



Von der Feststoffanalytik zur Verfahrens- entwicklung

Schwermetallverunreinigungen in organischen Reststoffen und Dünger(vor)produkten

Anja Gerbeth (Westsächsische Hochschule Zwickau/Fraunhofer IKTS)

Frank Hauser (Materialforschungs- und -prüfanstalt an der Bauhaus-Universität Weimar),

Tobias Riedel (Westsächsische Hochschule Zwickau)

abonocare®-Abschlusskonferenz (Leipzig, 20.06.2023)

Vorstellung von Arbeiten der Partner WHZ und MFPA in den Verbundprojekten 1 und 4



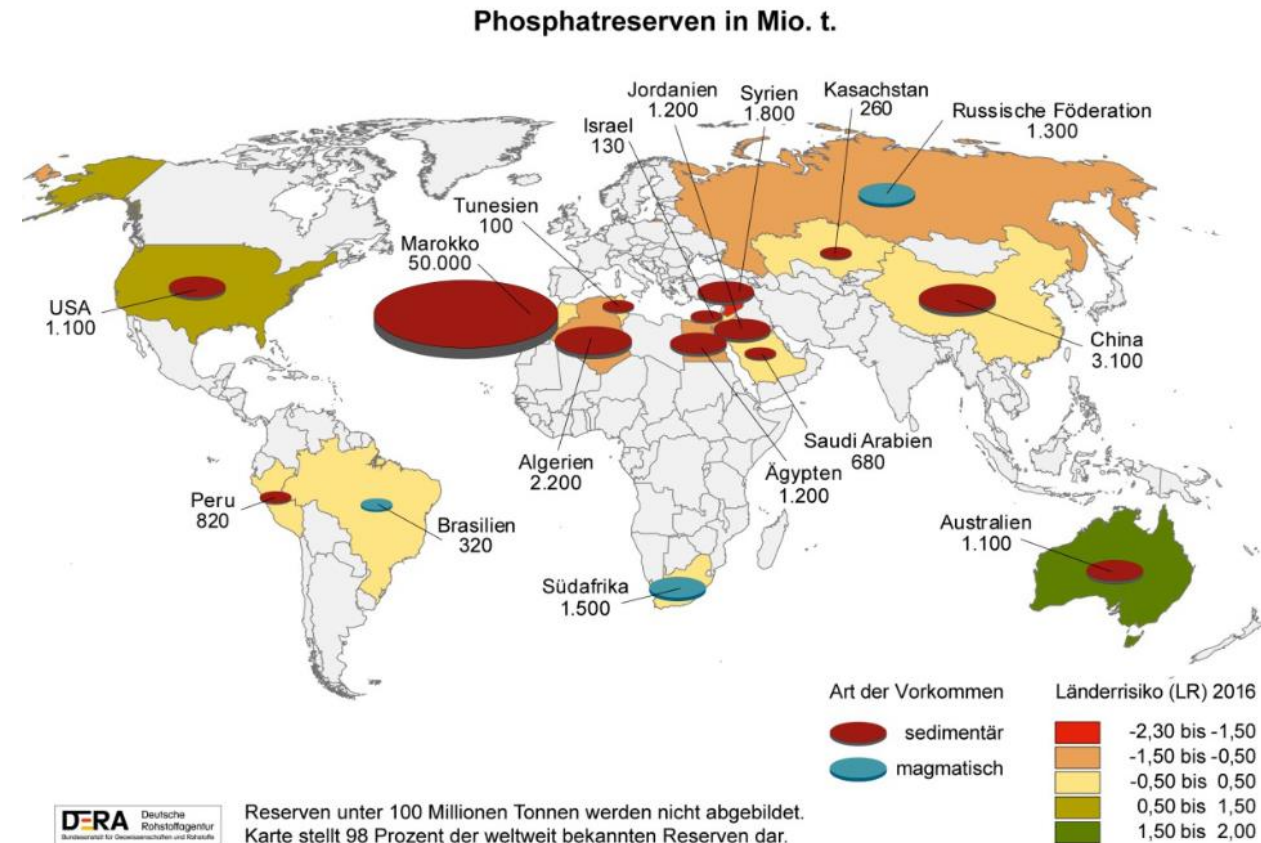
TP 1.IV (WHZ): Entwicklung, Validierung und iterative Adaption analytischer Methoden zur Charakterisierung der Inputstoffströme, Zwischen- und Endprodukte der Konditionierung, Konversion und Konfektionierung

TP 4.II (MFPA): Entwicklung einer Rezepturmatrix zur Überführung von phosphathaltigen Reststoffen in hochwertige Düngeprodukte

Phosphor als Rohstoff für die Düngemittelproduktion – „Ökonomie“ (Soziologie)

- Endlichkeit der Reserven mineralischer Rohstoffquellen
- zunehmend unkalkulierbare Länderrisiken verbunden mit enormen Preisschwankungen

➔ **Strategie/politisches Kalkül?**
(unklare Interessenslagen diverser Akteure)



Phosphor als Rohstoff für die Düngemittelproduktion – „Ökologie“ (Geologie/Chemie)

- in der Lagerstättengenese begründete Schadstoffbelastung P-haltiger Minerale
- in zunehmendem Umfang Erschließung alternativer P-Quellen (Kreislaufwirtschaft)

➔ **Eintrag von Stör- und Schadstoffen stellt ein generelles Risiko dar**
(umfassende Monitoringmaßnahmen unabdingbar)

typische Schwermetallgehalte (Angaben in mg/kg) in **Rohphosphaten**
[WINDMANN, 2020]

Element	magmatische Lagerstätten (22 Proben)	sedimentäre Lagerstätten (128 Proben)
P	142	114
As	3,3	5,6
Pb	6,3	6,8
Cd	0,4	8,0
Cr	15	87
Ni	15	20
U	7,6	60

typische Schwermetallgehalte (Angaben in mg/kg) in **Düngerprodukten**
[WINDMANN, 2020]

¹...überwiegend tierische Exkrememente

²...Handelsdünger unter Zumischung organischer Reststoffe (z. B. Klärschlamm)

Element	Mineraldünger (419 Proben)	Wirtschaftsdünger ¹ (128 Proben)	organisch-mineralische Dünger ² (65 Proben)
P	89	9,9	19
As	4,7	0,35	1,7
Pb	2,8	1,5	3,4
Cd	2,9	0,20	0,38
Cr	46,3	8,2	8,5
Ni	14,5	6,1	6,9
U	23,8	0,43	1,0

Exkurs – „konventionelle“ analytische Verfahren (1)

Beispiel: Bestimmung der Schwermetallgesamtkonzentrationen in diversen organischen Reststoffen (Inputstoffströme für Gesamtprozesskette; avisierte vermarktbare Endprodukte z. B. Mehrnährstoff-Dünger oder Erden/Kultursubstrate)

Grenzwerte nach DüMV:

