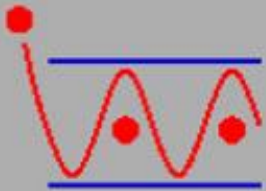


# **ANALYTISCHE VERFAHREN ZUR ON-LINE-BESTIMMUNG VON ELEMENTKONZENTRATIONEN IN PULVERN UND ASCHEN**

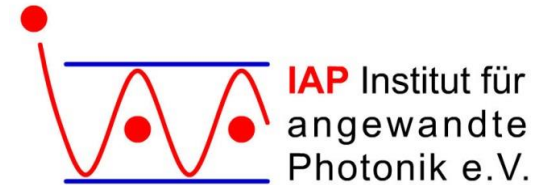
Andreas Kühn

**20. LEIBNIZ KONFERENZ  
- RECYCLING -**



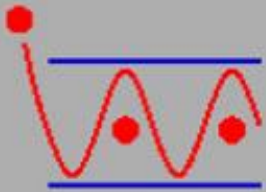
**IAP** Institut für  
angewandte  
Photonik e.V.

# Ein gemeinsames Pro FIT Projekt...



**IAP** A. Kühn, R. Wedell,  
**BAM** M. Ostermann, C. Adam, H. Herzel,  
**LTB** D. Mory



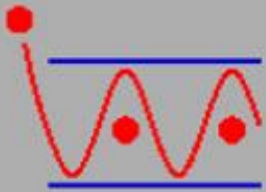


# Agenda

- Lebenselixier Phosphor
- Phosphorrückgewinnung
- Röntgenfluoreszenzanalyse
- Optische Spektroskopie (LIBS)
- Schad- und Wertstoffe richtig messen
- Online Prozessüberwachung

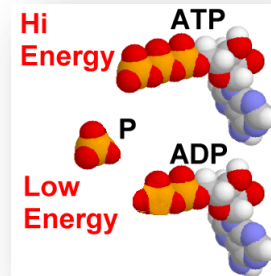
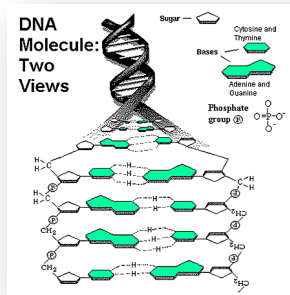






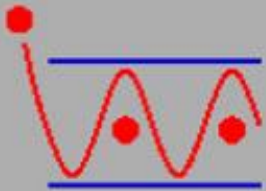
# LEBENSELIXIER PHOSPHOR

- Phosphor essentiell für alle Lebewesen und nicht substituierbar

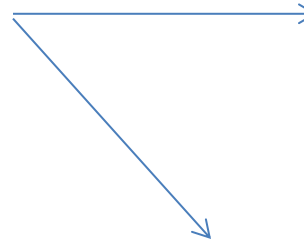


- ca. 560.000 t Phosphor durch Ernte entzogen
- Neben Wirtschaftsdüngern (z.B. Gülle) ca. 40.000t Phosphor als mineralischer Phosphordünger nötig
- Der Weltmarkt wird von wenigen Exportländern beherrscht; die EU hat keine relevanten Vorkommen
- Rohphosphate sind oft mit Uran und Cadmium belastet!
- Abwasser: Potential von mehr als 60.000 t P/a (D)





Kläranlagen erzeugen  
~2 Mio. t/a Klärschlamm

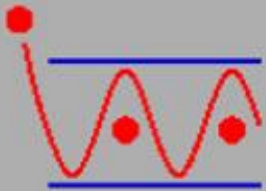


Ein direktes Ausbringen ist  
hygienisch und toxikologisch kritisch!

Novellierung der KlärschlammVO und  
der DüngVO/DüngemittelVO  
schaffen enge Grenzen im Einsatz



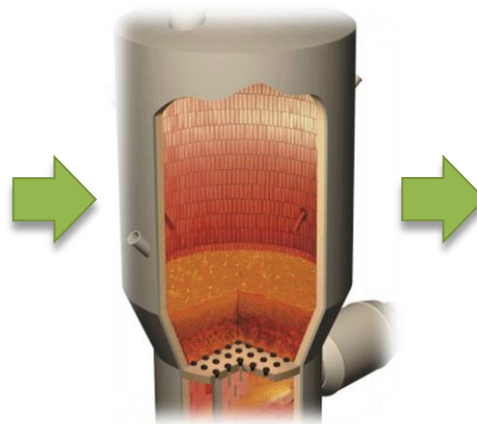




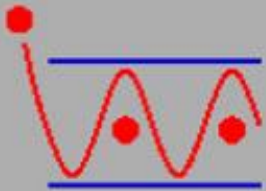
# PHOSPHORGEWINNUNG AUS ABWASSER

Kläranlagen erzeugen  
~2 Mio. t/a Klärschlamm

26 Mono-Verbrennungsanlagen erzeugen aus ~ 0,8 Mio. t/a  
Klärschlamm ca. 300.000 t/a Klärschlammmasche



- Hauptelemente Calcium, Silicium, Phosphor, Eisen und Aluminium
- Nebenbestandteile Schwermetalle wie Kupfer, Zink, Cadmium und Blei
- Schlechte Bioverfügbarkeit des Phosphors

