

Die RFA als Allheilmittel ? Eine aussagesichere Bestimmung von Elementgehalten in heterogenen Abfallgemischen?

Dipl.-Ing. Stefan Rutsch, UBeRU Umweltberatung Rutsch, 06179 Teutschenthal
Dipl.-Ing. Ralf Ketelhut, Stoffstromdesign Sortierkontor, 24539 Neumünster

1 Einführung

Die Firma **UBeRU – Umweltberatung Rutsch**, Teutschenthal aus Sachsen-Anhalt ist im Oktober 2008 seit 10 Jahren als staatlich anerkanntes Beratungs- und Ingenieurbüro in dem Bereich Abfallüberwachung, Qualitätssicherung, Probenahme und Nachweisführung von Abfallströmen nach § 52 KrW-/AbfG und seit 2 Jahren als Anwender und Dienstleister im Bereich Forschung und Entwicklung neuer Mess-Applikationen im Bereich der mobilen Analysentechnik tätig. Als Diplom-Ingenieur für Umwelt-Biotechnologie und als staatlich anerkannter Techniker im Bereich Umwelt-Verfahrenstechnik verfügen wir aufgrund des beruflichen Werteganges seit 1996 die erforderliche Fach- und Sachkunde in dem Bereich der Abfallwirtschaft als Abfall- und Immissionsschutzbeauftragter.

Aus den zahlreichen Vorträgen zum I. EBS-Workshop 2008 stand am Ende die Frage: „Die RFA als Allheilmittel?“ im Raum. Wir haben das Jahr intensiv mit zahlreichen neuen Geschäftspartnern, der Teilnahme an EBS Ringversuchen, der Weiterentwicklung der mobilen RFA-Technik und Anwendung neuer Auswertmethoden genutzt. So entstand auch die Zusammenarbeit mit der Firma **Stoffstromdesign Ralf Ketelhut** aus Neumünster. Die zusammen erhaltenen Ergebnisse der sortieranalytischen Auswertung werden hier dargestellt.

Vor dem Hintergrund des Handels von Emissionsrechten wie auch in bezug auf die Prüfung der Erfüllung von Spezifikationen ist die Bestimmung von Gehalten chemischer Elemente in **heterogenen Abfallgemischen** ebenso bedeutungsvoll wie schwierig. Die sortieranalytisch unterstützte Bestimmung des Chlorgehaltes von Abfällen hat dabei gegenüber der rein chemisch-analytischen Bestimmung deutliche Vorteile, da für jede einzelne Untersuchung Aussagesicherheit und Vertrauensbereich angegeben werden können. In Verbindung mit der Weiterentwicklung tragbarer RFA-Schnellanalysatoren ergibt sich nun die Möglichkeit, mit einer Kombination aus **Sortieranalyse** und **RFA-Vorort-Analytik** für 30 chemische Elemente Massengehalte und Vertrauensbereiche zu ermitteln. Die fehlerträchtigen Problembereiche der Probenaufbereitung und Probeneinengung zur chemischen Analyse werden bei dieser Vorgehensweise vollständig vermieden.

Ist dies die Zukunft der chemischen Analytik im Abfallbereich?



Nach BBodSchV ist für das Analysenergebnis die Messunsicherheit anzugeben. Dies bedeutet, dass in einem Analysenbericht neben jedem Laborverfahren oder Analysenwert angegeben sein müsste, wie groß die verfahrensspezifische Abweichung des Wertes ist. Denn wie wir alle (hoffentlich) wissen, ist jedes Messergebnis mit einem solchen "Fehler" oder einer "Unsicherheit" behaftet. Nun gibt es zwei Probleme hierbei:

1. In der Praxis wird weder im Analysenbericht noch in den erstellten Gutachten diese Messunsicherheit explizit angegeben. Dies widerspricht nicht nur den Vorgaben der BBodSchV, sondern auch den Anforderungen an ein Sachverständigengutachten. Dabei sind die mit der Analytik beauftragten Laboratorien in der Lage, die Messunsicherheit für jedes der benutzten Verfahren anzugeben.