33 74,922
As
Arsen

40 mg/kg TS

82 207,20
Pb
Blei

150 mg/kg TS

48 112,41
Cd
Cadmium

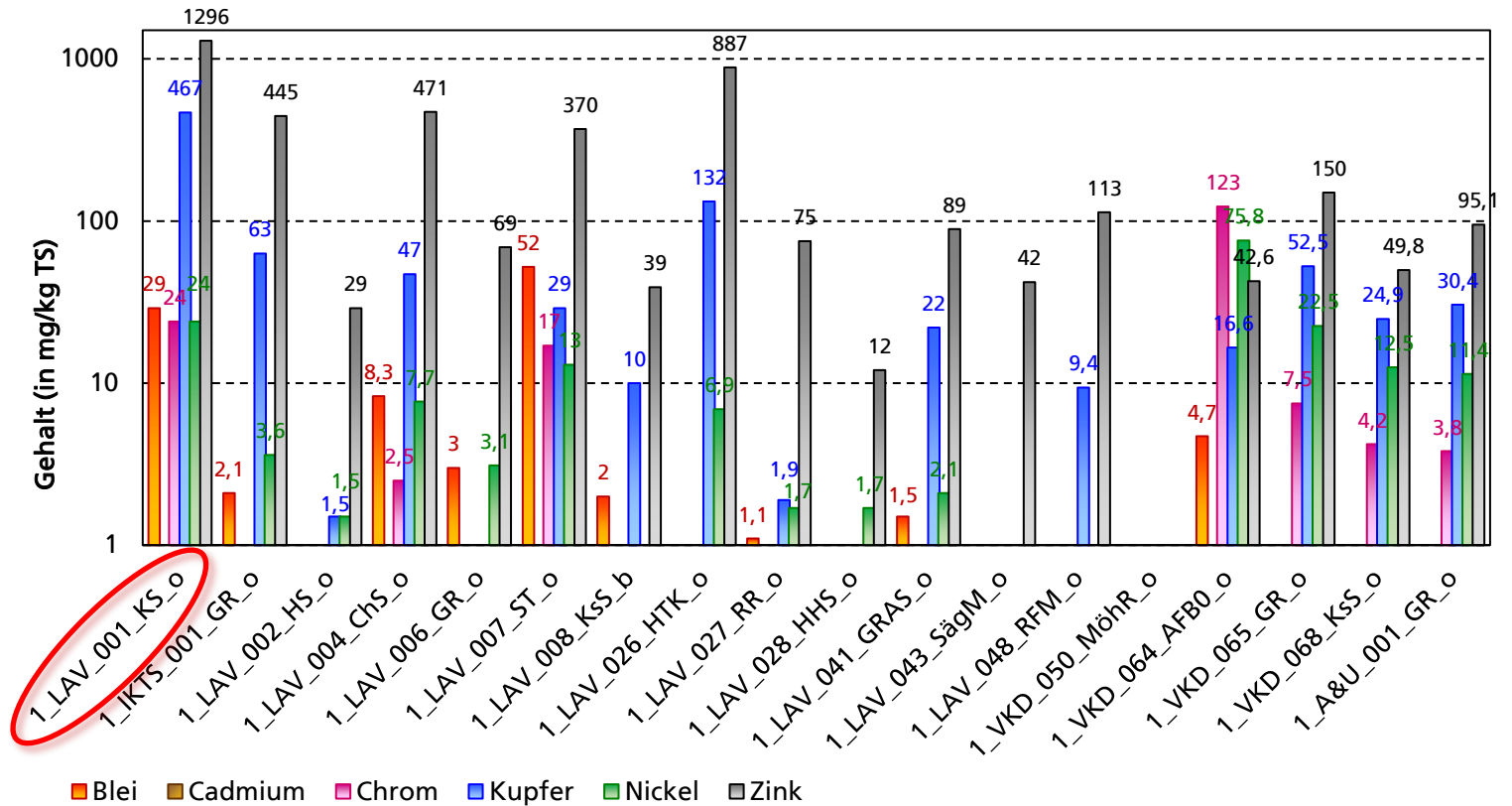
1,5 mg/kg TS
(50 mg/kg P₂O₅)

24 51,996
Cr
Chrom

Cr^{VI} 2 mg/kg TS
Kennzeichnung ab 300 mg/kg TS

28 58,693
Ni
Nickel

80 mg/kg TS

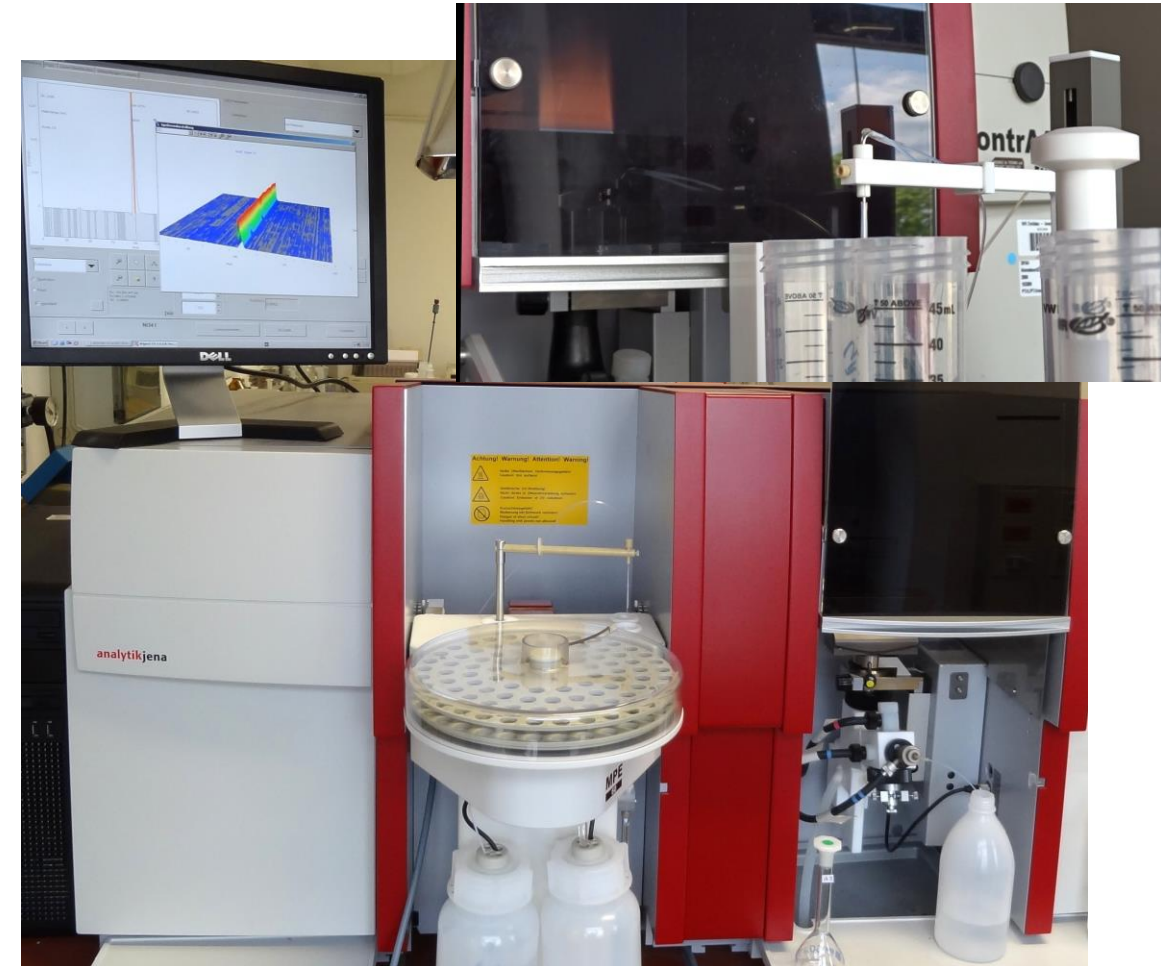


eingesetzte Analystechnik:

- (High-Resolution Continuum-Source) Atomabsorptionsspektrometrie als Elementanalyseverfahren
- je nach erwarteter Konzentration unterschiedliche Atomisierungsvarianten (Flammen- bzw. Graphitrohrtechnik) genutzt

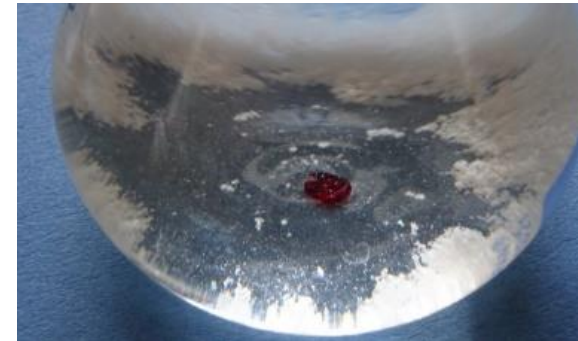
Nachteile:

➔ umfangreiche technische Ausstattung notwendig (Investition), hoher finanzieller und zeitlicher Aufwand im Betrieb



Exkurs – „konventionelle“ analytische Verfahren (3)

- Mehrzahl der gängigen analytischen Verfahren erfordert Umgang mit flüssigen Proben
- (Total-)Aufschluss ist wesentlicher Schritt in der Probenvorbereitung (Überführen schwer löslicher Substanzen in säure- oder wasserlösliche (ionogene) Verbindungen)



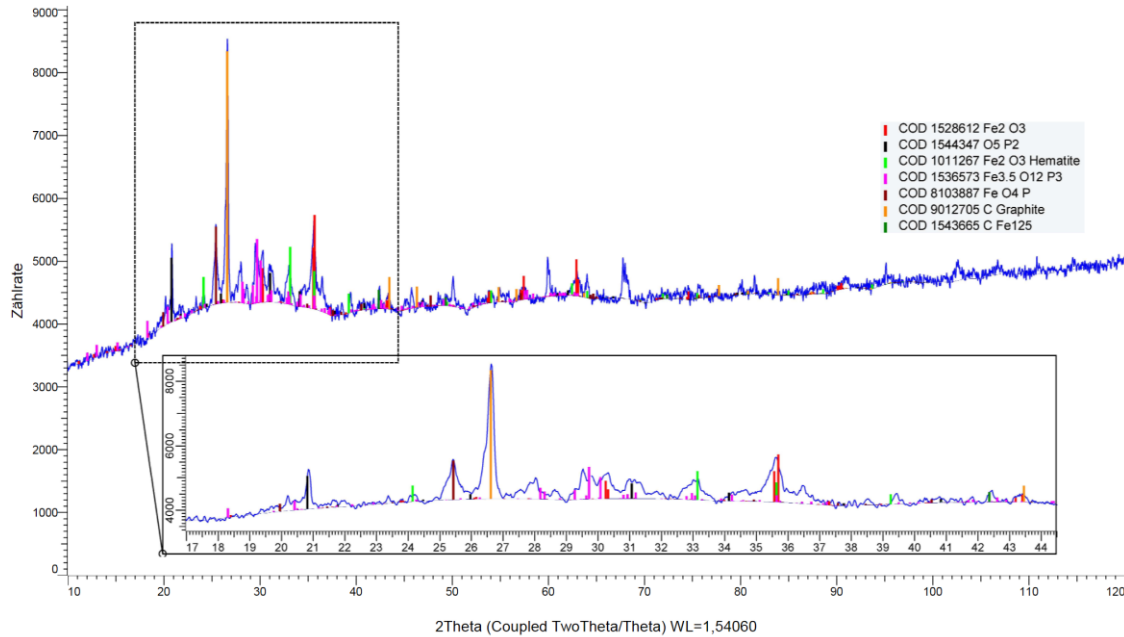
Probe 1_LAV_001_KS_o
nach mikrowellenunterstütztem
Aufschluss (Behandlung mit
Salpetersäure) und
Sedimentation der Rückstände

Herausforderungen:

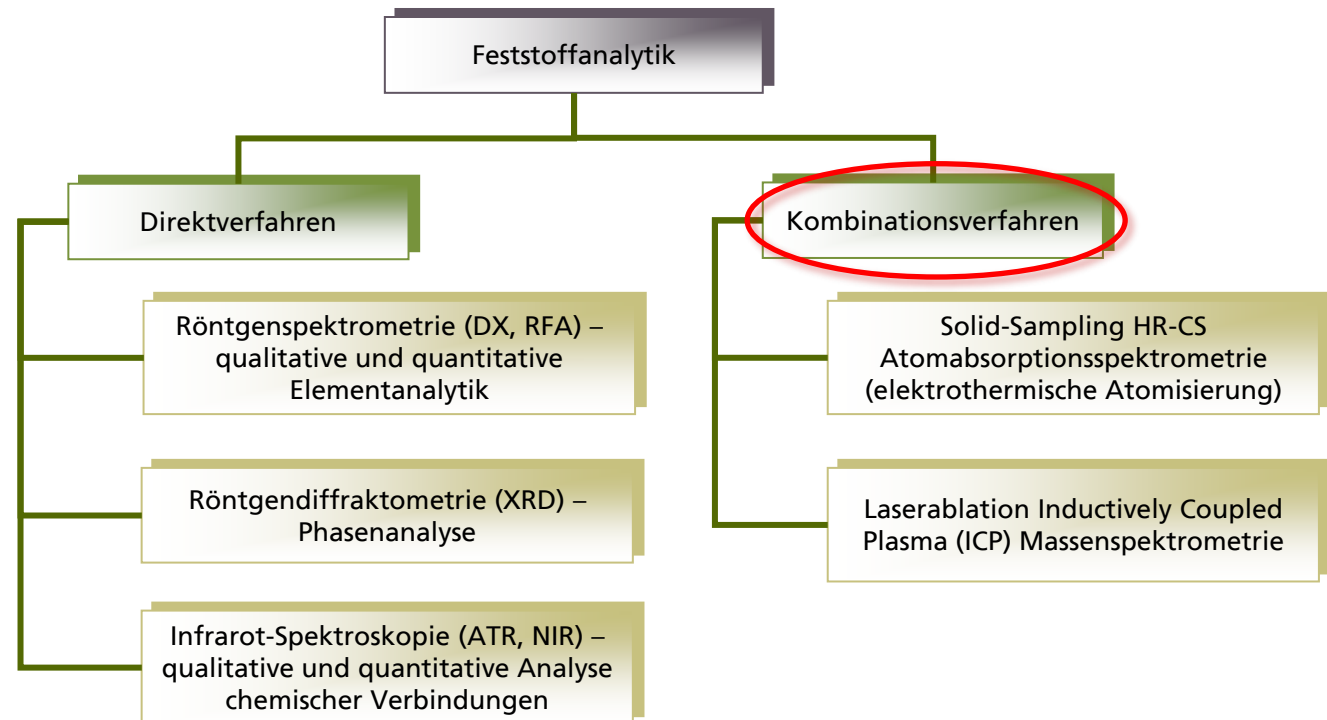


Verbleib von Rückständen, Reduktion der Analytkonzentrationen (Verdünnung), Veränderung von Matrixeffekten etc.