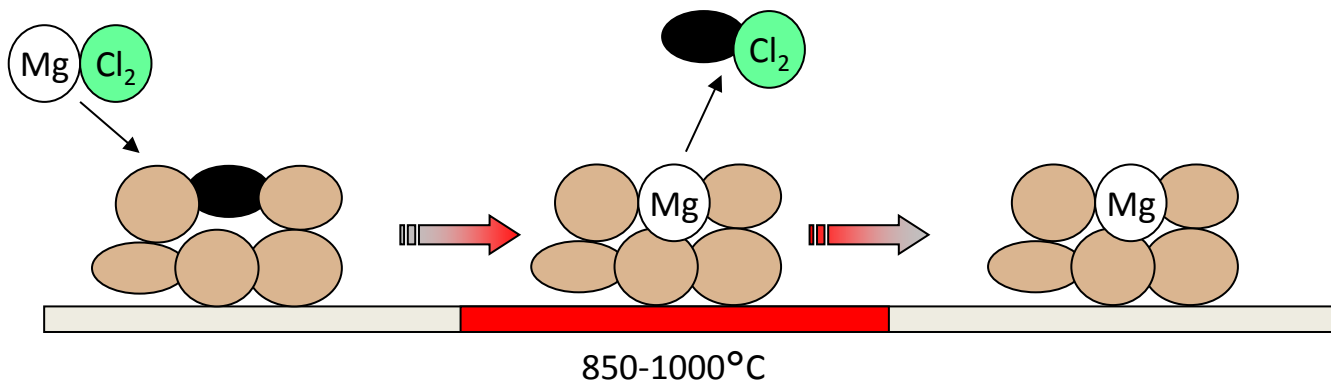
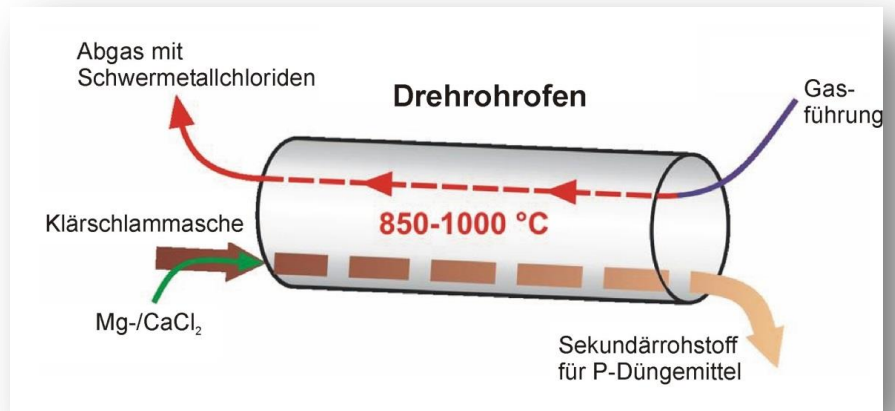


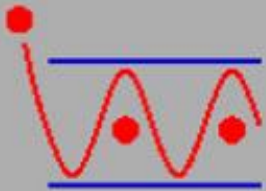
# NUTZBARMACHUNG DER KSA

- Zugabe eines Cl-Donators
- ( $\text{MgCl}_2/\text{CaCl}_2$ ) zur Klärschlammasche

## Thermochemische Behandlung bei 850 - 1000°C

- Bildung und Verdampfung flüchtiger Schwermetallchloride
- Bildung neuer P-haltiger Mineralphasen mit hoher Bioverfügbarkeit

