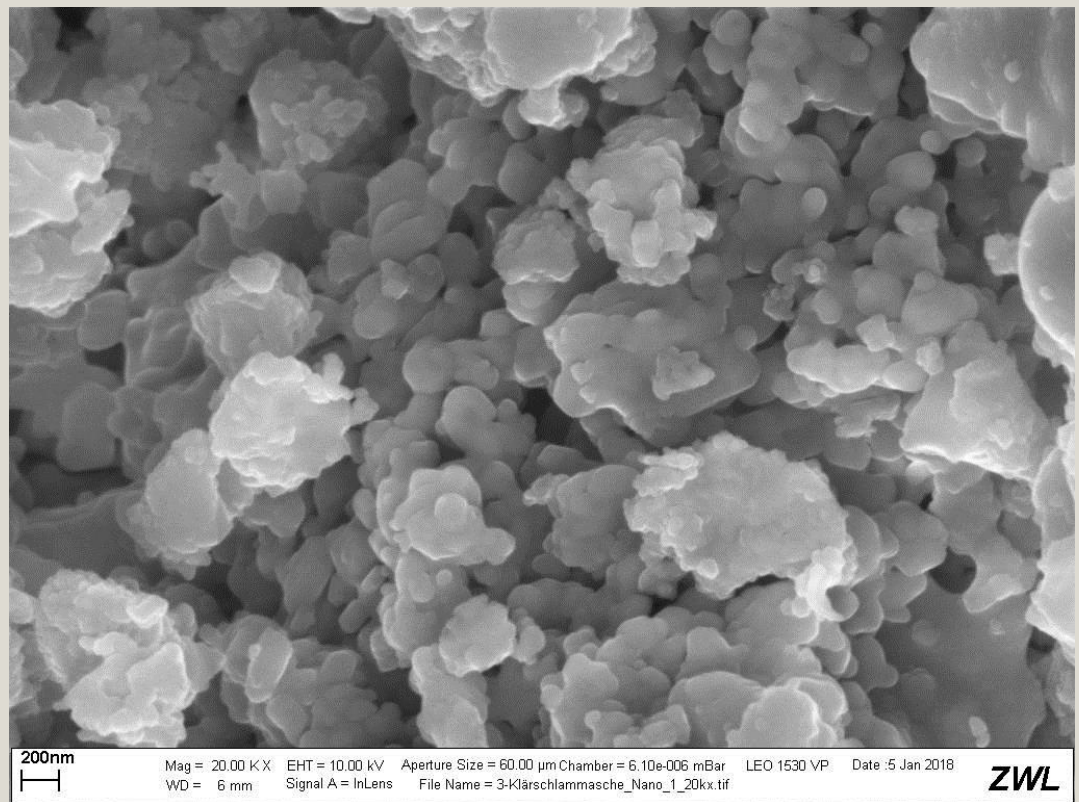


VERHALTEN NANOMATERIALHALTIGER SCHLACKEN UND ASCHEN AUS MÜLLVERBRENNUNG UND KLÄRSCHLAMMVERBRENNUNG

Jürgen Oischinger
Fraunhofer UMSICHT

VDI Wissensforum |
Konferenz Feuerung und
Kessel | 27.06.2018 |
Nürnberg

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



DATEN UND FAKTEN ZU FRAUNHOFER UMSICHT

- Leiter: Prof. Dr.-Ing. Eckhard Weidner
- Leiter Institutsteil Sulzbach-Rosenberg: Prof. Dr. Andreas Hornung
- Gründung 1990
- Gesamthaushalt 2015 39,1 Mio. €
- Mitarbeiter/innen* 489
- Spin-offs* 12
- Institutsteil
in Sulzbach-Rosenberg seit dem 1.7.2012

Standort Oberhausen



Standort Sulzbach-Rosenberg



*Stand 31.12.2015

FRAUNHOFER UMSICHT SULZBACH-ROSENBERG - UNSERE THEMEN



Centrum für Energiespeicherung



Erzeugung neuer Energieträger – Nutzung von biogenen Reststoffen / Energiespeicher



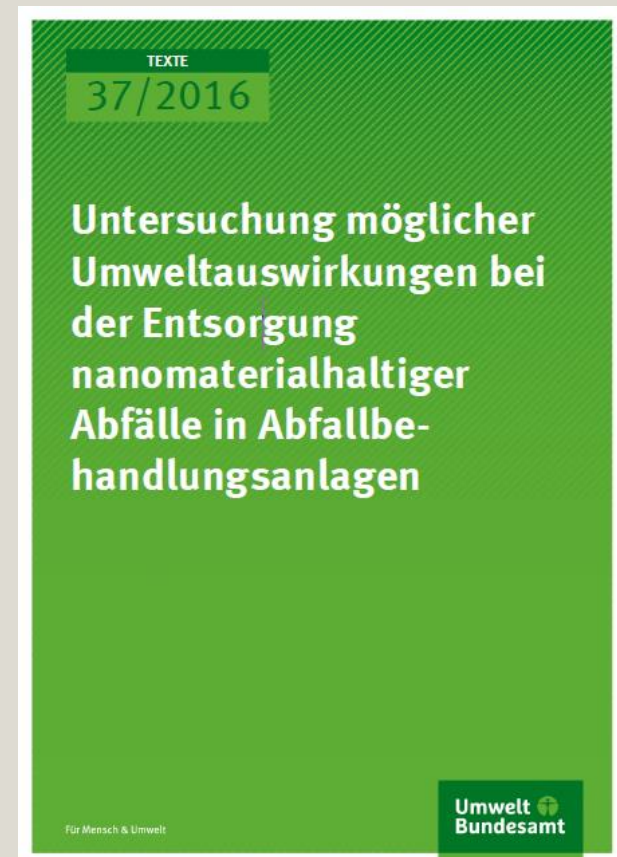
Schutz der Biodiversität – Konzepte zum Erhalt von Ökosystemdienstleistungen



Bereitstellung von Industrierohstoffen – Recycling von Verbundmaterialien

HINTERGRUND DES PROJEKTS - ERGEBNISSE AUS DEM VORANGEGANGENEN UFOPLAN-VORHABEN

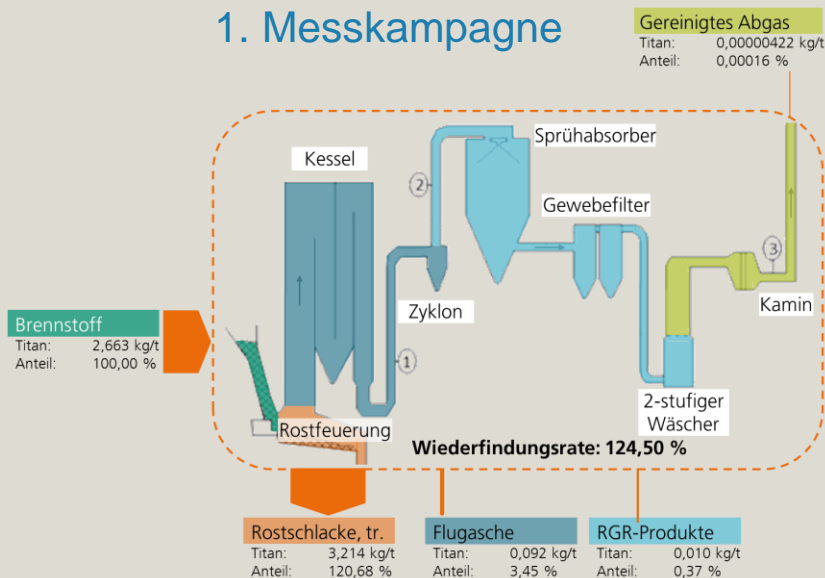
- Untersuchung der Emissionspfade von Nanopartikeln bei der Entsorgung nanomaterialhaltiger Abfälle in thermischen Abfallbehandlungsanlagen
- 2 großtechnische Anlagen:
 - GKS Schweinfurt: Müllverbrennungsanlage:
 - ZVK Steinhäule: Klärschlammverbrennungsanlage
- „Tracer“: nanoskaliges Titandioxid ($n\text{TiO}_2$)
- Referenzmessungen sowie Messungen mit Nanotitandioxidzugabe
- Beprobungen der festen Rückstände sowie im Rauchgasweg
- Analyse mittels ICP-OES und REM-EDX