Feststoffanalytik – prinzipielle Varianten (Auswahl)

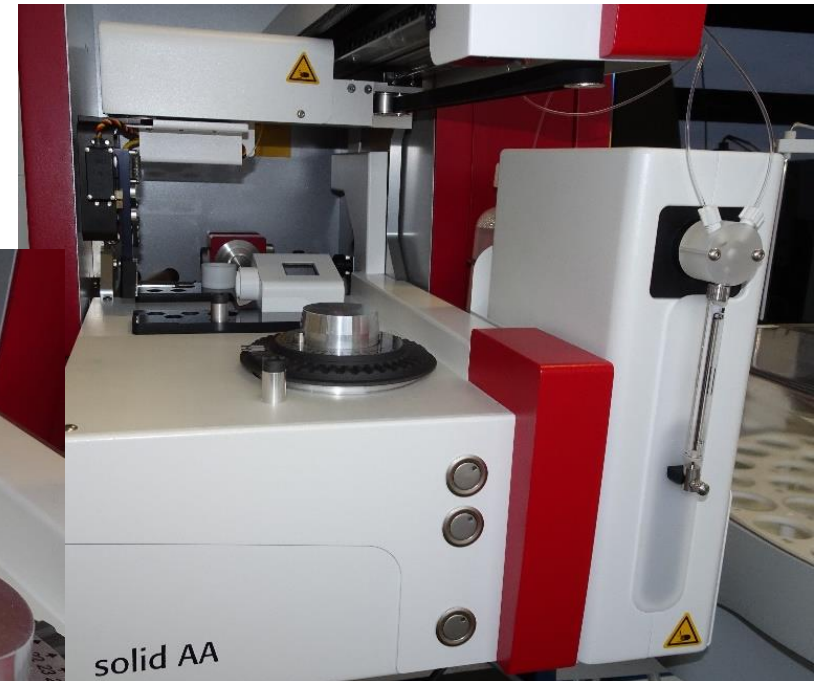
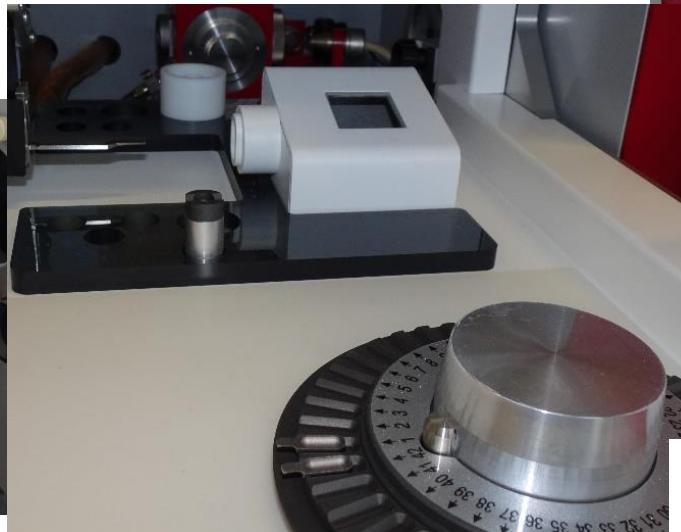
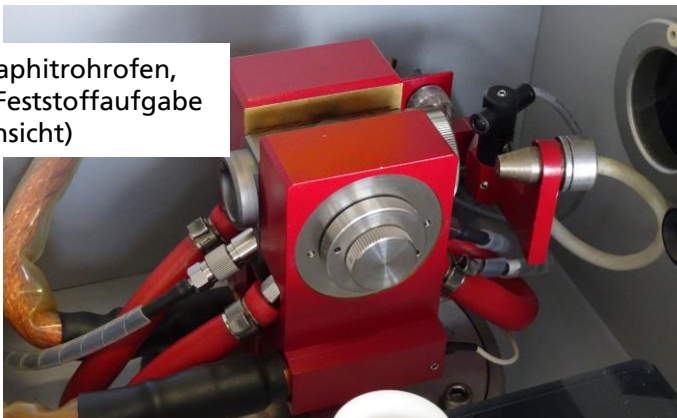


Röntgendiffraktogramm Probe 1_LAV_001_KS_550 °C
(Klärschlamm nach thermischer Behandlung; Phasenanalyse)



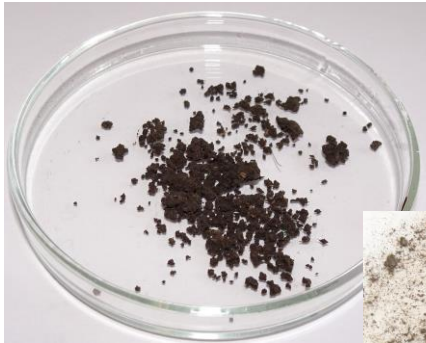
- „Solid-Technik“ – direkte Einbringung von Feststoffproben in Graphitrohrofen eines Atomabsorptions-Spektrometers (elektrothermische Atomisierung)
- Methoden vorrangig geeignet für die Spurenanalytik (erreichbare Nachweisgrenzen im Bereich von 0,1...1 ng/g)
- HR-CS-Technik (Einsatz von Echelle-Spektrometer und Xenon-Kurzbogenlampe) ermöglicht Molekülanalytik (MAS)

AAS-System – Graphitrohrofen,
Konfiguration für Feststoffaufgabe
(Detailansicht)

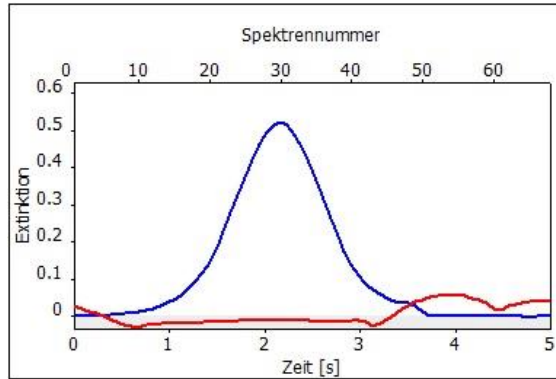


Feststoffprobengeber AAS-System –
Probenteller und Waage
(Detailansicht)

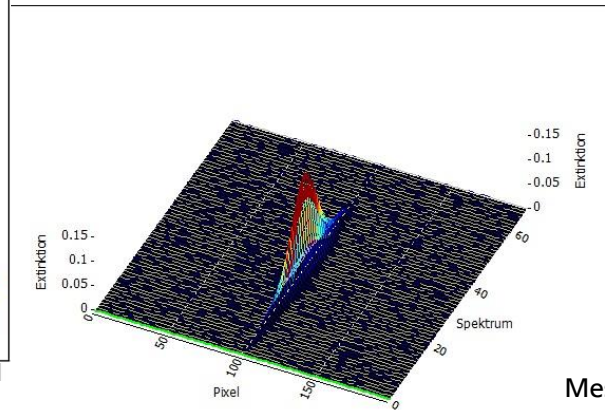
- Einsatz chemischer Modifizier/optimierte Temperaturprogramme (flüssige Kalibrier-Standards)
- simultanes bzw. sequentielles Monitoring mehrerer Atomlinien (interne Standards zur Korrektur von Matrixeffekten)