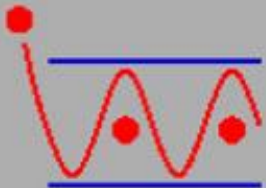




# VERSUCHSAUFBAU

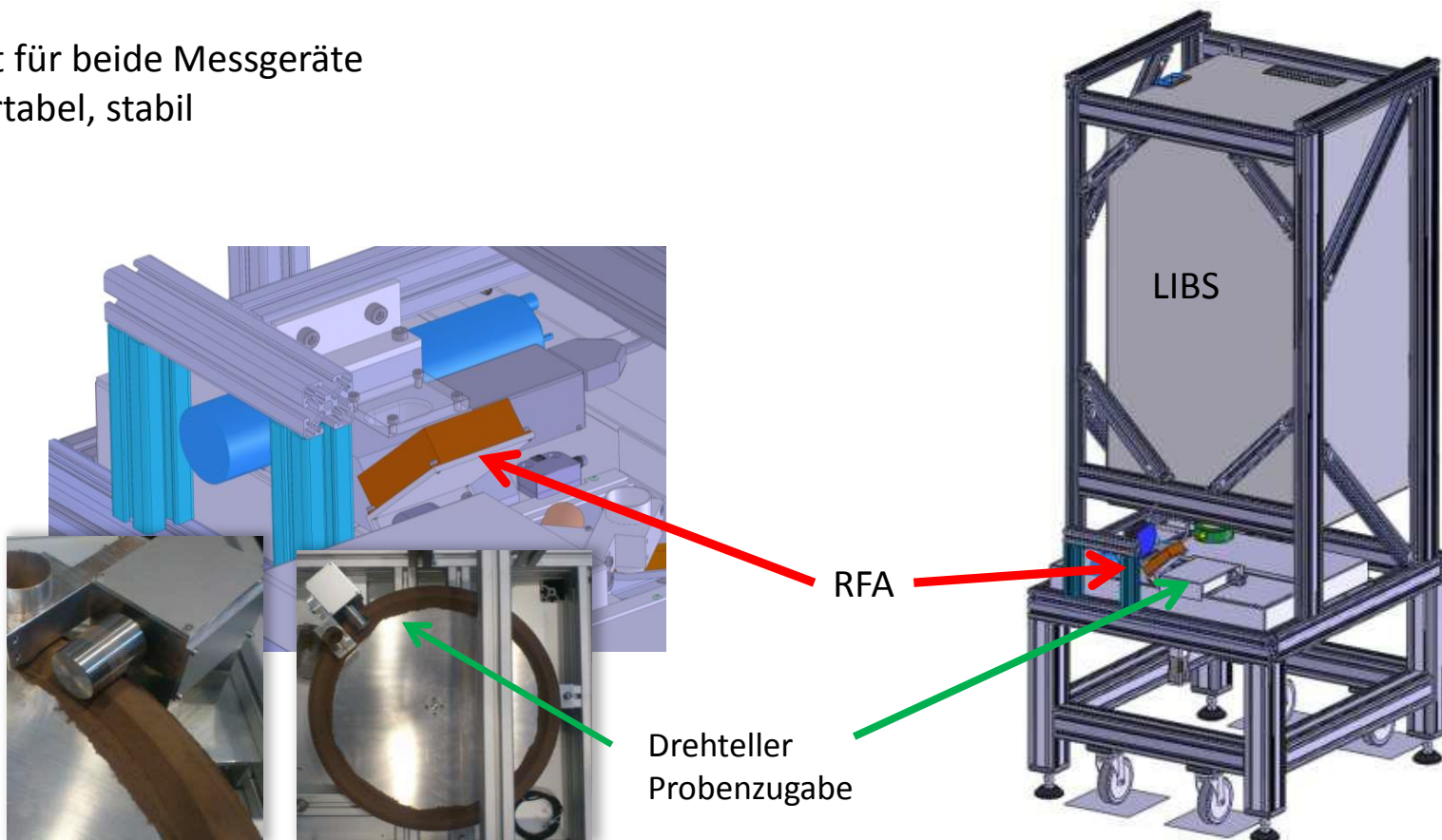


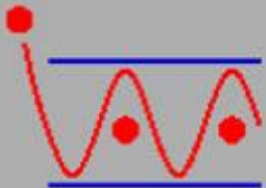




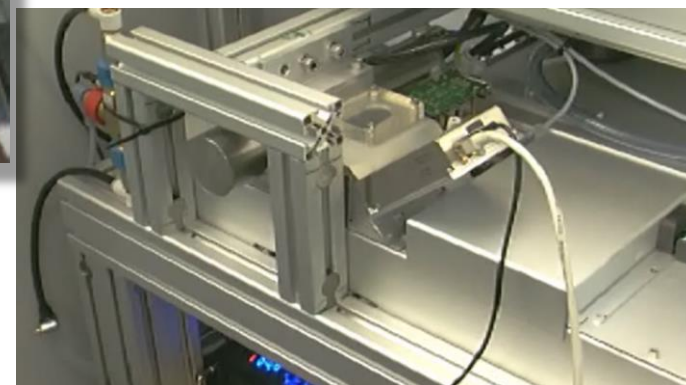
## Gemeinsamer LIBS-RFA-Messplatz

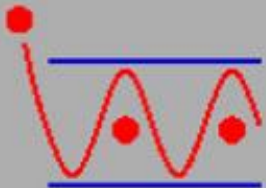
- geeignet für beide Messgeräte
- transportabel, stabil