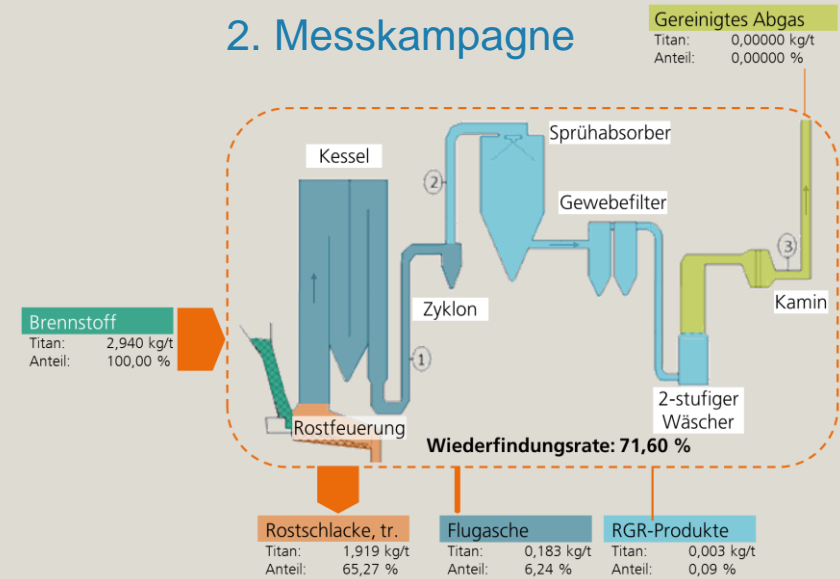
Quellen: (Börner et al., 2016; Vogel et al., 2016)

HINTERGRUND DES PROJEKTS - VERTEILUNGSPFADE DES NANOSKALIGEN TiO_2 IM GKS SCHWEINFURT

1. Messkampagne



2. Messkampagne

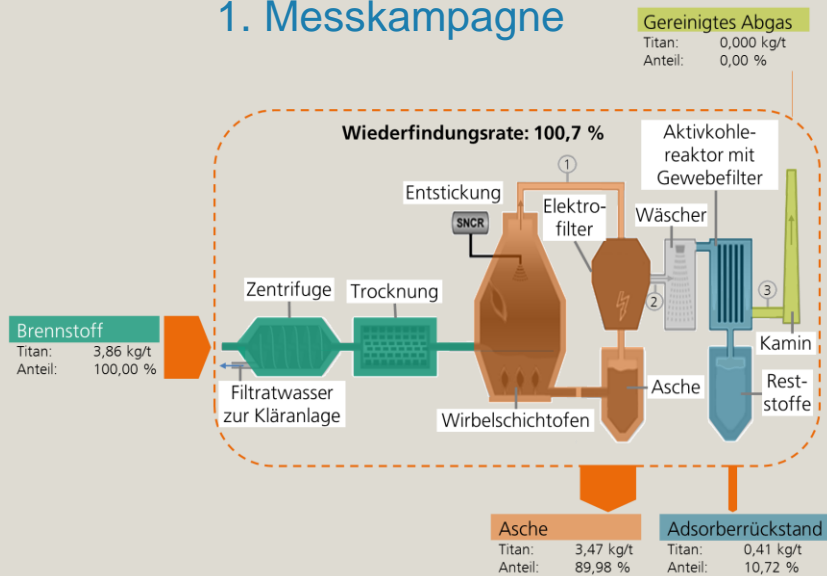


- Verbleib des Titans vor allem in den festen Verbrennungsrückständen.
- Abgasseitige Freisetzung des Titans kaum zu erwarten.

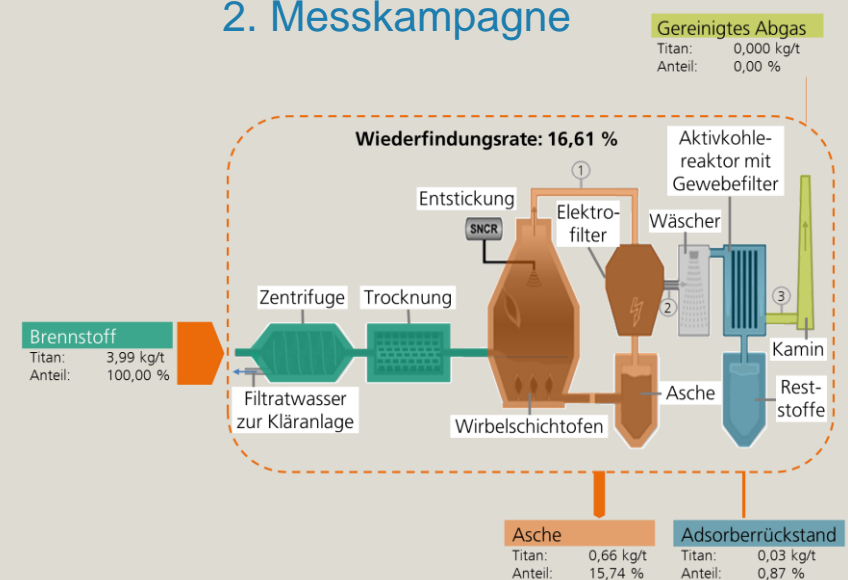
Quelle: (Vogel et al., 2016)

HINTERGRUND DES PROJEKTS - VERTEILUNGSPFADE DES NANOSKALIGEN TiO_2 IM ZVK STEINHÄULE

1. Messkampagne



2. Messkampagne



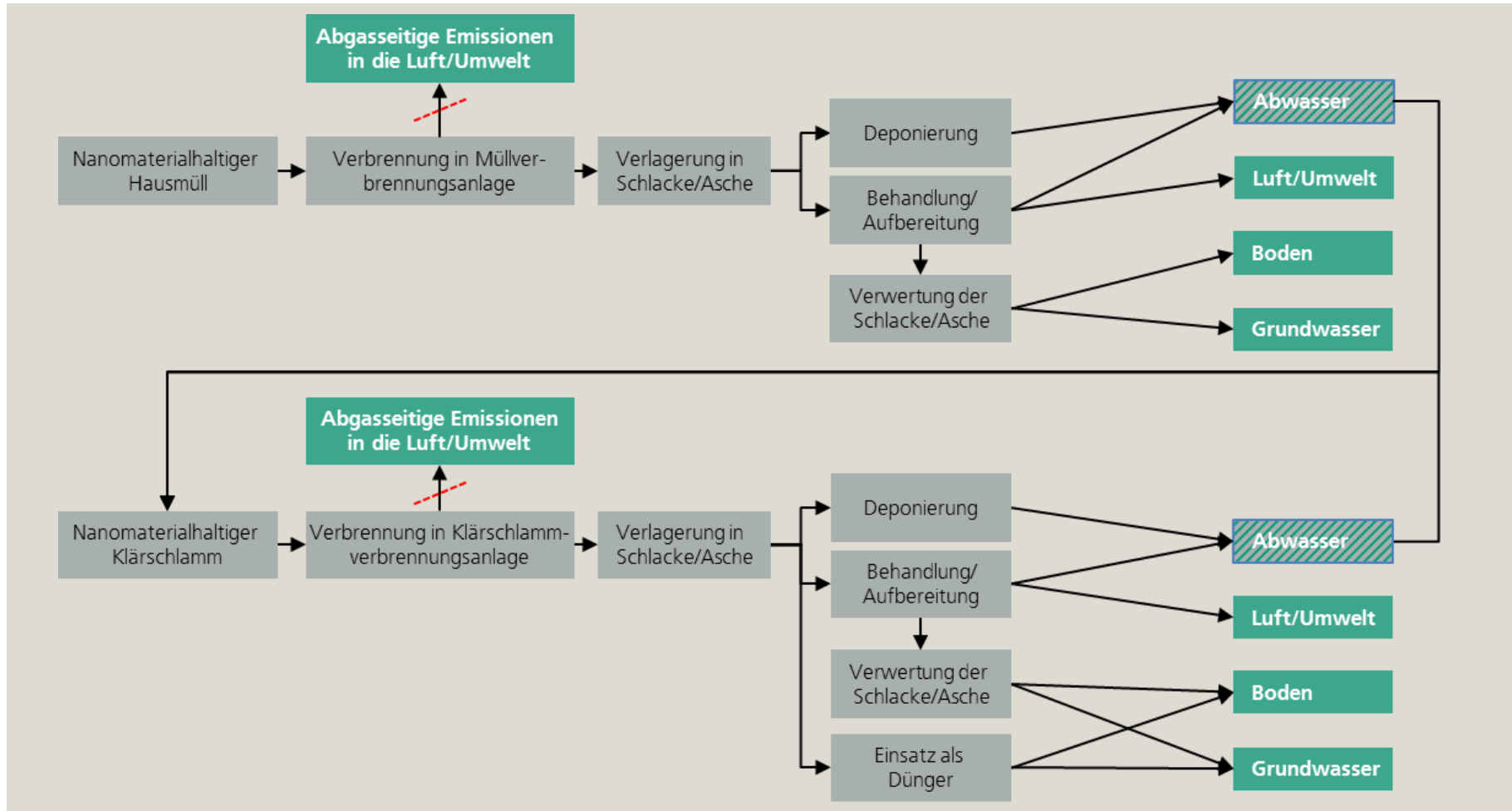
- Verbleib des Titans vor allem in den festen Verbrennungsrückständen.
- Abgasseitige Freisetzung des Titans kaum zu erwarten.