2. Diese Messunsicherheit ist größer als üblicherweise erwartet /Prof. Dr. Terytze – Umweltbundesamt/. So lag in Ringversuchen die allgemeine Messunsicherheit bei Schwermetallmessungen im Königswasseraufschluss bei 15-25%. Bei Schwermetallen im S4-Eluat lag die Messunsicherheit für Blei bei unglaublichen 120%!!! Cadmium mit einer Messunsicherheit von 50% im S4-Eluat schneidet hier sogar noch gut ab.

Dabei stellt sich die Frage, wie repräsentativ eine Einzelmessung an einer kleinen Probenmenge für das gesamte EBS-Haufwerk oder die Lieferung ist? Die Aussagekraft wird nicht nur von der Analyse, sondern vor allem von der Probenahme und -Teilung am inhomogenen EBS-Haufwerk bestimmt.

Für die Nutzer dieser Analysenergebnisse, sei es im Ingenieurbüro, bei den Verwerter oder in der Behörde, ergeben sich hieraus natürlich erhebliche Probleme. Tendenziell liegt die Anzahl der Proben und Analysen aus finanziellen und zeitlichen Gründen bei klassischer Analytik am unteren Rand des Vertretbaren. Kritisch wird dies natürlich, wenn wir uns nicht mehr 100%-ig auf die Ergebnisse verlassen können.

Mit der RFA sind wir nun erstmals in der Lage innerhalb von wenigen Minuten viele Messwerte zu generieren und sie statistisch auszuwerten.

Wer dieses Problem erkennen wollte, konnte es schon vor 10 Jahren sehen. Dies war auch einer der Gründe, der die US-EPA veranlasst hat, ihr ganzes Untersuchungskonzept für kontaminierte Flächen über den Haufen zu werfen und das TRIAD-Konzept seit vielen Jahren zu praktizieren. Und dieses Konzept beruht unter anderem darauf, die Restrisiken dadurch zu minimieren, dass mittels moderner Vor-Ort-Analysetechniken kontaminierte Flächen viel detaillierter untersucht werden. Die dadurch erzeugten Datensätze sind qualitativ weitaus besser und auch rechtssicherer, als die bei uns noch typischen Untersuchungen mit wenigen Daten und den o.g. Messunsicherheiten.

Auch bei uns ist die Zeit reif über neue Strategien nachzudenken. Wir möchten Sie dabei mit unserer mobilen RFA-Technik im Rahmen von Dienstleistungsmessungen und anschließend anhand von statistischer- und visueller – 2D/3D Auswertung un-

terstützen. Wir nutzen neben der Vorort-Analytik hierbei neue Ansätze wie der Massegehaltsbetrachtung /Ketelhut/ und einer Visualisierung der erzeugten Ergebnisse mit innovativer Software Envistigator = Envisoft- Environmental- Investigator /www.envisoft.eu/. Denn heutzutage gibt es nicht nur viele verlässliche Methoden der Vor-Ort-Analytik, sondern auch hinsichtlich Datenverarbeitung ganz andere Möglichkeiten als vor 5 oder 10 Jahren.

2 RFA- Analytik in der Anwendung

Die Röntgenfluoreszenz (RFA) ist eine Methode zur schnellen und zerstörungsfreien **Element-Analyse** an Materialien jeglicher Art. Eine Röntgenröhre regt die Atome der Probe zu charakteristischer Röntgen-Fluoreszenz-Strahlung an. Das Röntgen-Spektrum der Probe wird in einem Spektrometer analysiert und die Element-Konzentration berechnet. Die RFA ist eine etablierte Methode bei der Qualitätskontrolle in der Metallurgie und der Zementherstellung usw. In der Abfallwirtschaft ist die RFA durch **DIN EN 15309** geregelt. Durch geringen Aufwand bei der Probenvorbereitung und kurze Messzeiten (Sekunden bis Minuten) eignet sie sich sowohl für eine hohe Anzahl von Einzelmessungen, als auch für eine sehr schnelle Aussage. Von besonderem Interesse ist es, beide Vorteile zu kombinieren.

