einem definierten, von pH 7 verschiedenen pH-Wert ablaufen.

- Der pH-Wert muss während der gesamten Reaktionszeit konstant sein.
- Der pH-Wert darf den Wert nicht übersteigen, bei welchem mit dem zu prüfenden Material eine spontane Reaktion erfolgen würde.
- Die gesamte Materialprobe muss rasch vollständig benetzt werden.

Wegen der festgestellten stark pH-puffernden Eigenschaften der Stäube sowie wegen ihres hydrophoben Charakters wurde als Testlösung eine mit einem Tensid versetzte alkalische Pufferlösung in Betracht gezogen.

So wurde in Vorversuchen als Testlösung ein etwa 0,5-molarer Carbonat-/Hydrogencarbonat-Puffer mit einem pH-Wert von 10 als geeignet befunden. Der Tensidzusatz erfolgte durch Zugabe von zwei Tropfen Haushaltsspülmittel je Liter Pufferlösung.

Rezeptur für die Pufferlösung: 35 g wasserfreies Na_2CO_3 wird in 1 l H_2O aufgelöst (ergibt pH 11,4) und mit NaHCO_3 (ca. 25 g) auf pH 10 eingestellt. Die Lösung wird mit zwei Tropfen Spülmittel versetzt.

Wird nun das zu testende Material mit der oben beschriebenen Pufferlösung versetzt, nehmen zu Beginn nur die besonders "reaktiven" Aluminiumpartikel der Probe an oben

beschriebenen Reaktion mit Wasser teil. Das innerhalb eines bestimmten Zeitraums gebildete Wasserstoffvolumen ist dann ein Maß für die Reaktivität der Probe.

In Anlehnung an die sog. „Wasser-Reaktivität“ aus dem EU-Test wird diese Gasbildungsrate als „**Puffer-Reaktivität bei pH 10**“ bezeichnet.

Um zu verhindern, dass bei Befüllen des verwendeten Testkolbens eingeschlossene Luftblasen die Messung stören, und um eine möglichst vollständige Benetzung der Probe mit Testlösung zu gewährleisten, wurde die in Abbildung 1 skizzierte Testapparatur entwickelt.

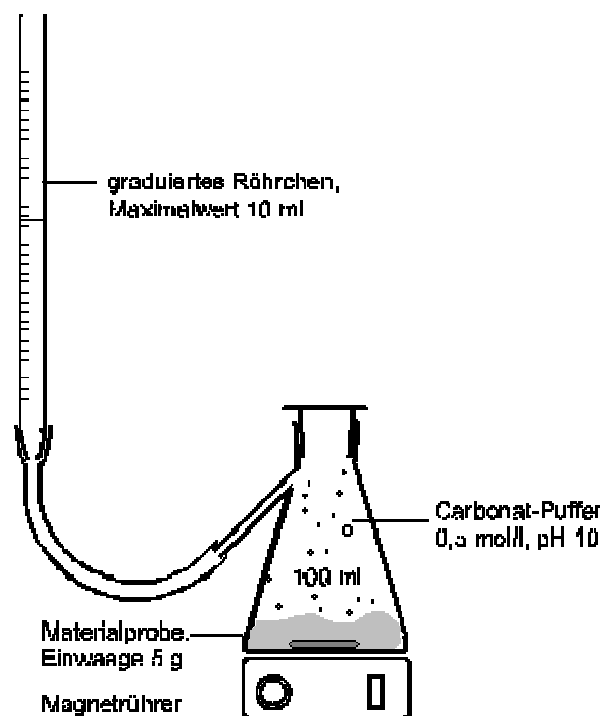


Abbildung 1 Testapparatur zur Ermittlung der Reaktivität einer wasserreaktiven Materialprobe

Im Verlaufe der Untersuchungen an 70 Materialproben wurde festgestellt, dass sich in der ersten Minute des Tests die größte Menge an Wasserstoffgas bildet und danach die Steigung der Gasbildungskurve stark abnimmt, um sich dann einem Plateau zu nähern. Die reaktivsten Aluminiumteilchen, welche vermutlich auch für die Selbsterhitzung der aluminiumhaltigen Stäube verantwortlich sind, sind also nach etwa einer Minute abreagiert. Im folgenden Unterkapitel wird noch auf die Korrelation zwischen Ein-Minuten-Wert und Selbsterhitzungstemperatur eingegangen werden.