Quelle: (Vogel et al., 2016)

HINTERGRUND DES PROJEKTS - ERKENNTNISSE AUS ANDEREN FORSCHUNGSPROJEKTEN

- Walser et al. (2012): Versuche mit nanoskaligem Cerdioxid ($n\text{CeO}_2$) in einer Kehrrichtverbrennungsanlage
 - Lang et al. (2016): Versuche des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) mit nanoskaligem Cerdioxid an einer Pilotanlage für spezielle Abfälle
 - Baran & Quicker (2016): Versuche mit nanoskaligem Bariumsulfat ($n\text{BaSO}_4$) in einer Müllverbrennungsanlage im Rahmen des Verbundvorhabens „NanoEmission“
- Ähnliche Tendenz bei Verteilung der untersuchten technischen Nanomaterialien (Engineered nanomaterials – ENM) wie $n\text{CeO}_2$ und $n\text{BaSO}_4$ in den thermischen Behandlungsanlagen erkennbar.
- ABER: Ob dieses Verhalten auf andere ENM auch zutrifft ist noch nicht abschließend geklärt und bedarf weiterer Forschungsarbeiten!

EMISSIONSPFADE: NANOSKALIGES TITANDIOXID (OBERFLÄCHLICH AUFGEBRACHT) NACH DER THERMISCHEN BEHANDLUNG

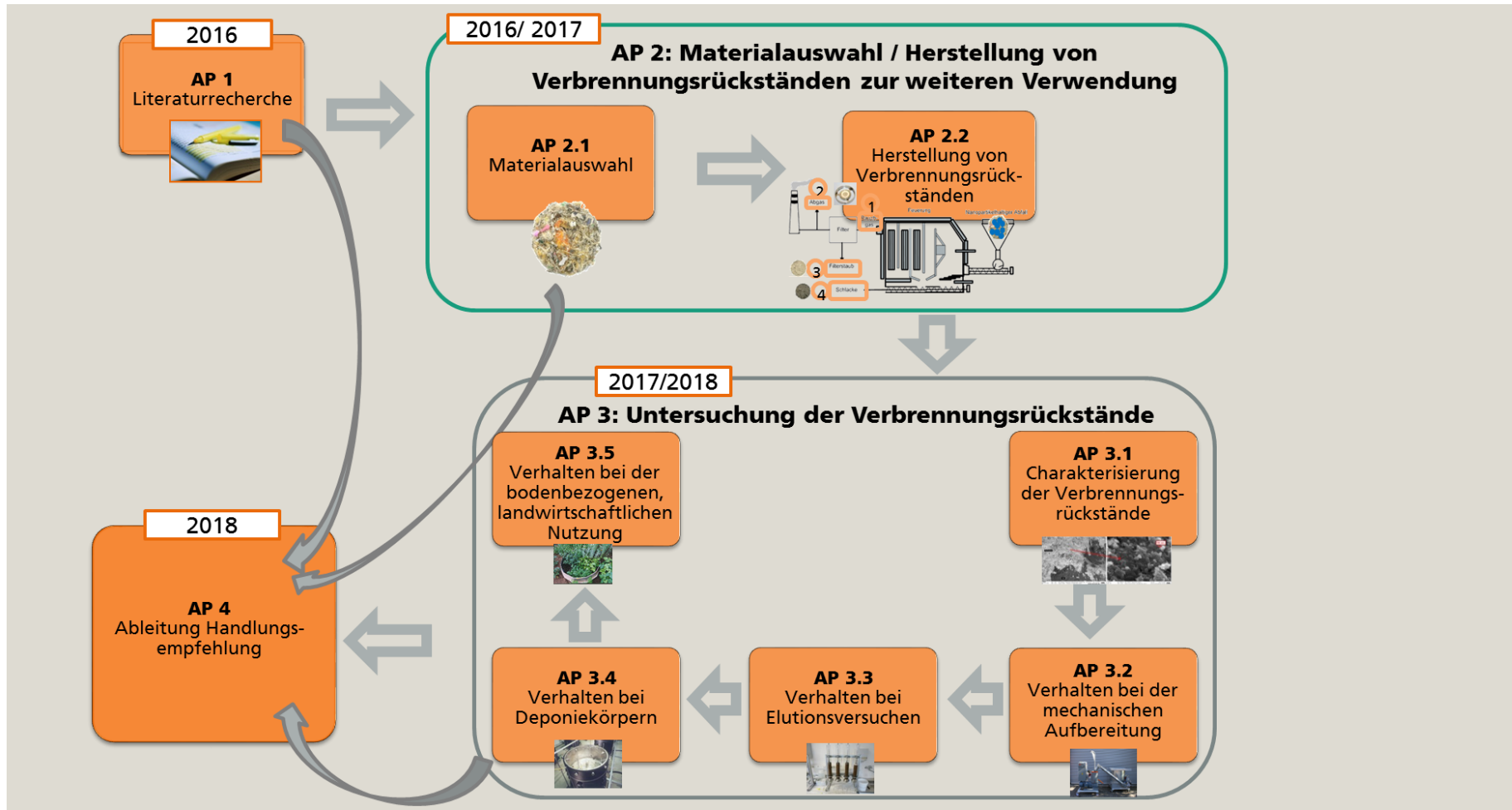


DIE BETEILIGTEN PARTNER - ECKDATEN ZUM PROJEKT

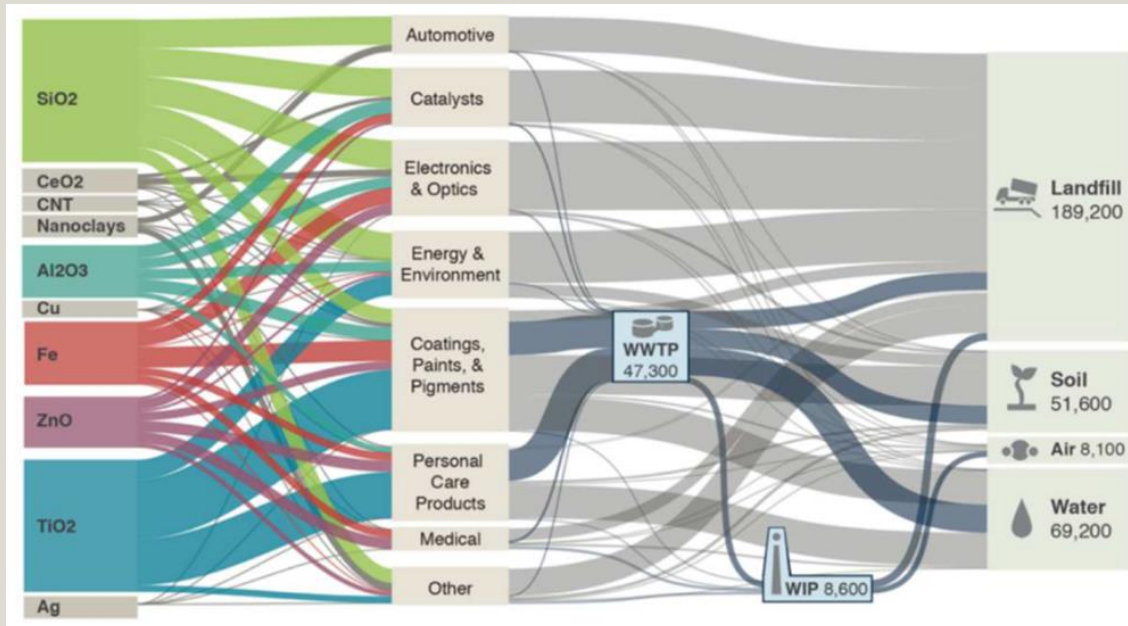


- UFOPLAN-Vorhabens: „Untersuchungen zur möglichen Freisetzung von Nanopartikeln bei der Ablagerung und bodenbezogenen Anwendung von mineralischen Abfällen“ (FKZ 3716 34 319 0)
- Projektzeitlauf: 01.09.2016 bis 28.02.2019 (30 Monate)
- Partner: Fraunhofer UMSICHT und Fraunhofer IME
- Projektpartner: Fa. Martin GmbH und Zentrale Reststoffdeponie Sauerland (ZRD) betrieben von der Gesellschaft für Abfallwirtschaft Hochsauerland mbH (GAH)