Für diese Dienstleistung verfüge ich über die notwendige **Fach- und Sachkunde nach Röntgenverordnung R 2** und bin selbst Strahlenschutz-Verantwortlicher und –Beauftragter für den Umgang mit mobilen RFA – Geräten und erfülle hiermit die gesetzliche Voraussetzung mit dem Umgang der HH-XRF Geräte.

Im Rahmen des KrW-/AbfG und dem Vorrang einer Verwertung der Abfalleigenschaften werden Abfallgemische und reine Produktionsabfälle zunehmend in Produktionsprozesse zurückgeführt oder in Kraftwerken als Energieträger thermisch verwertet. Hierbei geht es um schnelle kontinuierliche Verfahren mit einem hohen Zustrom an Abfallmenge von zum Teil 2000 Tonnen pro Tag und mehr. Eine Qualitätsüberwachung über klassische Chemie versagt schnell, da hier nur „Vergangenheitsanalytik“ betrieben wird. Ein Eingreifen in den Prozess oder ein Aushalten von schadstoffrelevanten **Frachträgern** oder gesamten Fehlchargen bei Abfallanlieferung bis zu ca. 25 Tonnen pro LKW war in der Vergangenheit ohne zuverlässige schnelle Analysen nicht möglich.

Die größten Fehler werden bereits bei der Probenahme bis zu einem Faktor von 1000 vom statistisch abgesicherten Wert in Kauf genommen. Bereits bei der Proben- teilung lagen die Fehler unter Vergleichsteilnehmern noch beim Faktor 100. Seit ca. 2 Jahren sind neben den jahrelangen Einsatz von RFA Geräten im Metallbereich (Legierungserkennung) auch zunehmend Anwender im Umweltbereich der Boden und Abfallanalytik zu finden. Bei bisherigen Ringversuchen und internen Vergleichen liegen die Fehler zwischen den „klassischen“ Labormethoden und der XRF nur noch bei ca. 10%. Mit der mobilen RFA steht nun ein Werkzeug zur Verfügung, dass den Faktor Zeit und den vertretbaren Fehler bis zur Ergebnisdarstellung auf ein Minimum einengt. Lange Wartezeit der Anliefer-LKW's entfallen – Kosten für Zwischenlagerung und erneute Beladung entfallen – ein Eingreifen in den Prozess ist erstmals möglich.

Anlagensicherheit und Qualitätsüberwachung

Bei der Herstellung und Verbrennung von Ersatz-Brennstoffen (EBS) ist auf die Einhaltung der Grenzwerte für Chlor und Schwermetalle zu achten. Neben Umweltbelastungen können infolge zu hoher Chlor-Gehalte erhebliche Korrosions-Schäden an Verbrennungs-Anlagen auftreten. Die Analyse insbesondere von Chlor ist deshalb von großem wirtschaftlichem Interesse. Meist wird sie mittels Kalorimeterbombe an einer sehr kleinen Probenmenge (1 g) durchgeführt, zusammen mit der Messung des Heizwertes.

Weil diese chemische Analyse zeitaufwendig und teuer ist, werden oft nur Einzelmessungen durchgeführt, evtl. mit gelegentlicher Gegenprobe.

Für die reproduzierbare Bestimmung der Elementgehalte ist die Homogenität der Probe von Vorteil. Um diese Homogenität zu erreichen, kann das Probenmaterial in der Regel auf sehr kleine Korngrößen gebracht und anschließend mit hohem Druck als Pressling oder Schmelztablette gepresst werden, was den Vorteil Zeit stark benachteiligen würde, jedoch das Analysenergebnis mit einer höheren Wahrscheinlichkeit widerspiegelt. Oft ist eine Sicherheit von 99,999% im Abfallbereich gar nicht notwendig. Im Bereich der LAGA wird mit Zuordnungswerten und Konzentrationsschwellwerten gearbeitet, die eine gewisse Toleranz oder zum Teil auch Faktor x zulassen, und so nur ein Konzentrationsbereich bestimmt werden muss.