Probe 1_VKD_145_KSGR-o/z – im Originalzustand und nach Zerkleinerung



Integration Messsignal und 3D-Informationen Einzelmessung 1 (Element Cd) Probe 1_VKD_145_KSGR_z



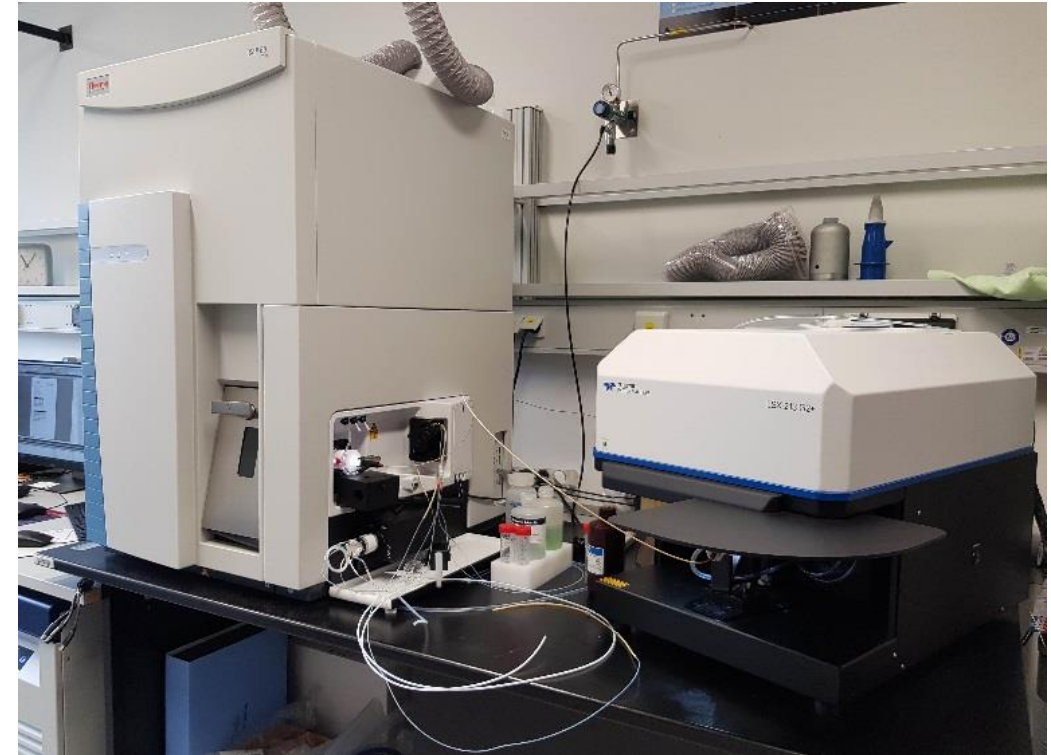
Messdaten Cd-Gehalt für Probe 1_VKD_145_KSGR_z

Nr.	Einwaage (in mg)	Masse (in pg)	Gehalt (in pg/mg)
1	0,090	227,1	2.523
2	0,149	376,9	2.529

Bestimmung minimaler Gehalte ausgewählter Schwermetalle in komplexen Matrices
aber: Reproduzierbarkeit der Messungen nur bei homogenen Proben (geringe Partikelgrößen) sichergestellt; Messbereiche eingeschränkt (Dynamik begrenzt)

Partner MFPA: Methodenentwicklung LA-ICP-MS (1)

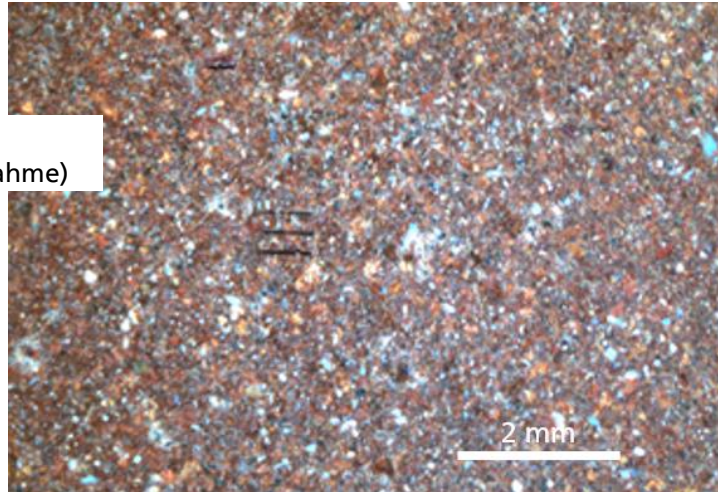
- Laserablationstechnik – Verdampfen der Feststoffprobe (Teilabtrag der Oberfläche) unter Einwirkung gepulster Laserstrahlung; Überführung des Dampfes/Aerosols in Plasmaanregungsbereich des Analysengerätes (ICP)
- messtechnische Erfassung generierter Ionen (Isotope) im Massenanalysator (Quadrupol-MS)



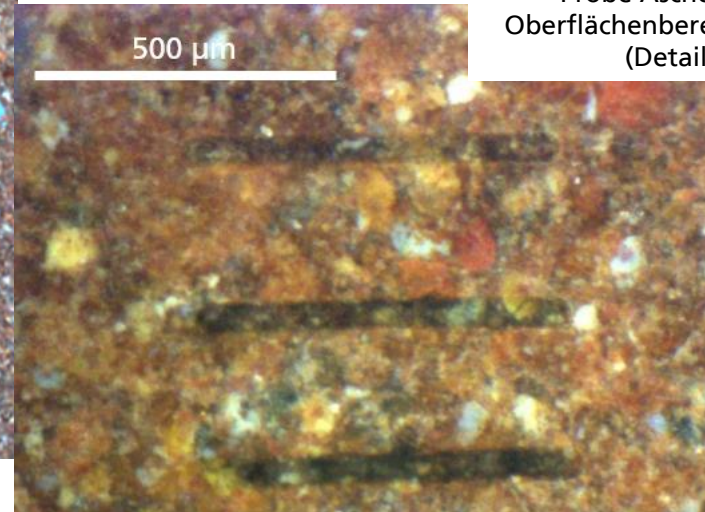
Partner MFPA: Methodenentwicklung LA-ICP-MS (2)

- Realisierung enormer Zeitersparnisse (minimaler Aufwand für Probenvorbereitung; sehr kurze Analysezeiten)
- selektive Messungen mit hoher räumlicher Auflösung möglich (geringer Laserdurchmesser im Vergleich zur Partikelgröße)

Probe Asche 2
(mikroskopische Aufnahme)



Probe Asche 2 – erfasster
Oberflächenbereich Laserablation
(Detailansicht)