ÜBERSICHT VORGEHENSWEISE IM PROJEKT



AUSWAHL NANOMATERIAL



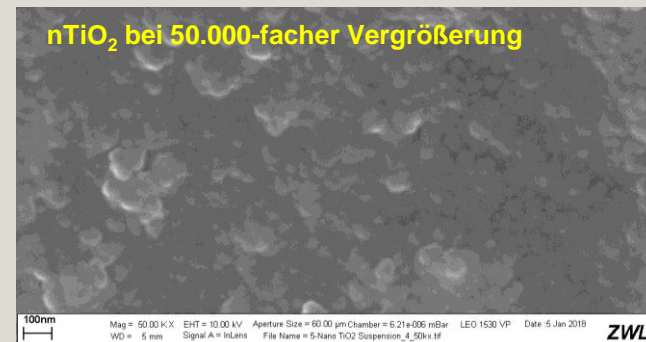
Quelle: (Keller et al., 2014)

- Größte Mengenrelevanz SiO₂ und TiO₂, aber SiO₂ als Tracer ungeeignet (hohe Hintergrundbelastung zu erwarten, ebenso Fe, ZnO, Al₂O₃)
- Nanosilber und CNT aus wirtschaftlichen Gründen keine Option
- Cerdioxid guter Tracer, aber aufgrund der höheren Mengenrelevanz: **nanoskaliges Titandioxid für Verbrennungsversuche**

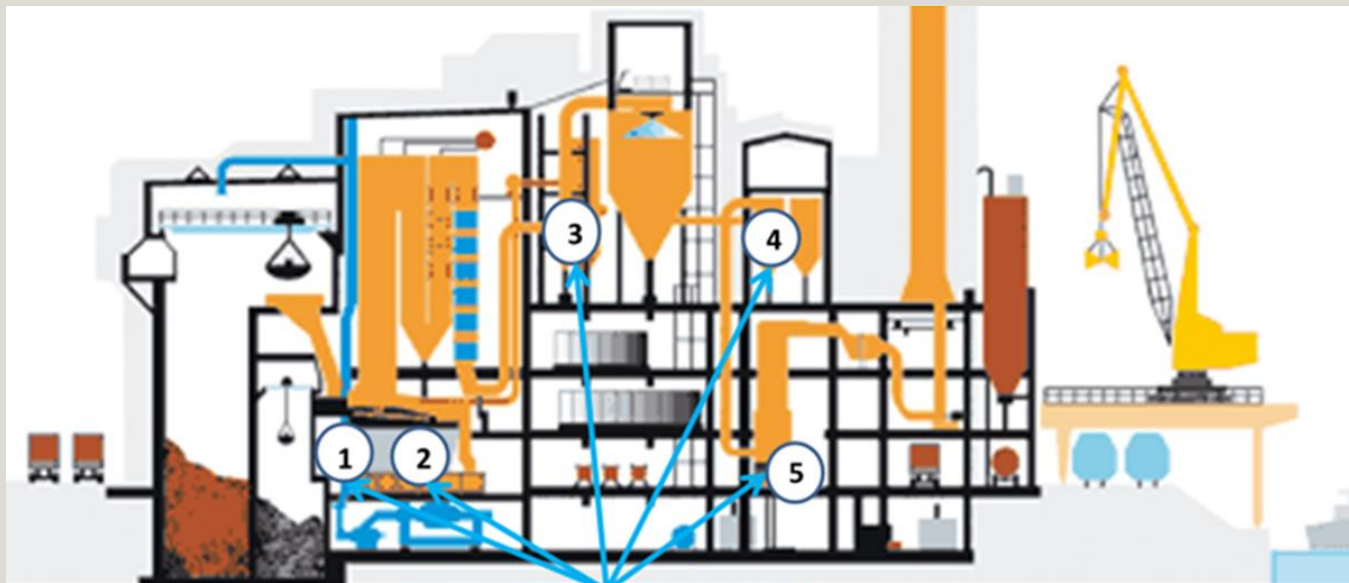
AUSWAHL NANOSKALIGES TITANDIOXID

- Einsatz des Produkts HOMBIKAT™ UV 100 WP der Fa. Huntsman / VENATOR.
- Wässrige Dispersion/Suspension auf Basis von HOMBIKAT UV 100
- Gehalt an nTiO₂ in der Suspension: ca. 42 %
- Gehalt an Polyacrylaten: ca. 6,5 %
- Kristallitgröße mittels XRD: < 10 nm
- Einsatzbereich der Suspension: Herstellung von Anstrichmitteln, Druckfarben und Kittungen, UV-Absorber, Transparentlacke

Quelle:
(VENATOR,
2017,2018)



HERSTELLUNG VON VERBRENNUNGSRÜCKSTÄNDEN - PROBENAHMESTELLEN GKS SCHWEINFURT



Rückstandsprobenahme

Nummer	Position	Probenmatrix	Anzahl Be- probungen	Nummer	Position	Probenmatrix	Anzahl Be- probungen
①	Rostschlacke	Schlacke	6 x	④	Gewebefilterasche	Staub	3 x
②	Entschlackerwasser	Wasserprobe	6 x	⑤	Waschwasser (2 stufig)	Wasserprobe	3 x
③	Zyklonstaub	Staub	3 x				

HERSTELLUNG VON VERBRENNUNGSRÜCKSTÄNDEN - PROBENAHMESTELLEN GKS SCHWEINFURT

Rostasche



Entschlackerwasser



Zyklon



Gewebefilterasche



Waschwasser (Stufe 1)



Waschwasser (Stufe 2)



HERSTELLUNG VON VERBRENNUNGSRÜCKSTÄNDEN - EINDÜSUNG $n\text{TiO}_2$ IM GKS SCHWEINFURT

$n\text{TiO}_2$ Suspension



Versuchsaufbau



Löschwassereindüsung



	Einheit	Referenz	Nano TiO_2
Mittlerer Hintergrundgehalt an Titan im Müll	[Ma.-%]	0,158	0,158
Mittlere Masse Müll/Linie	[kg/h]	6451	6926
Mittlere Zugabe nano- TiO_2 Suspension	[kg/h]	---	80
Zugabedauer	[h]	---	18
Gesamte Masse an nano- TiO_2 Suspension	[kg]	---	1440
Erreichter Titangehalt im Müll	[Ma.-%]	0,158	0,449
Erhöhung des Titangehalts durch nano TiO_2-Zugabe	[Ma.-%]	---	0,291

HERSTELLUNG VON VERBRENNUNGSRÜCKSTÄNDEN - TRANSPORT DER ROHSLACKE VOM GKS ZUR RVB KELHEIM

Schlackebunker (GKS)



Verladung der Schlacke (GKS)



Transport vom
GKS
Schweinfurt
zur RVB
Kelheim

Rohschlacke (Referenz)



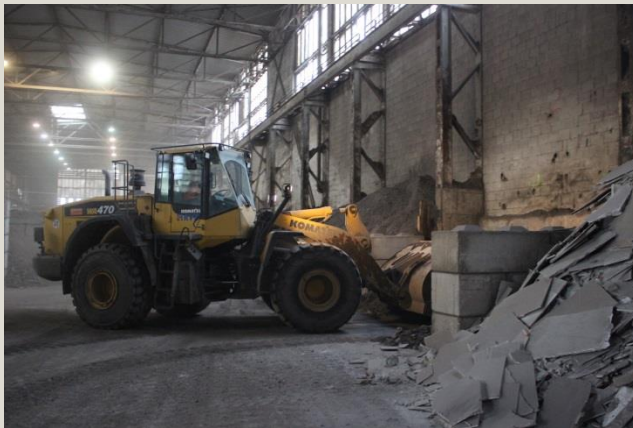
Rohschlacke ($n\text{TiO}_2$)