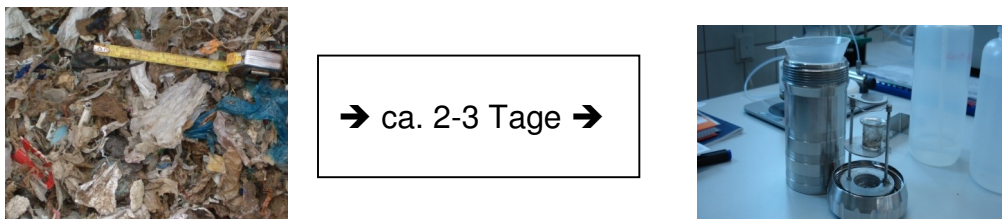


Abb. 1: Proben-Aufbereitung und chemischen Analyse mittels Kalorimeter-Bombe

Weiter ermöglicht die direkte Messung an aufbereitetem EBS-Material eine Vielzahl von Analysen und damit eine statistische Auswertung, nicht nur hinsichtlich Mittelwert und Standardabweichung, sondern auch zu Verteilung und Ausreißer-Betrachtung und Visualisierung der Messergebnisse.



Abb. 2: Zerkleinerung EBS und Analyse mittels tragbarem oder stationär betriebenen RFA-Gerät

RFA-Screening mit tragbaren Röntgenfluoreszenz-Analysatoren ermöglicht auch ohne Probenpräparation, eine direkte **Risiko-Analyse** an Input- oder aufbereitetem EBS-Material. An grobstückigem Input-Material ist eine schnelle Erkennung und Sortierung von belasteten Teilen (bzgl. PVC, Schwermetallen, Flammschutzmitteln wie Brom und Antimon) möglich. Werden diese Teile frühzeitig aus dem Stoffstrom entfernt, sinkt die unerwünschte Belastung von EBS-Material drastisch.

Weiter kann die RFA-Methode mittels Hand- oder Labor-Gerät zur schnellen Messung, an dem für die chemische Analyse vorbereiteten Material, eingesetzt werden.



Abb. 3: Einsatz tragbare RFA zur Risikobewertung an grobstückigem Frachtträgern

Die RFA-Messung ist sofort ohne Zerkleinerung der Probe mittels Schneidmühle möglich, so dass keine zusätzlichen Ausrüstungen zur Probenteilung und Zerkleinerung erforderlich sind. Innerhalb von Minuten ist ein Analysenergebnis zur sofortigen Entscheidung über Freigabe oder Sperrung der Lieferung verfügbar. Da die RFA zerstörungsfrei analysiert steht zusätzlich die gesamte Probe zur Rückstellung und zur ergänzenden chemischen Analyse zur Verfügung.

Somit lassen sich mittels RFA-Messungen vier Vorteile kombinieren:

- a) Erkennung und Sortierung von belastetem Input,
- b) statistisch gesicherter Risikobewertung (Screening) am EBS-Haufwerk,
- c) Vorab-Analyse zur sofortigen Entscheidung,
- d) Rückstellung und chemische Verifikation an der gleichen Probe.

Mit der mobilen RFA werden bereits seit mehreren Jahren ganze Haufwerke mit mehreren Einzelmessungen hinsichtlich kritischer Parameter untersucht. Die elementspezifisch gemittelte Ergebnisse werden bei großer Heterogenität des grobstückigen Abfalls, wie zum Beispiel beim Input von Gewerbeabfall-Sortieranlagen, durch Mittelwertbildung der Elementkonzentrationen einzelner Abfallbestandteile bestimmt, um Störstoffe = Frachtträger zu erkennen und vor der Zerkleinerung aus dem EBS-Aufbereitungsprozess zu entfernen.

Bei den neusten Mono-EBS-Kraftwerken werden Stückigkeiten von max. 500 mm angenommen, hier versagt die klassische Probenahme und die Einengung auf eine

versandfähige Laborprobe, da diese nach vorliegenden Richtlinien ein inhomogenes Haufwerk charakterisieren kann.

3 Ergebnisse

Die bisherige Probenahme geht nur von einer Homogenisierung der Einzelteilproben aus, vernachlässigt aber die Gewichtsverteilungen in der Probe. Die Erfahrungen zeigen, dass die Chlorfrachtträger schwerer sind als die anderen Artikel. Dies gilt auch im Verlauf der Zerkleinerungsschritte in einer EBS – Aufbereitungsanlage. Der Chlorgehalt im Feinkorn < 15 mm liegt üblicherweise < 0,5% Chlor.