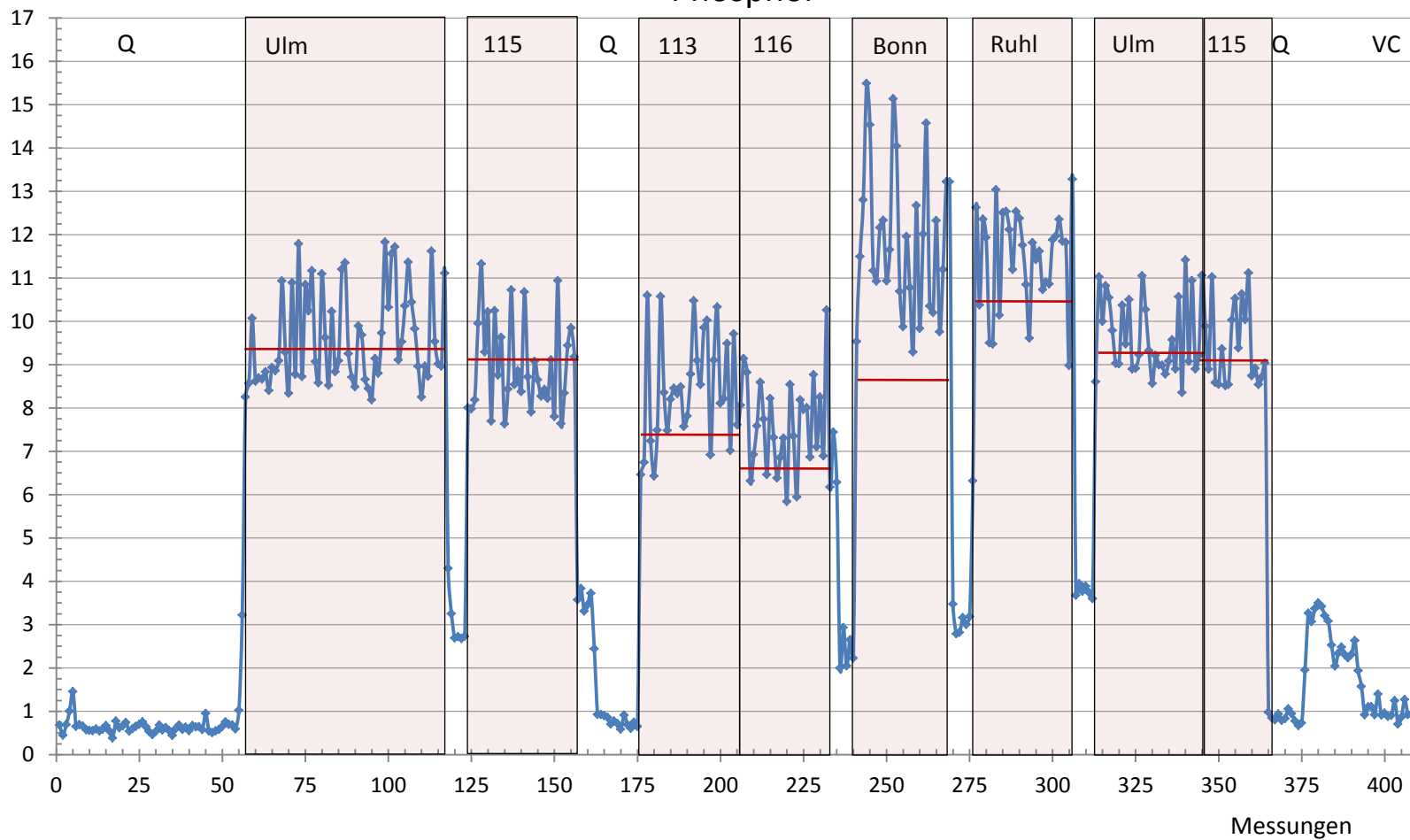
# PROBENZUFUHR



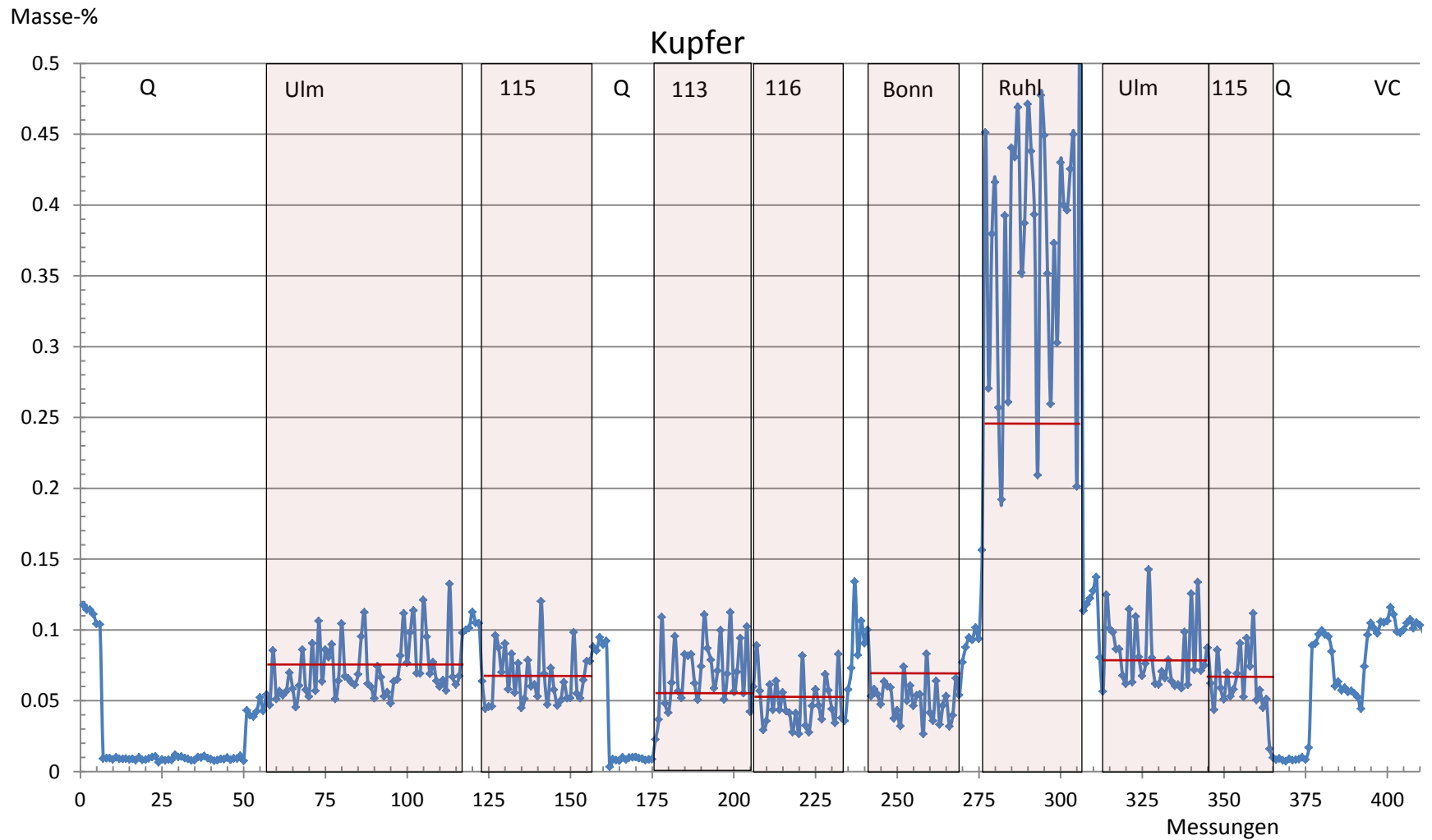
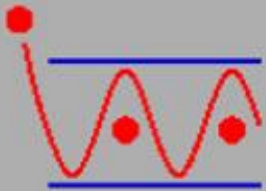