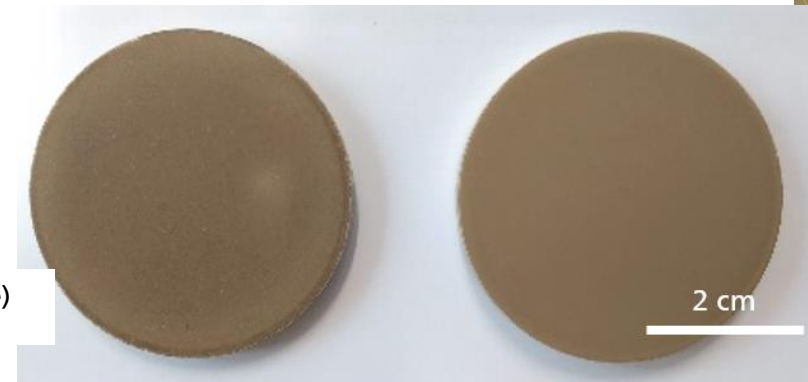
simultane Bestimmung aller relevanten Elemente (Schwermetalle, Phosphor...)



aber: hohe Anforderungen bzgl. Probenhomogenität; Ungenauigkeiten/hohe Schwankungsbreiten bei Quantifizierung von Einzelelementgehalten

- direkte Feststoffanalytik mittels wellenlängendispersiver Röntgenfluoreszenz-Spektrometrie
- Realisierung deutlicher Zeitersparnisse/Erhöhung des Probendurchsatzes (minimaler Aufwand für Probenvorbereitung; kurze Analysezeiten)
- Reduktion verfahrensbedingter Messunsicherheiten (Homogenität der Messproben durch Probenaufbereitungsschritt sichergestellt; simultane Erfassung größerer Grundgesamtheiten verfahrensimmanent)

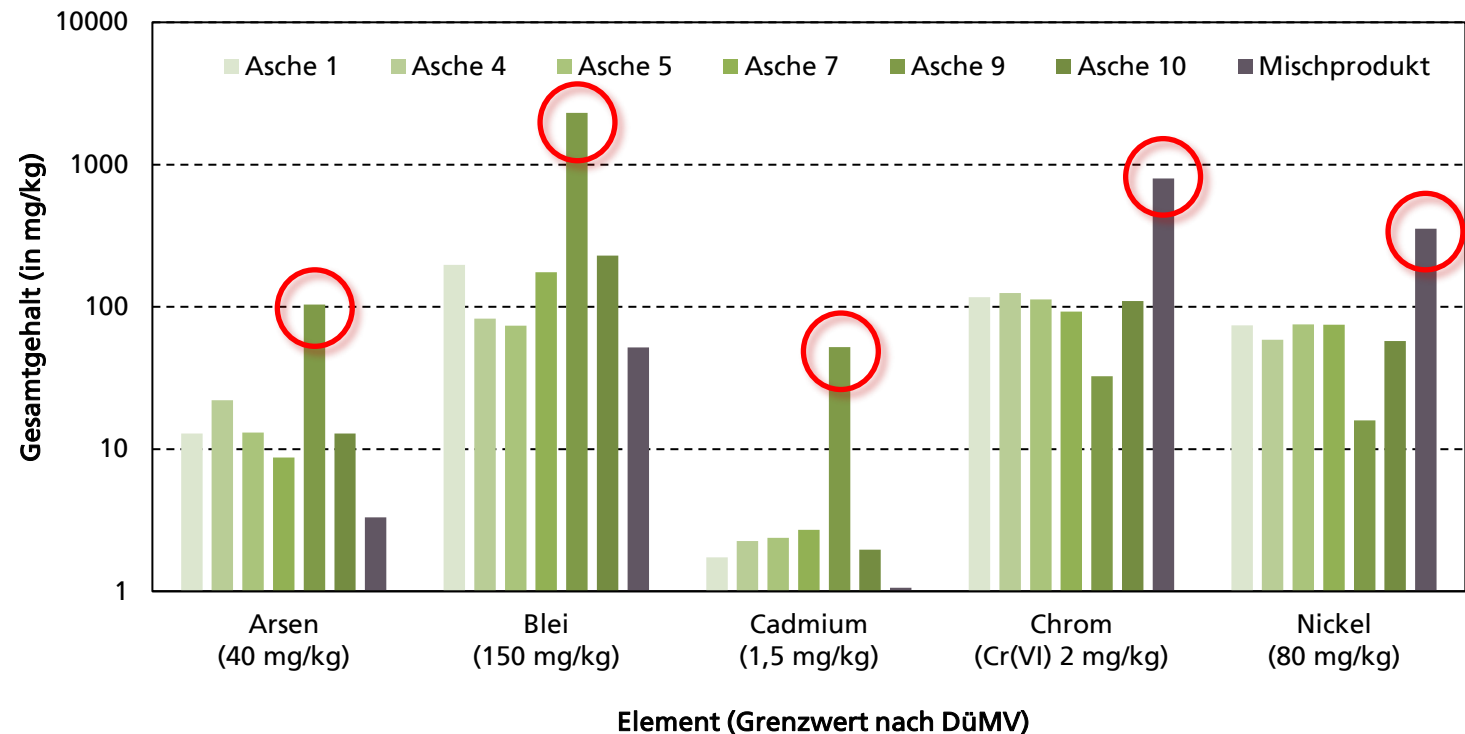
Prüfkörper (Tablettenpresslinge)
von Klärschlammaschepben



Referenzverfahren für Analyse von Klärschlammaschen
sichere und robuste Methoden zur Bestimmung aller relevanten
Elemente (Schwermetalle, Phosphor...) in den vorliegenden Proben

Gegenüberstellung der ermittelten Schwermetallgesamtgehalte in den Ascheproben und der Grenzwerte laut DüMV:

- teils massive Überschreitung gesetzlich definierter Grenzwerte
- Behandlung/Reduzierung der Belastung vor Weiterverarbeitung zwingend notwendig