Der Störstoffgehalt wird durch den Anteil der Störstoffe und der Relation der mittleren Artikelgewichte bestimmt. Beide Größen unterliegen statistischen Verteilungen /Kettelhut/.

Tab.: 1 Zusammensetzung EBS Probe - Chlorfrachtträger

	Organik	NFT	FT	Gesamt	Anteil FT	Probenumfang für 100 FT	Probenmasse [g]	Probenvolumen [Liter]
Anteil Stückzahl	34,3%	56,3%	5,1%	95,8%				
Cl positiv	34,3%	48,4%	5,1%	87,8%				
Cl > 18%			3,5%	3,5%	69,5%	2.831	3.335	17
Cl > 4%			1,3%	1,3%	26,0%	7.577	8.925	45
Cl > 0,15%	29,2%	24,5%	0,2%	53,9%	4,6%			
Cl < 0,15%	5,2%	23,9%		29,0%				

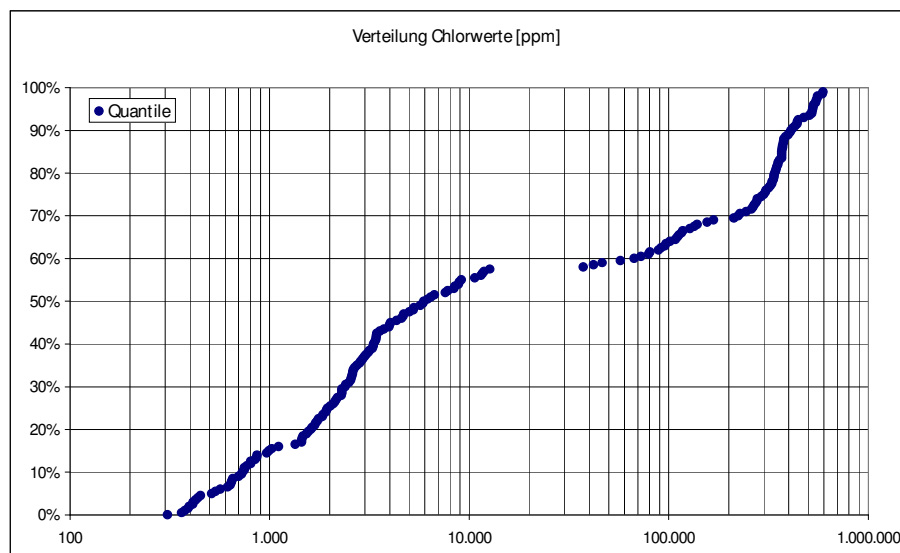


Abb. 4: Ergebnis Chlorbelastung

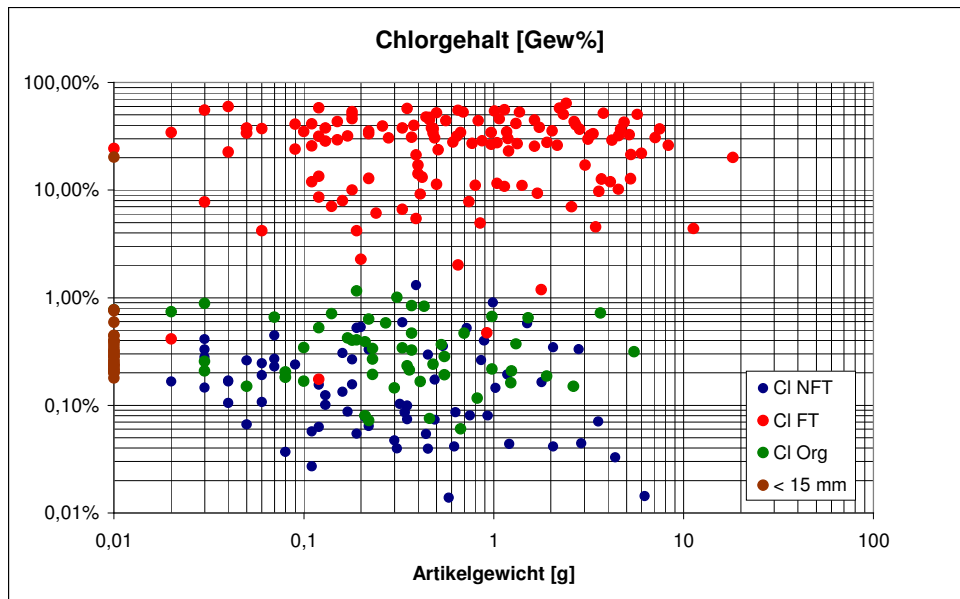


Abb. 4: Verteilung der Chlorkonzentration in Abhängigkeit der Artikelgewichte

Weitere Auswertungen liegen neben dem oben beschriebenen für Chlor auch für die Elemente: Blei, Cadmium, Chrom, Zink und Antimon vor.

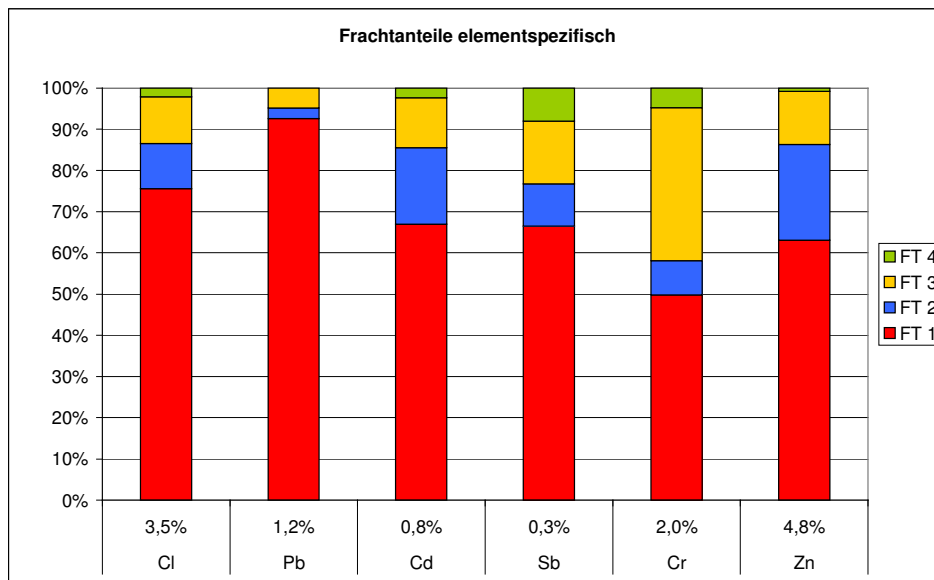


Abb. 5: Einfluss der Frachtträger je Element