Der Reaktivitätstest wird wie folgt durchgeführt:

- Abwiegen von 5 Gramm Testsubstanz direkt in den mit einem Magnetrührstäbchen versehenen 100-ml-Testkolben

- Einfüllen von Pufferlösung in den Testkolben bis zum unteren Rand des Glasschliffs (hier ca. 125 ml)
- rasches gasdichtes Verschließen des Testkolbens und sofortiges Ablesen der Flüssigkeitshöhe in dem graduierten Steigröhrchen (Startwert)
- Anschalten des Rührers und der Stoppuhr
- nach genau einer Minute Ablesen der Flüssigkeitshöhe im Steigröhrchen.

4.4 Ergebnisse der Anwendung des Tests auf Proben aus den Versuchs-BigBags

Aluminiumhaltige Stäube, die sich nach Vernässung nicht selbst erhitzen, zeigten erwartungsgemäß auch keine Reaktivität im Puffer-Reaktivitäts-Schnelltest. Entsprechend wiesen BigBag-Inhalte, die sich mit Wasser reaktiv gezeigt hatten, auch eine mehr oder weniger hohe Puffer-Reaktivität auf (zwischen 0,3 und 1,4 ml H₂ je 5 g Probe). Durch eine geeignete Korrelationsanalyse (abbildung 2) konnte ein grober Daumenwert für die untersuchten zehn Stäube bei der oben beschriebenen Testanordnung gefunden werden: ca. 0,1 ml Wasserstoff nach 1 Minute je 10 °C Temperaturerhöhung im BigBag.

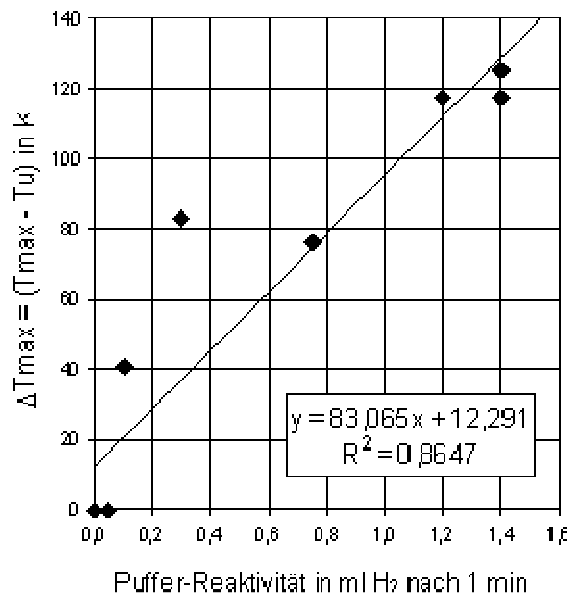


Abbildung 2: Puffer-Reaktivität und nach Vernässung des BigBags erreichte Höchsttemperatur

Für die Korrelation wurde von den o.g. Werten der höchsten erreichten Temperatur T_{\max} die jeweils zum Messzeitpunkt herrschende Umgebungstemperatur T_u abgezogen.

Das Ergebnis des Schnelltests spiegelt also das Selbsterhitzungsverhalten eines aluminiumhaltigen Staubes in einem BigBag bei Wasserzutritt wider. Es wird hier jedoch deutlich, dass wirklichkeitsnahe Vorversuche nötig sind, um dieses Ergebnis richtig zu interpretieren.

4.5 Siebanalysen

Es kann angenommen werden, dass auf Grund ihrer großen Oberfläche die kleinsten Aluminiumpartikel in einer Staubprobe auch am schnellsten in alkalischem bzw. saurem Milieu zu Aluminiumhydroxid und Wasserstoff reagieren.