3 wöchige
Zwischen-
lagerung vor
Aufbereitung

HERSTELLUNG VON VERBRENNUNGSRÜCKSTÄNDEN - SCHLACKEAUFBEREITUNG IN DER RVB KELHEIM

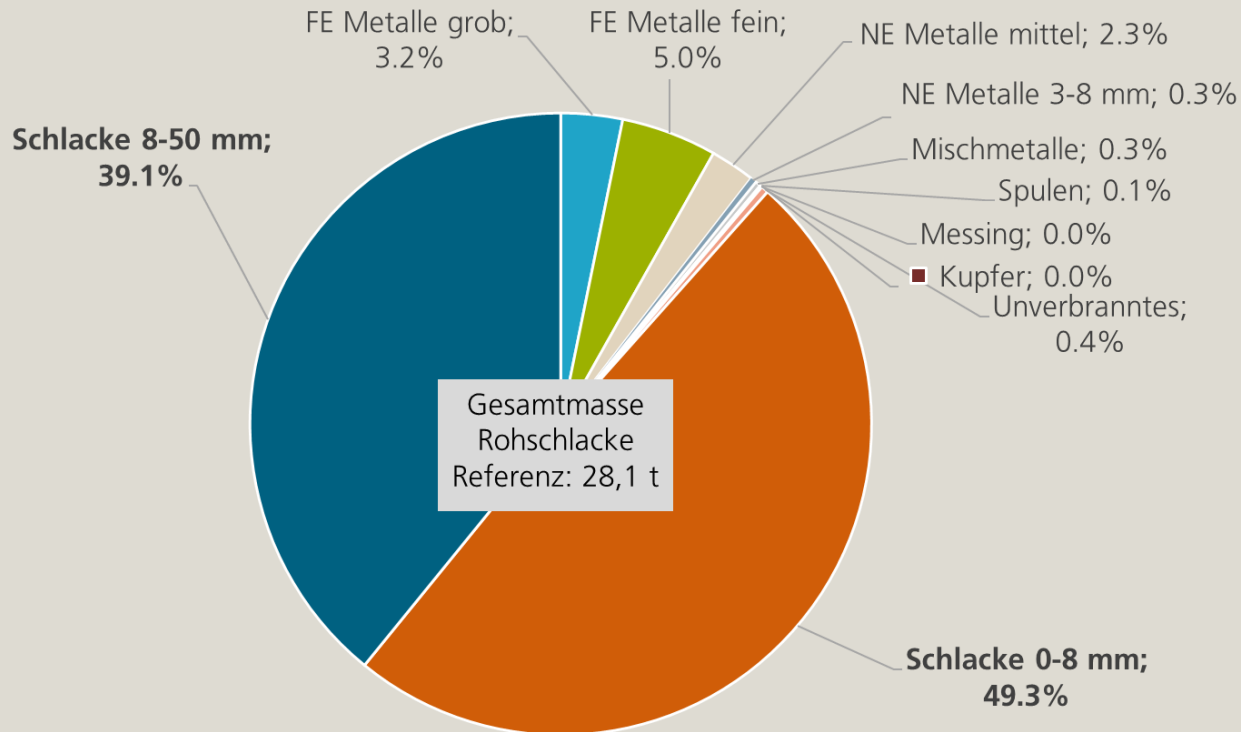
Aufgabe der Rohschlacke mittels Radlader



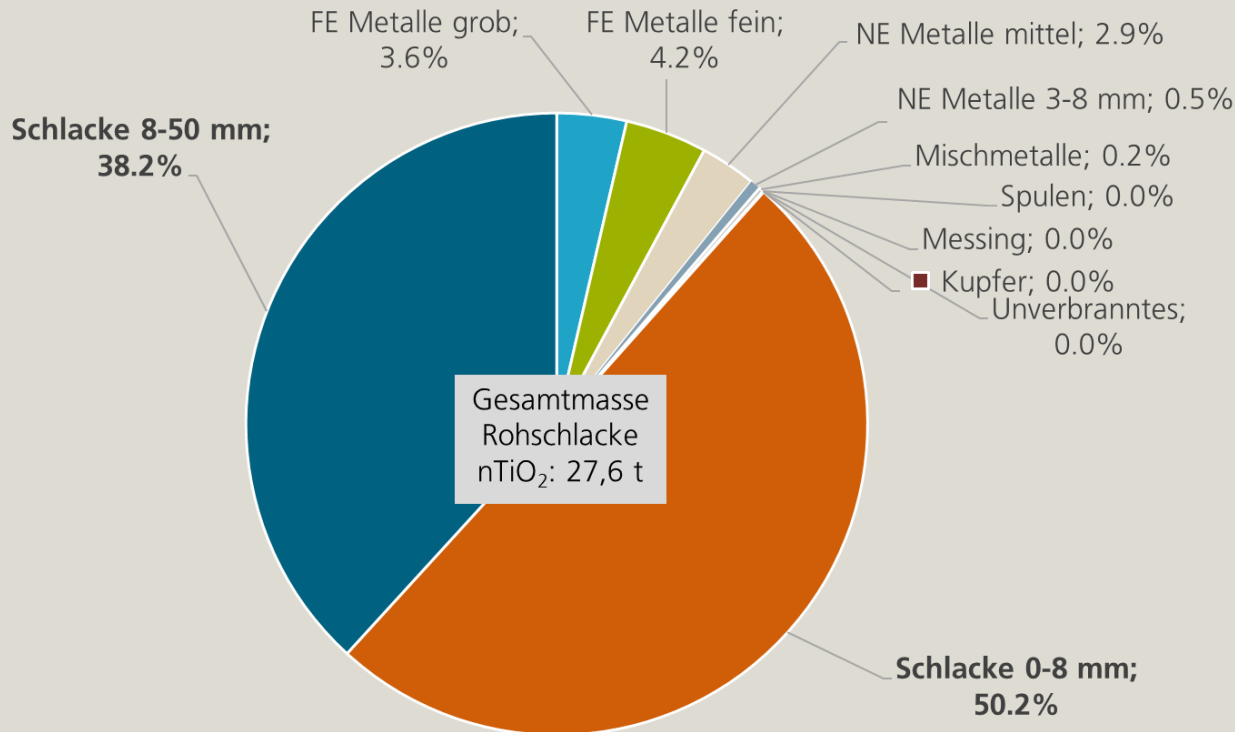
Aufbereitungsanlage der RVB Kelheim



HERSTELLUNG VON VERBRENNUNGSRÜCKSTÄNDEN - ZUSAMMENSETZUNG DER ROHSCHLACKE (REFERENZ)



HERSTELLUNG VON VERBRENNUNGSRÜCKSTÄNDEN - ZUSAMMENSETZUNG DER ROH-SCHLACKE (nTiO₂)



- FE Metalle grob
- FE Metalle fein
- NE Metalle mittel
- NE Metalle 3-8 mm
- Mischmetalle
- Spulen
- Messing
- Kupfer
- Unverbranntes
- Schlacke 0-8 mm
- Schlacke 8-50 mm