Die Elemente Chlor, Blei, Cadmium, Antimon, Chrom und Zink liegen im Ersatzbrennstoff sehr heterogen verteilt vor. Für jedes Element deuten sich in den RFA-Analysen Konzentrationsfenster an, die gut mit den Erfahrungswerten über den industriellen Einsatz der Elemente korrelieren. Für die Prämisse 100 Frachtträger pro Probe ergeben sich elementspezifisch unterschiedliche Empfehlungen für die Min-

destprobenmasse oder anders formuliert: Die Aussagesicherheit eines Analysenergebnisses ist auf der Basis der Probenmasse elementspezifisch definierbar. Der Zielsetzung einer schnellen und zugleich aussagesicheren Risikobewertung Vor-Ort kann mit der mobilen RFA erfüllt werden. Eine aussagesicheres Analysenergebnis kann jedoch erst nach oben beschriebener Sortieranalyse mit Einbeziehung des mittleren Artikelgewichtes entsprochen werden. Aufgrund bereits langjähriger Erfahrung und mit Umsetzung dieser Methode liegt ein gesicherter Datenbestand an „Mittleren Artikelgewichten“ je nach Abfallherkunft / Anlage vor, so dass darauf bereits bei der Vor-Ort-Analyse zurückgegriffen werden kann.