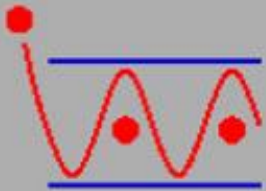
Masse-%

## Phosphor

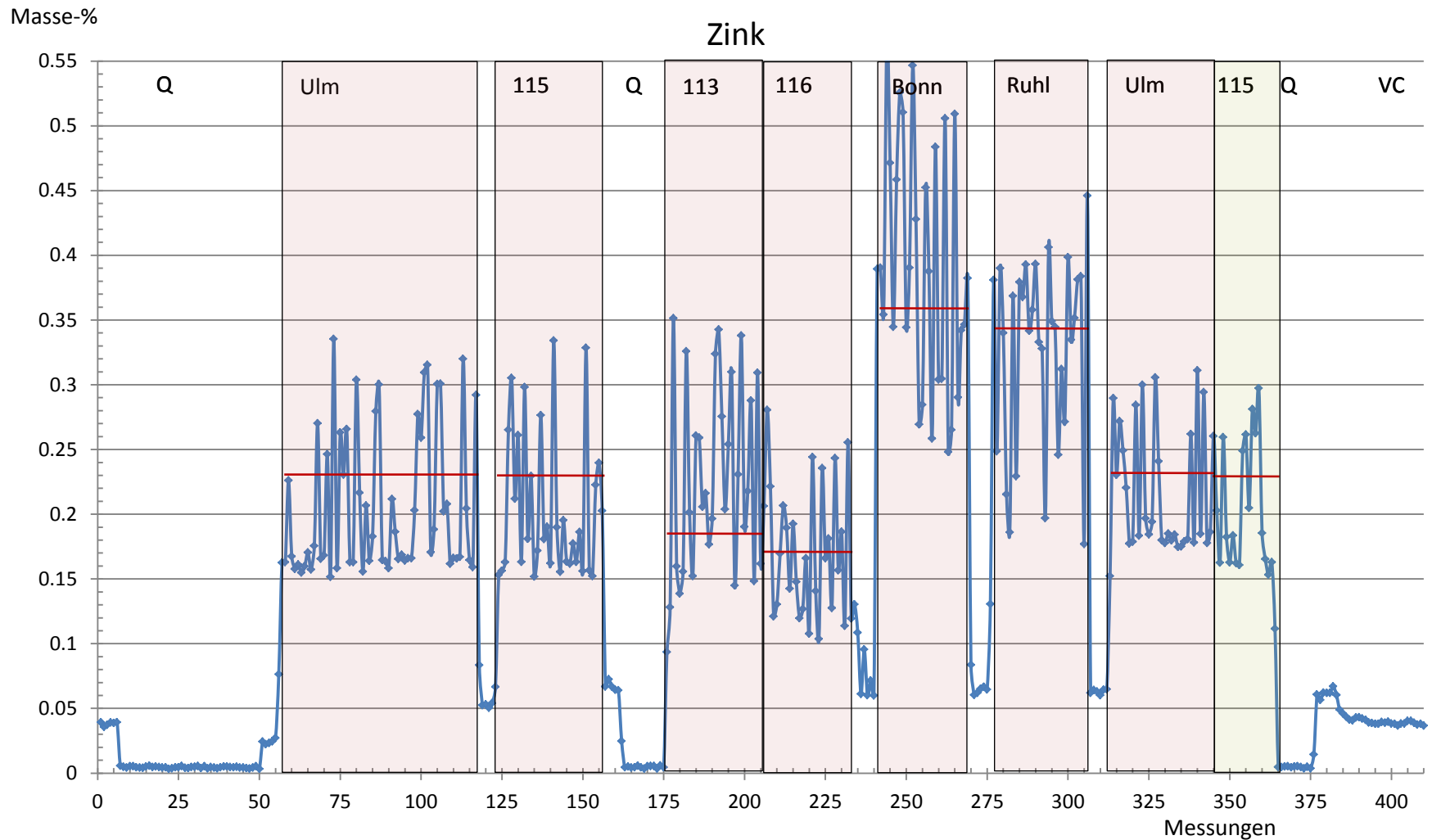


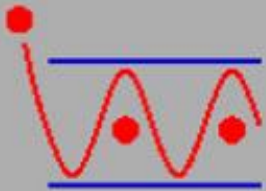