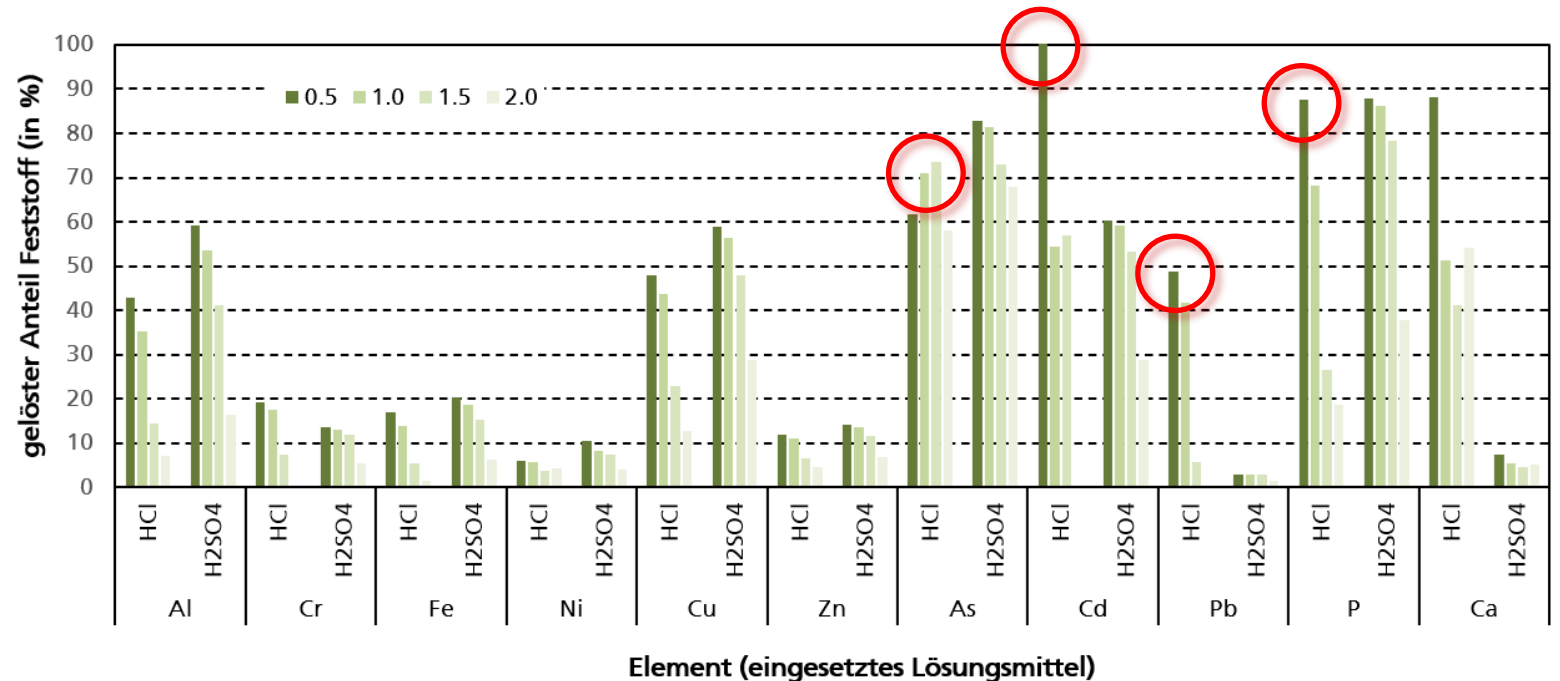
➔ **Lösungsansatz:** selektive Elution und Abtrennung der Schwermetallkomponenten aus den wässrigen Medien



Optimierung der (selektiven) Lösung/Elution von Störelementen (Schwermetalle) und Zielelementen (Makronährstoffe) aus den Ascheproben

- Vergleich unterschiedlicher Lösemittel (Mineralsäuren)
- Variation der Prozessparameter (pH-Wert; Medientemperatur, Kontaktzeit)

optimierte Verfahrensparameter:	
Lösemittel (Verhältnis zur Probenmenge)	HCl (6:1)
pH-Wert	1,0
Medientemperatur	60 °C
Kontaktzeit/Behandlungsdauer	4 h

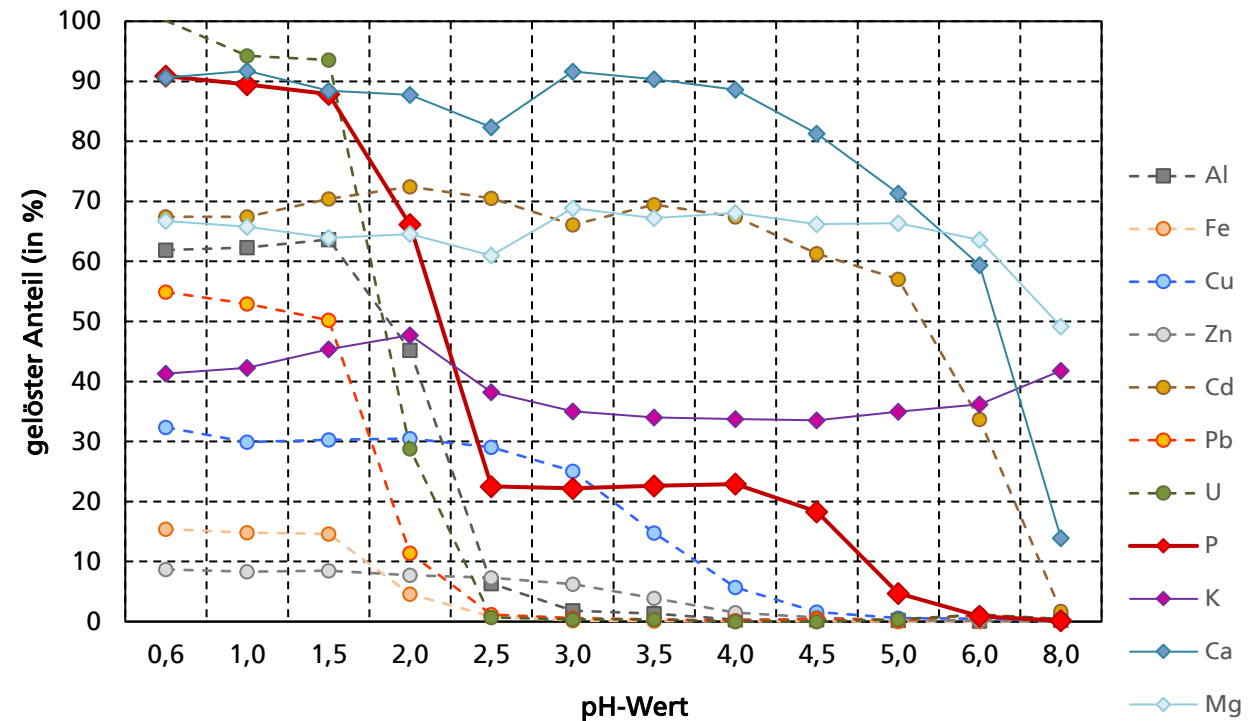


relevante Schwermetalle (As, Cd, Pb, ...) sowie Phosphor erfolgreich in saure Lösung überführt

Schwermetallabtrennung aus sauren Lösungen – Fällung

konventionelle Fällung der Metallkomponenten als Hydroxide (Anhebung des pH-Wertes durch Laugendosierung)

- keine selektive Abtrennung einzelner Schwermetalle möglich
- signifikante Verluste von Ziel-/Wertkomponenten (Makronährstoff Phosphor)