Ein Mittelwert aus wenigen Analysen wird sehr stark von der Präsenz oder aber der Absenz hoher Frachträgergehalte beeinflusst. Die Analytik mit der mobile RFA benötigt entweder eine extrem hohe Zahl an Messpunkten oder aber die Zerkleinerung des Materials auf sehr kleine Korngrößen

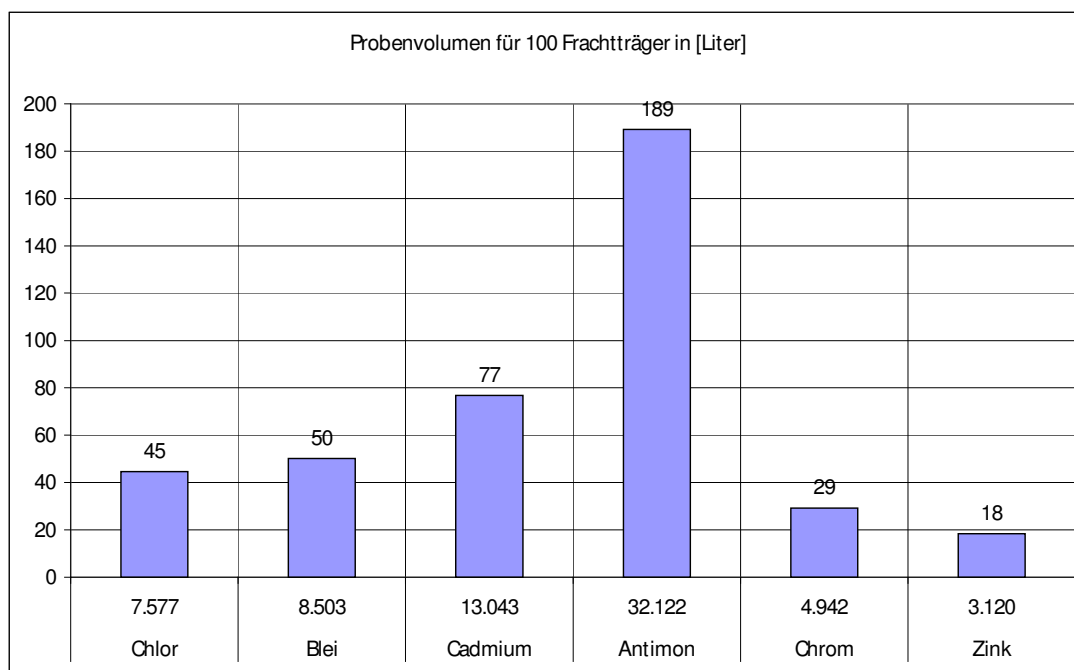


Abb. 6: Empfehlung des Probenvolumina für eine Laborprobe

4 Zusammenfassung

Aufgrund einer Vielzahl in Anwendung befindlicher RFA-Geräte weltweit und die nach und nach auch für den EU-Bereich aufgelegten Richtlinien entsteht zunehmend mehr Vertrauen in diese schnelle Vorort-Analytik. In Folge der technischen Entwicklung der letzten Jahre sind mobile Röntgenfluoreszenzanalysatoren auf den Markt gelangt, die vor Ort, in kurzer Zeit eine sichere Identifikation von Elementen und Quantifizierung der Gehalte ermöglichen. Damit sind die technischen Voraussetzungen für kurzfristige Entscheidungen über An- bzw. Abwesenheit gefähr- oder störrelevanter Elemente und eine Ableitung auf gefährliche Stoff-Verbindungen z.B. wäh-

rend der Annahmekontrolle prinzipiell gegeben. Für einen Abgleich liegen dem Anwender bereits je nach Arbeitsbereich bekannte Regelwerke, Vorschriften und Gesetze mit Richtwerten, Maßnahme-, Vorsorge- oder Grenzwerten vor.