→ Ähnliche Zusammensetzung der Rohschlacken an beiden Versuchstagen

HERSTELLUNG VON VERBRENNUNGSRÜCKSTÄNDEN - AUFBEREITETE SCHLACKE

Aufbereitete Schlacke 8-50 mm



Aufbereitete Schlacke 0-8 mm



HERSTELLUNG VON VERBRENNUNGSRÜCKSTÄNDEN - LAGERUNG DER AUFBEREITETEN SCHLACKE

Zu
Beginn
der
Lager-
ung in
SuRo

Aufbereitete Schlacke Referenz



Aufbereitete Schlacke nTiO₂



Nach
ca. 1
Monat
Lager-
ung

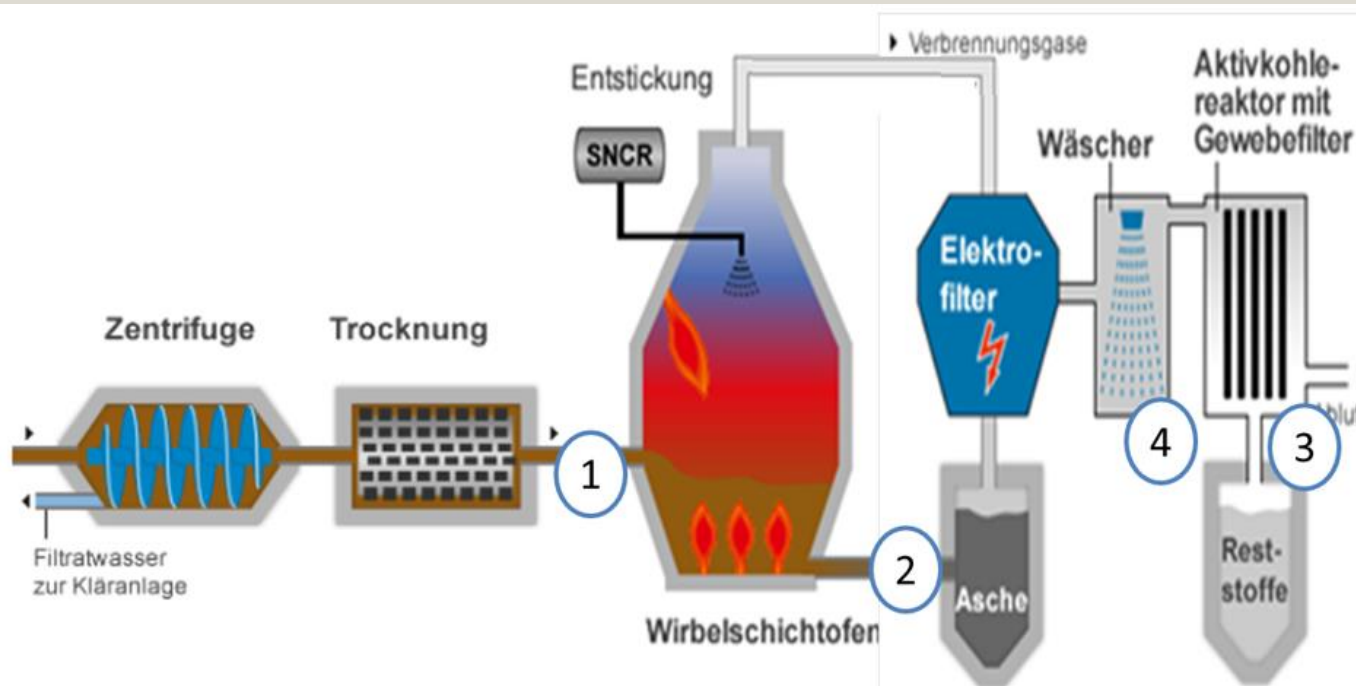
Aufbereitete Schlacke Referenz



Aufbereitete Schlacke nTiO₂



HERSTELLUNG VON VERBENNUNGSRÜCKSTÄNDEN - PROBENAHMESTELLEN ZVK NEU-ULM



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

HERSTELLUNG VON VERBRENNUNGSRÜCKSTÄNDEN - PROBENAHMESTELLEN ZVK NEU-ULM

Klärschlamm



Klärschlammmasche



Reststoffe



Waschwasser saure Stufe



Waschwasser neutrale Stufe

HERSTELLUNG VON VERBRENNUNGSRÜCKSTÄNDEN - EINDÜSUNG nTiO₂ IM ZVK NEU-ULM



Feststoffpumpe



Versuchsaufbau



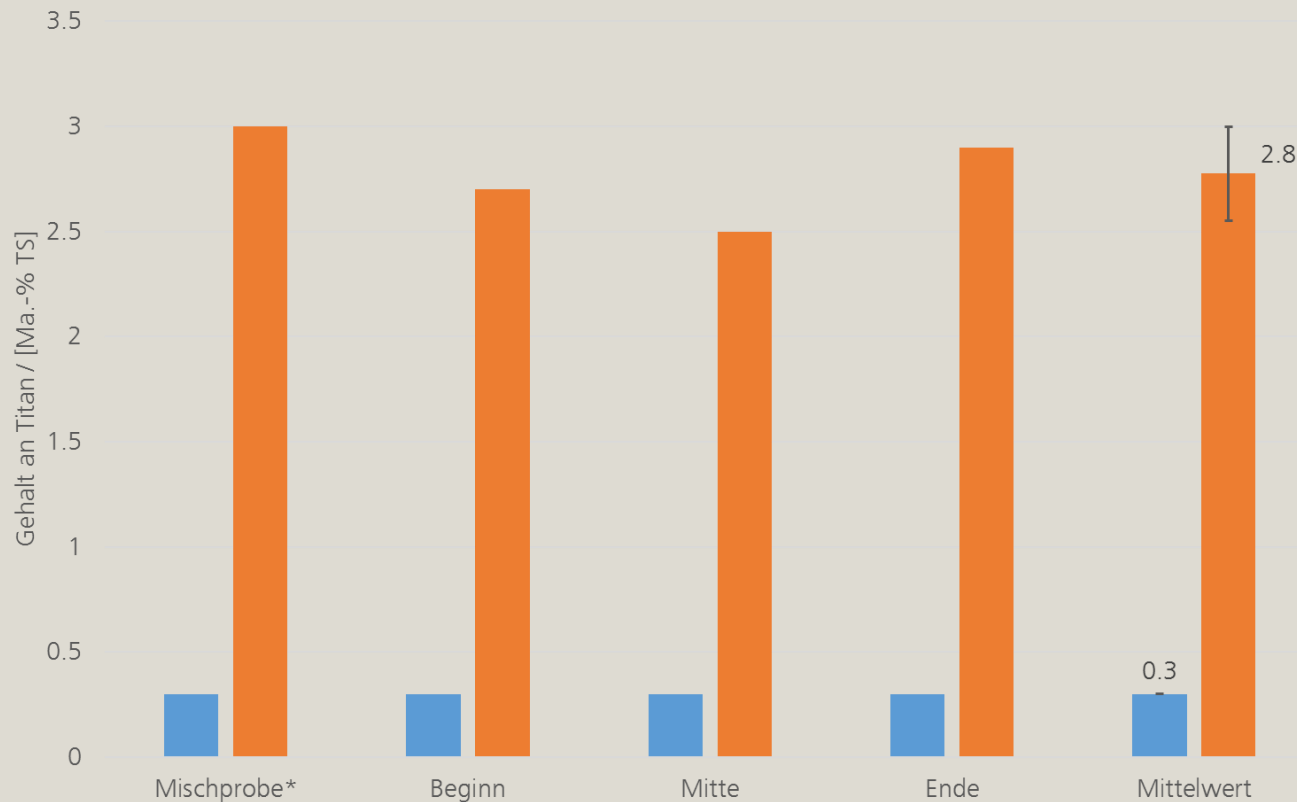
Dreizack zur Einbringung des nTiO₂

	Einheit	Referenz	Nano TiO ₂
Mittlerer Hintergrundgehalt an Titan im Klärschlamm	[Ma.-%]	< 0,1	< 0,1
Mittlere Masse Klärschlamm/Linie	[kg/h]	2171	2120
Mittlere Zugabe nano-TiO ₂ Suspension	[kg/h]	---	105
Zugabedauer	[h]	---	6
Gesamte Masse an nano-TiO ₂ Suspension	[kg]	---	630
Erreichter Titangehalt im Klärschlamm	[Ma.-%]	< 0,1	1,248
Erhöhung des Titangehalts durch nano TiO₂-Zugabe	[Ma.-%]	---	1,248

CHARAKTERISIERUNG DER VERBRENNUNGSRÜCKSTÄNDE ANALYTIK

- Beprobung der frischen und gealterten Aschen
- Bestimmung der Hauptkomponenten, Nebenbestandteil und Schadstoffe entsprechender der relevanten Verordnungen (Düngemittelverordnung und Deponieverordnung)
- Analyse aller Proben auf den Gehalt an Tracersubstanz / Titan mittels ICP-OES
- Untersuchung von Proben bei allen Versuchen mittels REM/EDX