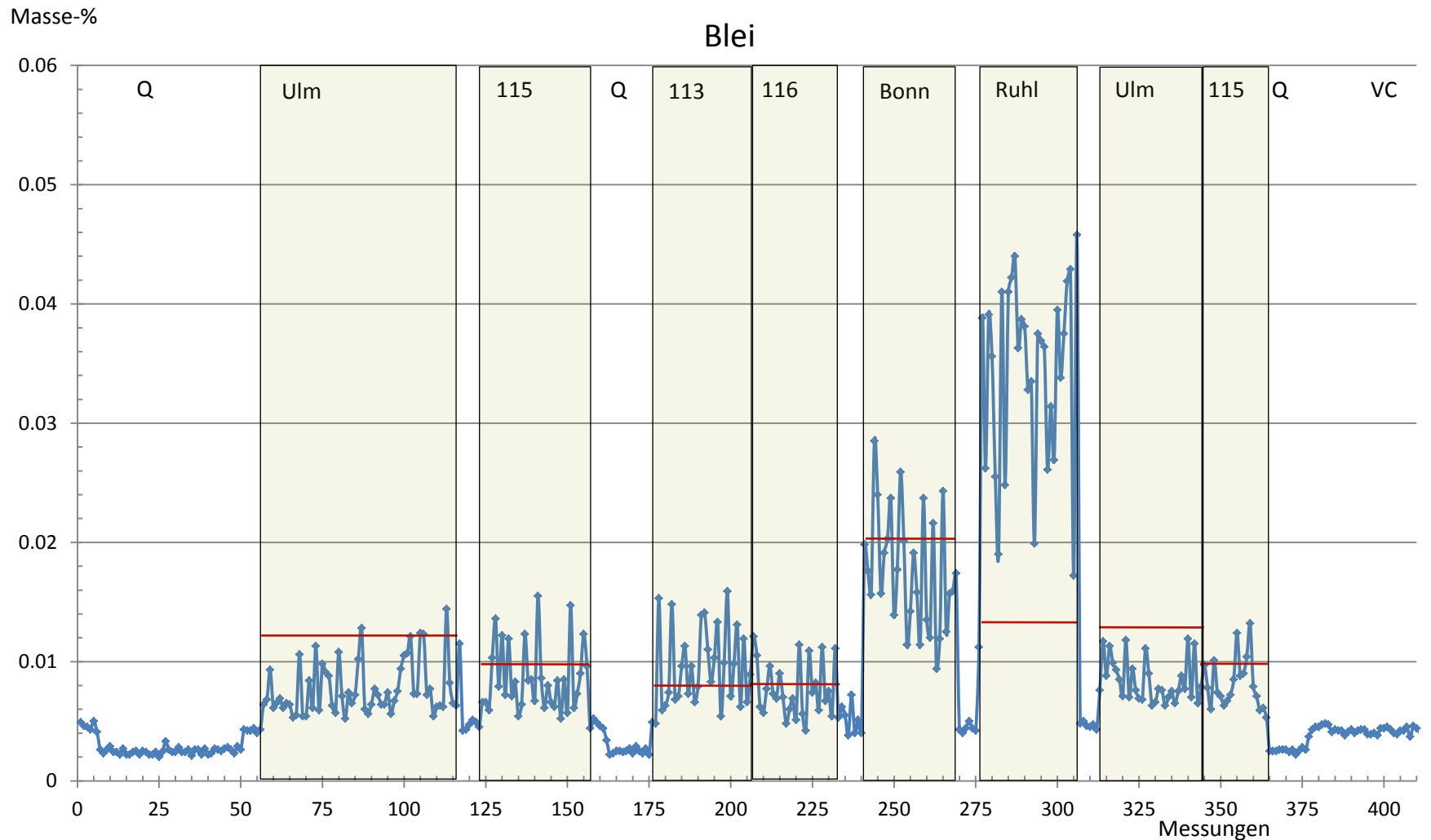


# MESSERGEBNISSE RFA

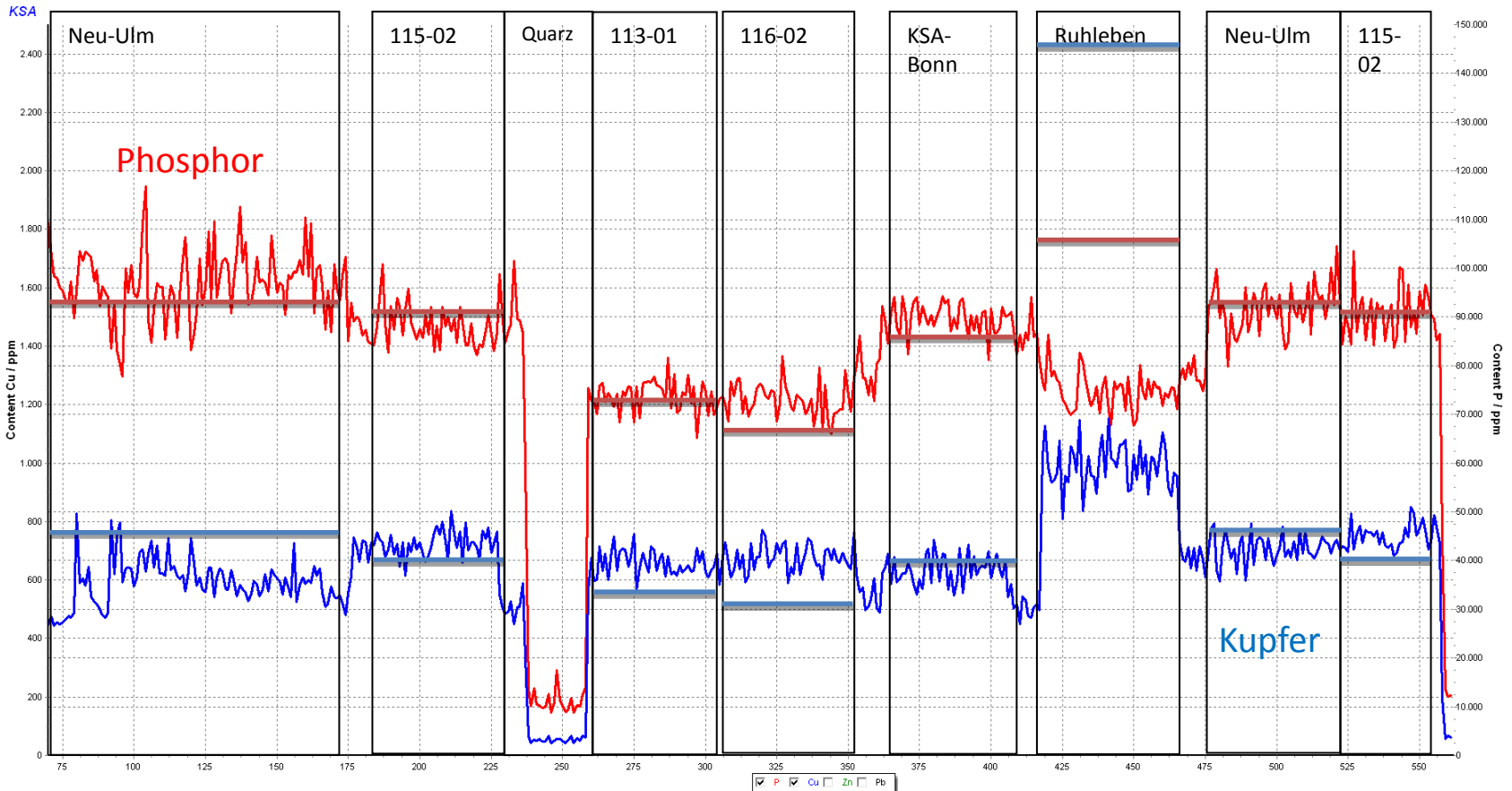