Referenzen

- Arbeit mit HH-XRF Geräten seit Nov. 2006, vorrangig im Bereich Gewerbeabfallsortierung, Bestimmung von Chlor in Ersatzbrennstoff [Rutsch, 2008], Entwicklung einer Applikation für leichte Elemente unter Luft im Konzentrationsbereich ab 0,05% Chlor
- Forschung und Entwicklung einer XRF Applikation für die Schwefelbestimmung in Brennstoffen (Ersatzbrennstoff, Braunkohle) in Braunkohleverbrennungsanlagen und im Tagebau „Nochten“ der Firma Vattenfall 1/2008
- Erarbeitung einer Applikation zur Aschegehaltsbestimmung in Altpapier mit mobilen RFA und NIR-Geräten, für die Firma Stora Enso, Eilenburg, 8/2008
- Erarbeitung von Vorschriften/Leitfaden für die Vorortbeprobung im Altlasten-Erkundungsbereich der Stadt Köln „Untersuchungsstrategien zur Unterstützung des Flächenrecyclings Beschleunigte Revitalisierung von Brachflächen durch Einsatz von mobilen XRF Geräten zur Schwermetall-Bestimmung in Boden und Bauschutt“, 11/2007
- Thüringer Ministerium für Landwirtschaft, Naturschutz und Umwelt, Erfurt: Mitarbeit und Anpassung von Richtlinien im Land Thüringen, Novellierung der Kalihaldenrichtlinie an die BBodSchV, 2000
- Seit 2003 Dienstleister für die Deutsche Bahn AG, Mainz im Bereich Überwachung, Nachweisführung und Entsorgung von Beton-Bahnschwellen, Gleis-Altschotter
- Unabhängiger externer Überwacher der EBS – Aufbereitungsanlage der Firma Fehr Umwelt Ost GmbH, Schkopau/Halle, Dresden, Chemnitz, seit 2007

5 Schrifttum

DIN EN 15309: Charakterisierung von Abfällen und Böden – Bestimmung der elementaren Zusammensetzung durch Röntgenfluoreszenz-Analyse; Deutsche Fassung EN 15309:2007. Berlin: Beuth Verlag GmbH, August 2007

LAGA 2002: Richtlinie für das Vorgehen bei physikalischen, chemischen und biologischen Untersuchungen in Zusammenhang mit der Verwertung / Beseitigung von Abfällen. – LAGA PN 98 -Grundregeln für die Entnahme von Proben aus festen und stichfesten Abfällen sowie abgelagerten Materialien. Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (Hrsg). Berlin, Bielfeld München: Erich Schmidt Verlag

Böhme, Rutsch 2008: Waste to energy – Bremen 12/2008: Vortrag „RFA-Messungen an EBS – alter Hut oder Neuer Ansatz?“, S. 193

Ketelhut, Rutsch 2008: Probenahme und Qualitätssicherung - IQS Dresden 11/2008, Vortrag: „Bestimmung von Elementgehalten in heterogenen Abfallgemischen mittels mobiler RFA“, Vortrag 10

Rutsch 2008b: EBS Workshop - FHS Nordhausen 4/2008, Vortrag: „Ist die Probenentnahme und -aufbereitung von Brennstoffen zur Bestimmung relevanter Elemente erforderlich?“

Rutsch 2008a: EBS Workshop – TU / IAA Dresden 1/2008, Vortrag: „Einsatz der Röntgen-Fluoreszenz-Spektroskopie als Screeningmethode für Chlor und Schwermetalle in der Abfallwirtschaft am Beispiel von Ersatzbrennstoff“, Seite 147

Rutsch 2005: Trends in der Biotechnologie – TFH Berlin 4/2005, Ringvorlesung Bio-Top, Vortrag: „Neue Stoffströme bei der Umsetzung der Ablagerungsverordnung auf Grundlage der Reduzierung der Methan- und Kohlendioxidbildung aus organischem Abfall bei Rekultivierung und Deponierung“

Ketelhut 2008: Chloranalytik in heizwertreichen Abfällen - nicht mehr (als) nötig!, Teil 1 in: Müll und Abfall 1/2008, Seite 25 ff

Ketelhut 2008a: Chloranalytik in heizwertreichen Abfällen - nicht mehr (als) nötig!, Teil 2 in: Müll und Abfall 2/2008, Seite 80 ff

UBeRU Umweltberatung Rutsch

Katharina-von Bora-Str. 70
06179 Teutschenthal

Tel.: 034601/27479
Fax: 034601/27480
S.Rutsch@t-online.de
www.UBeRU.de



1998 – 2008 10 Jahre