CHARAKTERISIERUNG DER VERBRENNUNGSRÜCKSTÄNDE ANALYTIK TITAN KLÄRSCHLAMMASCHE

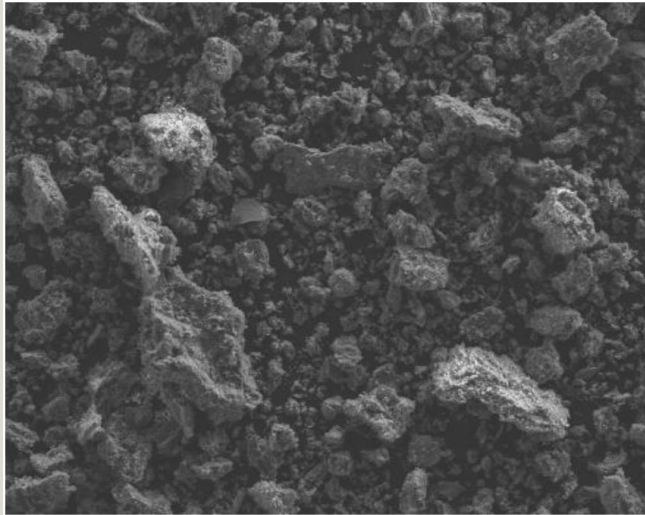


* Zusätzlich Untersuchung nach AbfKlärV/DüMV

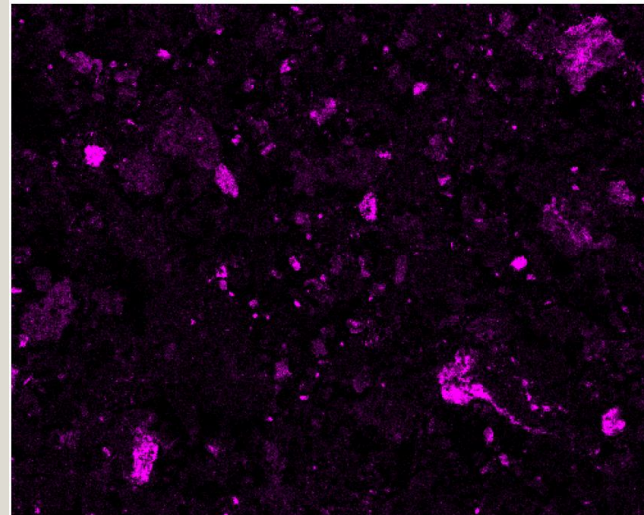
■ Referenz ■ nTiO2

→ Erhöhung des Titangehalts um ca. Faktor 10

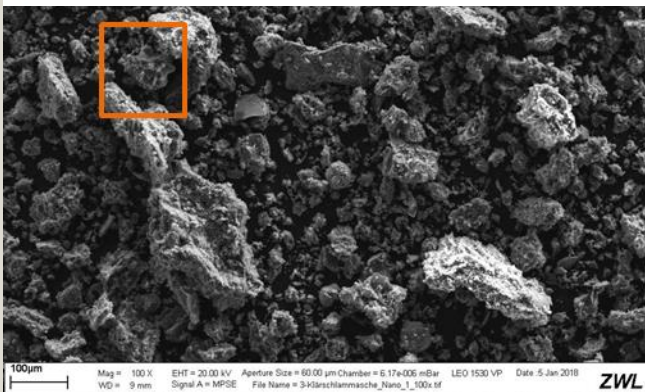
CHARAKTERISIERUNG DER VERBRENNUNGSRÜCKSTÄNDE ANALYTIK REM-EDX KLÄRSCHLAMMASCHE



SE



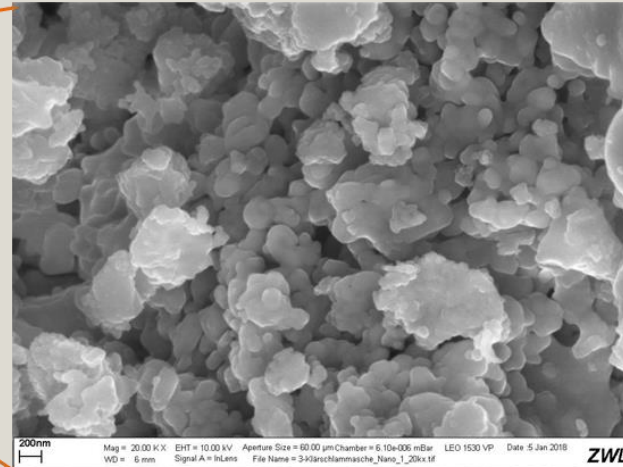
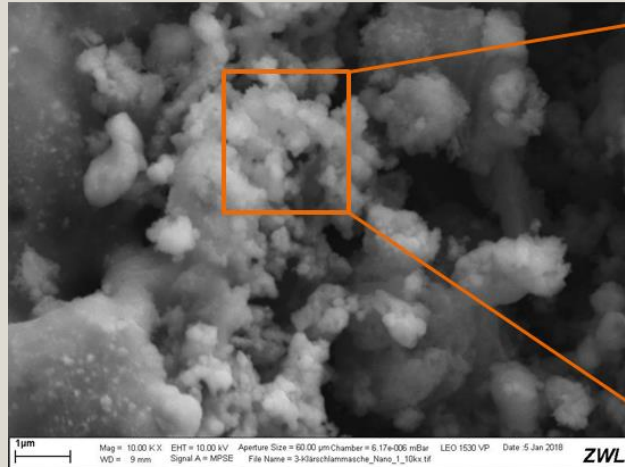
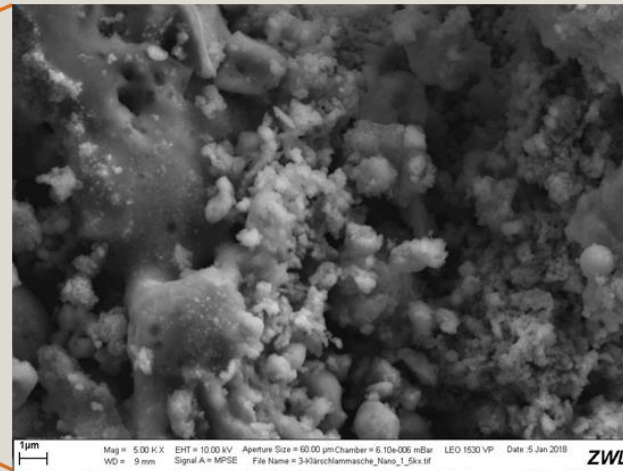
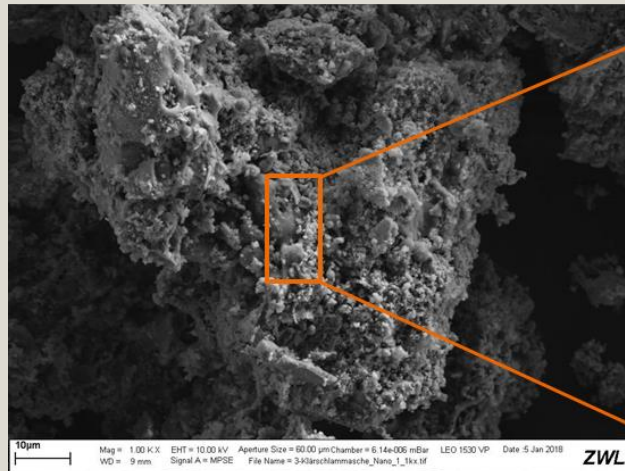
Ti



→ Identifizierung titanhaltiger Partikel mittels Mapping im REM-EDX

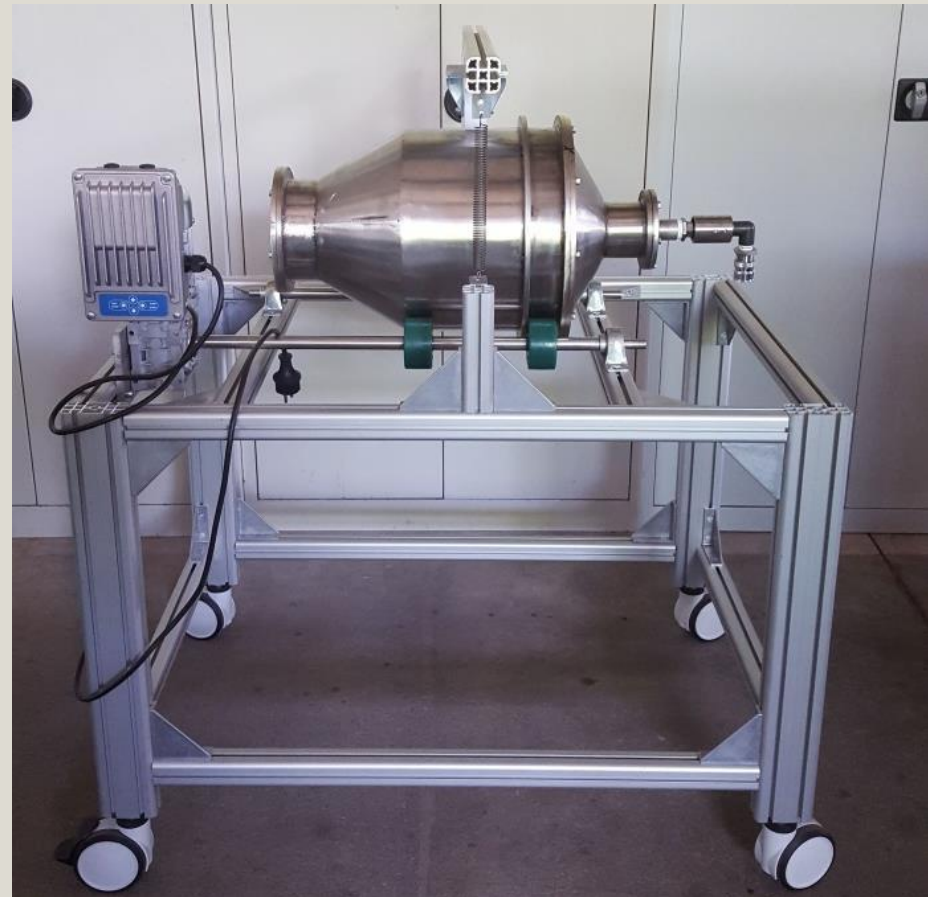
→ Feine Verteilung, zum Teil aber auch größere Agglomerate/Aggregate/Partikel sichtbar