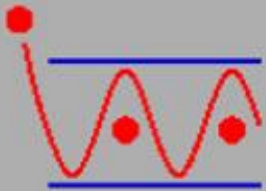


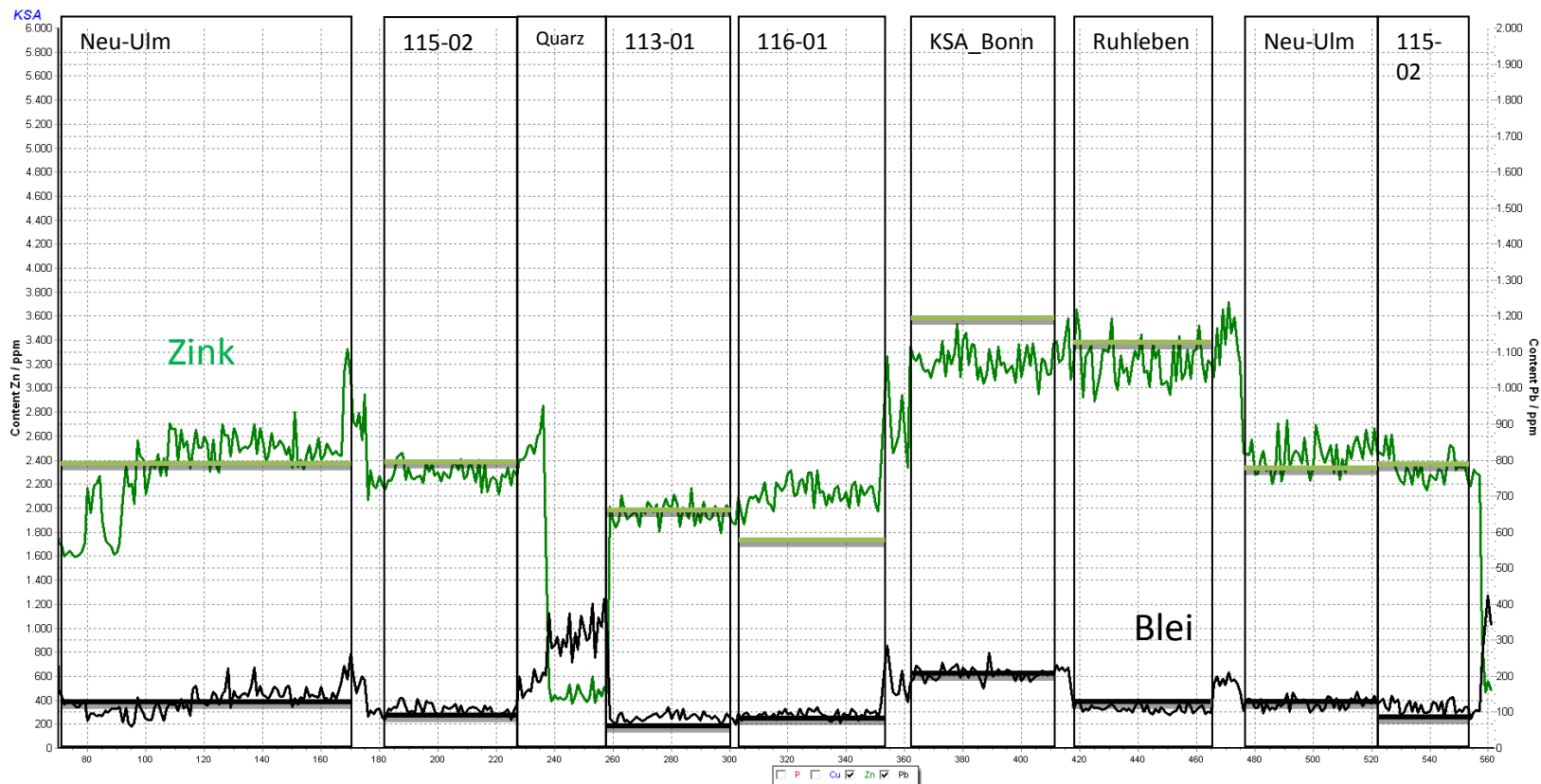
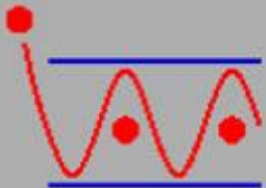