Um in etwa zu quantifizieren, in welchem Maße kleine Korngrößen für eine Reaktivität eines aluminiumhaltigen Staubes verantwortlich sind, wurden an den Stäuben Siebanalysen durchgeführt. Die erhaltenen Siebfractionen (< 0,1 mm, 0,1mm bis 0,25 mm, 0,25 mm bis 0,5 mm und > 0,5 mm) wurden jeweils auf ihren Aluminiumgehalt und ihre Puffer-Reaktivität untersucht.

Obwohl die Fraktion kleiner 0,1 mm (etwa 1/3 bis 1/2 der Gesamtmasse) bei allen Proben den weitaus geringsten Anteil zum Gesamtaluminiumgehalt der Probe beisteuerte – im Falle der reaktivsten Probe nur 0,2% –, war sie, ebenfalls bei allen Proben, für mehr als die Hälfte der gesamten Gasbildung im Reaktivitätstest verantwortlich.

4.6 Ursachen der Glimmbrände

Im Rahmen dieser Arbeit konnte, wie oben erwähnt, durch die Vernässung von mit aluminiumhaltigen Koksstäuben gefüllten BigBags kein Glimmbrand herbeigeführt werden. Auch durch mehrere Versuche, mit einer ca. 2000 °C heißen Flamme einen BigBag zu entzünden, konnte kein BigBag mit glimmfähigem Material gefunden werden. Die Durchführung des sog. Glimmtests an 70 Staubproben ergab mittlere Glimmtemperaturen von ca. 350 °C, die niedrigste festgestellte Glimmtemperatur betrug 200 °C, also noch 60 °C höher als die in den Vernässungsversuchen höchste erreichte Temperatur. Ferner wurde festgestellt, dass der TOC-Gehalt, in diesem Fall der Gehalt an elementarem Kohlenstoff, keinen klaren Zusammenhang mit der Glimmtemperatur eines Staubes aufweist.

Folglich kann über die Entstehung der eingangs erwähnten Glimmbrände der folgende Hergang nur vermutet werden: Die in den mit wärmedämmenden Stäuben gefüllten BigBags aus der Reaktion von Aluminium mit Wasser freiwerdende Wärme konnte auf Grund der hohen Reaktionsgeschwindigkeit nicht oder nur sehr langsam in die Umgebung abfließen. So erhöhte sich die Temperatur im Inneren der BigBags, welche wiederum von anderen BigBags umstellt und überschichtet waren, auf bis zu 200 °C, worauf trockene Randbereiche der vernässten Zonen begannen zu schwelen.

4.7 Versuche mit Shredder-Leichtfraktion (SLF) aus dem Automobilrecycling

Abschließend wurde der Puffer-Reaktivitätstest bei pH 10 an mehreren Proben SLF durchgeführt. Bei Haufwerken dieser Abfallart treten immer wieder Glimmbrände auf.

Sie werden vermutlich durch die exotherme Oxidation von Eisen- und Aluminiumspänen in Anwesenheit von brennbarem und gleichzeitig stark wärmedämmendem organischem Material verursacht.

Alle fünf untersuchten SLF-Proben lieferten im Test Werte von 1,1 bis 1,4 ml H₂ je 5 g Probe, weisen also eine ähnliche Reaktivität auf wie die reaktivsten Stäube, die zuvor untersucht worden waren.

5 Zusammenfassung

An Hand von Laborversuchen und von Versuchen im Industriemaßstab konnte ein nasschemischer Schnelltest entwickelt werden, mit welchem sich das Selbsterhitzungspotential von in BigBags gelagerten aluminiumhaltigen Stäuben abschätzen lässt. Weitere Versuche müssen zeigen, ob die in dieser Arbeit gefundene Faustformel (0,1 ml im Reaktivitätstest gebildeter Wasserstoff stehen für 10 °C Temperaturerhöhung im Großversuch) auch für andere Materialien als das hier untersuchte anwendbar ist.

Anschrift der Verfasser

Dipl.-Ing. Matthias Rapf

Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft
der Universität Stuttgart, Arbeitsbereich Sonderabfall / Altlasten

Bandtäle 2

70569 Stuttgart

Telefon: +49 711 685 3709

e-Mail: matthias.rapf@iswa.uni-stuttgart.de

Internet: <http://www.iswa.uni-stuttgart.de/afw/>