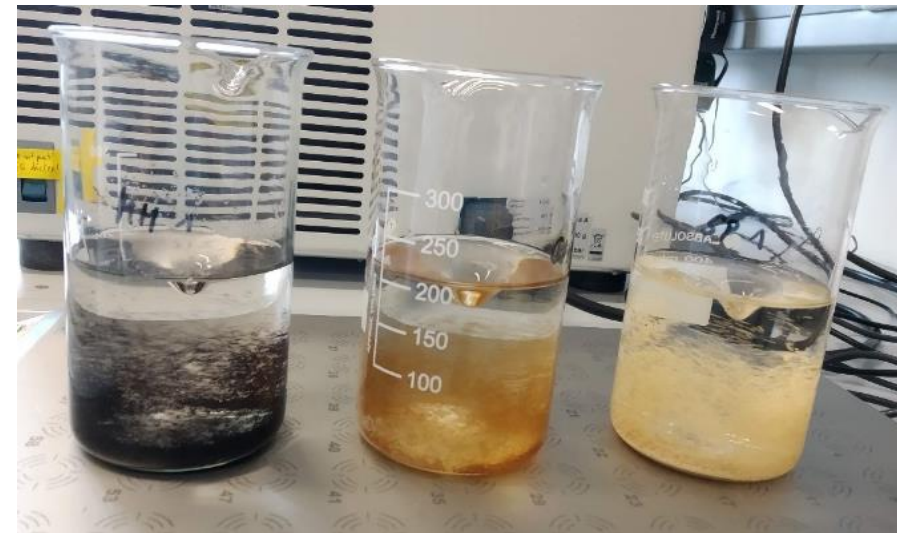
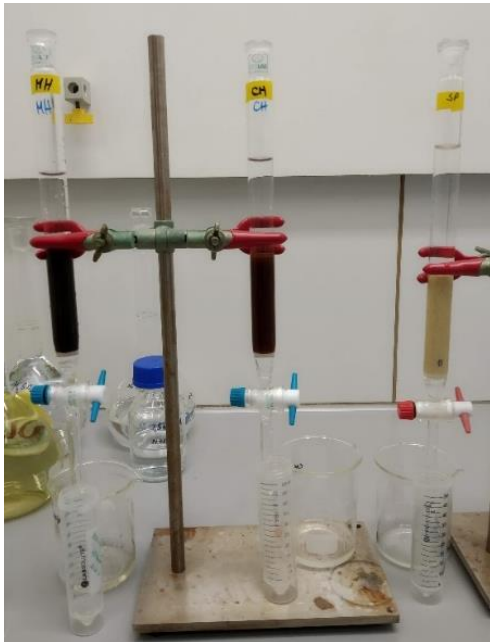


➔ Ionenaustauschverfahren als Alternative für die Aufarbeitung der Lösungen



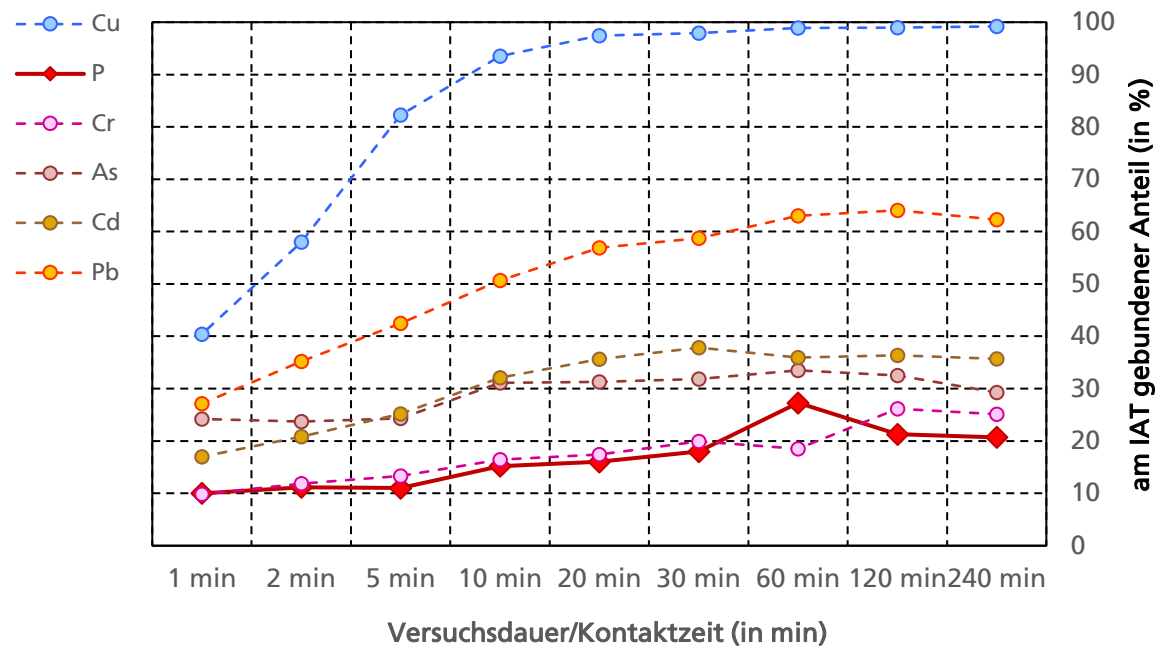
Einsatz von (Selektiv-)Ionenaustauschern (Verfahrensvergleich)

- **Festbettverfahren (konventionelle Prozessführung)**
wässrige Lösung strömt (i. d. R. im Abstrom) durch das IAT-Bett
- **Resin-in-pulp-Verfahren (alternative Prozessführung)**
Ionenaustauscher wird in intensiven Kontakt mit dem wässrigem Medium gebracht und nach definierter Kontaktzeit abgetrennt (Sedimentation, Filtration)



Schwermetallabtrennung aus sauren Lösungen – IAT (2)

- Testung verschiedener Ionenaustauschmaterialien mit unterschiedlichen Selektivitätsreihen



Adaption/Optimierung des Schwermetallabtrennprozesses; Nutzung des in der Klärschlammasche angereicherten Phosphors als Wertstoff in der Düngerproduktion

Von der Feststoffanalytik...

- valide Analysendaten sind notwendige Entscheidungsgrundlage für
 - Konzeption von Prozessabläufen für die zielgerichtete Behandlung organischer Inputstoffströme
 - produkteigenschaftsorientierte Weiterverarbeitung von Zwischenprodukten
 - Deklaration vermarktungsfähiger Endprodukte
- Entwicklung/Nutzung von Methoden der (direkten) Feststoffanalytik bietet Chancen hinsichtlich
 - Minimierung von Kosten (Investition, Betrieb) und Zeitaufwand
 - Reduktion von Messunsicherheiten im analytischen Prozess (vorrangig bei der Bestimmung von Elementgesamtgehalten)

... zur Verfahrensentwicklung

- Kontrolle der Inputstoffströme (vorrangig kommunale Klärschlämme) für die Verarbeitung zu (phosphathaltigen) Düngervorprodukten zeigt Schwankungsbreiten auf
 - hinsichtlich der initialen Gehalte des Wertelementes Phosphor
 - der Gehalte problematischer Begleitkomponenten (insbesondere As, Pb, Cd, Ni)
- Abtrennung von Schwermetallverunreinigungen aus generierten Zwischenprodukten (Klärschlammaschen) ist zwingende Voraussetzung für die Verarbeitung zum vermarktungsfähigen Endprodukt (Einhaltung gesetzlicher Anforderungen)
- erfolgreiche Etablierung eines Verfahrensweges zur gezielten Schwermetallabreicherung aus Klärschlammaschen
 - Elution von Phosphor und Begleitelementen in stark sauren Lösungen
 - Abtrennung von Metallen aus den Lösungen mittels Selektivionenaustauschern

Materialforschungs- und -prüfanstalt
an der Bauhaus-Universität Weimar

Dr. Frank Hauser
Arbeitsgruppenleiter – Chemie und Umwelt
Werkstoff-, Verfahrens- und Bauteilentwicklung

Telefon: +49 3643/564-357
E-Mail: frank.hauser@mfa.de

Fraunhofer-Institut für Keramische
Technologien und Systeme IKTS

Anja Gerbeth
Gruppenleiterin Systemtechnik Wasser und Abwasser

Telefon: +49 351/2553-7350
E-Mail: anja.gerbeth@ikts.fraunhofer.de

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!

(Fragen und Anregungen sind gerne willkommen...)