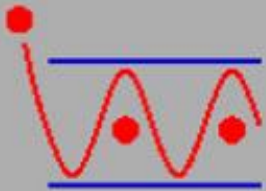
# MESSERGEBNISSE RFA







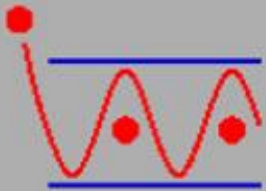




# MESSBEREICHE, NACHWEISGRENZEN

| Leitelemente         | Messbereich     | Nachweisgrenze RFA          | Nachweisgrenze LIBS       |
|----------------------|-----------------|-----------------------------|---------------------------|
| Phosphor             | 3 – 12 %        | 500 ppm                     | < 1 %                     |
| Zink                 | 100 – 3.000 ppm | 40 ppm                      | 50 ppm                    |
| Kupfer               | 100 – 2.000 ppm | 30 ppm                      | 20 ppm                    |
| Blei                 | 20 – 300 ppm    | 40 ppm                      | 20 ppm                    |
| <b>Nebenelemente</b> |                 |                             |                           |
| Arsen                | 20-40 ppm       | keine geeignete Probe vorh. | nicht möglich             |
| Cadmium              | 5-50 ppm        | keine geeignete Probe vorh. | Bestimmung nicht erfolgt  |
| Chrom                | 50-400 ppm      | 80 ppm                      | möglich                   |
| Nickel               | 30-100 ppm      | 20 ppm                      | möglich                   |
| Molybdän             | 10-100 ppm      | 20 ppm                      | Bestimmung nicht erfolgt  |
| Zinn                 | 20-100 ppm      | Bestimmung nicht erfolgt    | schlechte Messgenauigkeit |

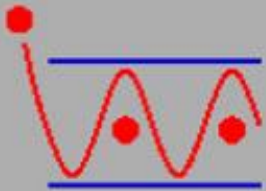




## ...Das Richtige soll auch richtig gemessen werden....

Bereitstellung eines Referenzmaterials  
(es gibt bisher keines → Bereitstellung möglichst guter Kalibrierproben)

| Anforderung                  | Festlegung  |
|------------------------------|---|
| Matrix                       | SiO <sub>2</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CaCO <sub>3</sub> , CaO, AlPO <sub>4</sub> , CaSO <sub>4</sub> u.a. |
| zu zertifizierende Kennwerte | Gesamtgehalte Schwermetalle und Phosphor – Massenanteil (Cu, Zn, Pb, P, As, Cd, Cr, Ni, Mo, Sn)                         |
| Indikative Kennwerte         | Massenanteil Nährstoffe S, K, Na, Ca  |
| Unsicherheiten der Kennwerte | 5-10% rel. U (k = 2) je nach Massenanteil   |
| Einsatzgebiete               | Prozessanalytik, Qualitätskontrolle, Einhaltung von Grenzwerten (DüMV, AbfklärV, AVV)                                   |
| Anwendungsform des ZRM       | Pulver  |



- Für beide Methoden konnte anhand von durchgeführten Messungen die Eignung für die Messung der Leitelemente festgestellt werden.
- Die erreichten Nachweisgrenzen unterschreiten die geforderten Messbereiche.
- Lediglich die Quantifizierung des Bleigehalts mit RFA liegt nicht unterhalb des geforderten Messbereichs.
- Die Messfähigkeit für die Gehalte der Nebenelemente Chrom und Nickel konnte mit LIBS und RFA demonstriert werden, mit RFA außerdem noch für Molybdän.
- Die Bestimmung der übrigen Nebenelemente war schwierig, da geeignete Referenzmaterialien für den unteren Konzentrationsbereich fehlen.
- Es konnte demonstriert werden, dass eine parallele Nutzung der Methoden aufgrund komplementären Informationsgehalts zielführend ist.