CHARAKTERISIERUNG DER VERBRENNUNGSRÜCKSTÄNDE ANALYTIK REM-EDX KLÄRSCHLAMMASCHE



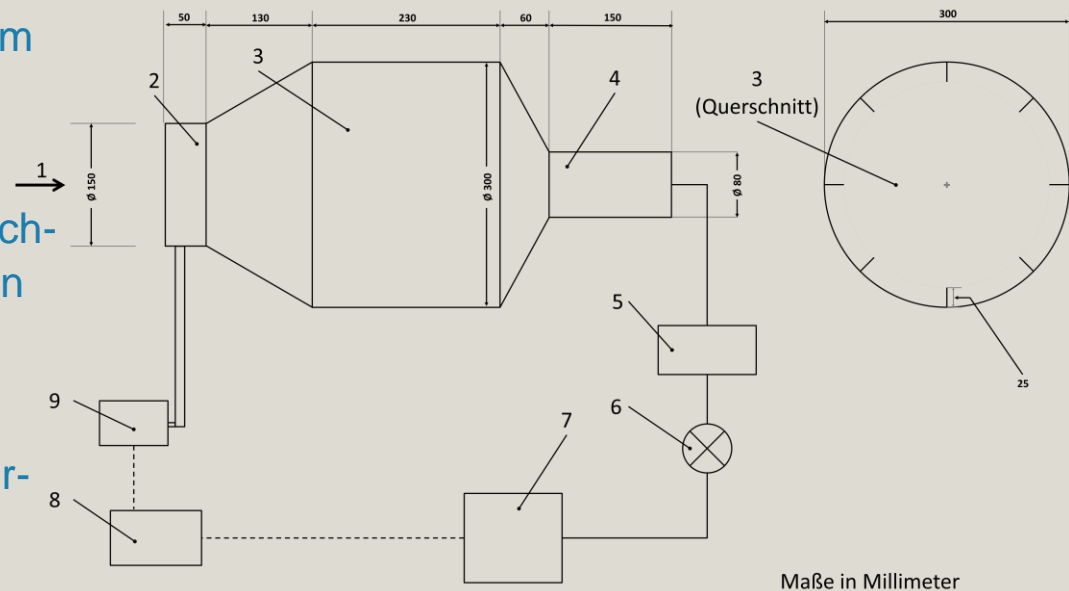
VERHALTEN BEI DER MECHANISCHEN AUFBEREITUNG UNTERSUCHUNGEN ZUM STAUBUNGSVERHALTEN

- Untersuchungen zum Staubungsverhalten von Schüttgütern in Anlehnung an DIN EN 15051-2
- Zusätzlich:
Siebanalyse der Ascheproben und anschließende Analyse der Fraktionen auf den Gehalt an Tracersubstanz



VERHALTEN BEI DER MECHANISCHEN AUFBEREITUNG UNTERSUCHUNGEN ZUM STAUBUNGSVERHALTEN

- Befüllung der Trommel mit dem zu prüfenden Schüttgut.
- Erzeugen von Staub in der rotierenden Trommel und Durchströmung mit einem definierten Luftstrom.
- Abscheidung des Staubs in teilchengrößenselektiven Filterschäumen und einem Filter.
- Bestimmung der Massenanteile an einatembarem, thorakalem und alveolengängigen Staub durch gravimetrische Messungen.
- Bestimmung des Gehalts an Titan mittels ICP-MS.



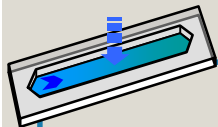
Legende

- | | |
|---|------------------|
| 1 Luftstrom | 6. Regelventil |
| 2 Eintrittseinheit (Luftfilter) | 7. Vakuumpumpe |
| 3 Staubentwicklungseinheit – rotierende Trommel | 8. Zeitschaltung |
| 4 Austrittseinheit | 9. Antriebsmoto |
| 5 Inline-Massenflussgerä | |

ANALYTIK VON ENM IN WÄSSRIGER MATRIX

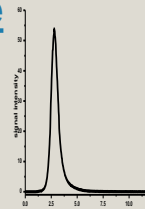
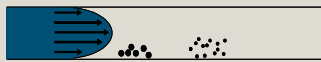
Probenvorbereitung

- Evtl. Partikelstabilisierung notwendig
- Ankonzentration & Vor-Fraktionierung über Zentrifugation / Filtration der Eluate/Sickerwasserproben



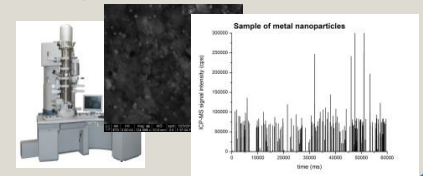
Trennung nach Größe

Asymmetrische Fluss-
Feldflussfraktionierung



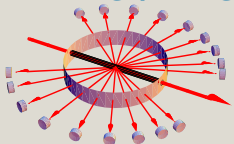
Direkte Analyse

Elektronenmikroskopie
Einzelpartikel ICP-MS
Lichtstreuung

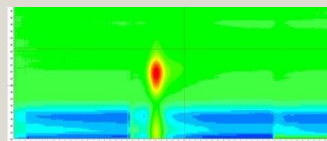


Detektion

MALS / DLS



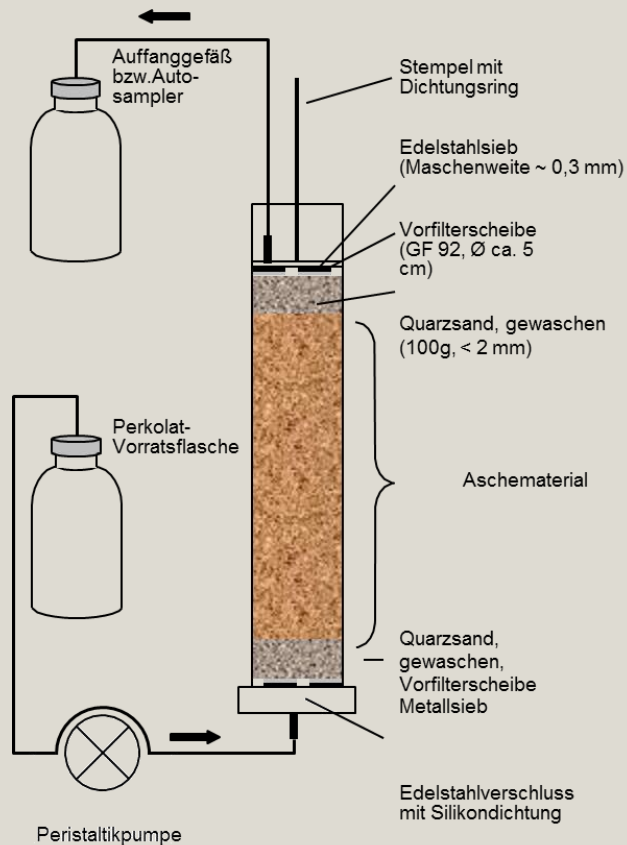
UV/Vis



ICP-MS

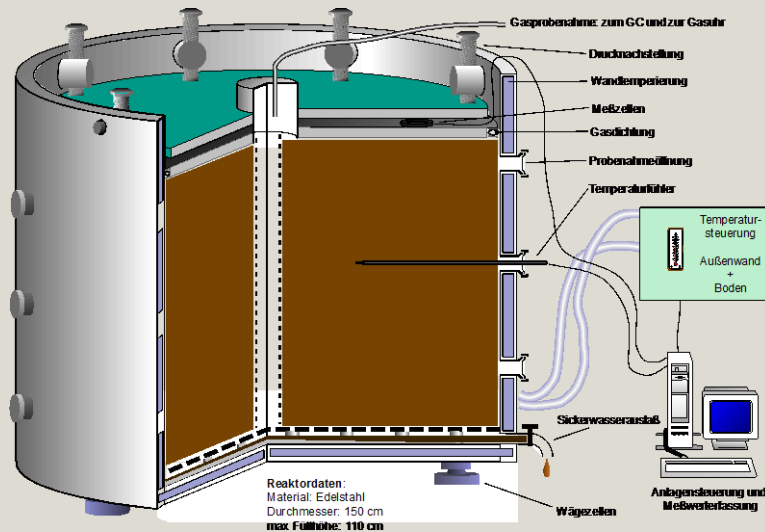


VERHALTEN BEI ELUTIONSVERSUCHEN



- Größe: \varnothing 5,5 cm; 20 – 50 cm Füllhöhe,
- Perkolation mit $\text{H}_2\text{O}_{\text{deion}}$
- Flussrichtung: unten \rightarrow oben (normgerecht, kein preferential flow, aber: Partikeltransport gegen Schwerkraft)
- Eluatgewinnung zu 4 Zeitpunkten
- Analytik der Eluate auf Vorhanden-sein von Nanopartikeln mittels spICP-MS sowie AF4-(MALS)-ICP-MS)
- Analytik in Bodensäule hinsichtlich Verlagerung

VERHALTEN IN DEPONIEKÖRPERN - DEPONIESIMULATIONSREAKTOREN



- Größe: \varnothing 150 cm; 40 – 110 cm Füllhöhe
- Drucksimulation (bis zu 20 t permanent)
- Einbau von Beregnungs sonden in der Höhe der obersten Probenahmeöffnung
- Gewinnung von Sickerwasser für chemische Analytik

VERHALTEN BEI DER BODENBEZOGENEN LANDWIRTSCHAFTLICHEN NUTZUNG



Boden	Korngrößenverteilung nach DIN			Textur- klasse	C _{org} [%]	total N [g/kg]	pH _{CaCl2}	KAK _{eff} [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

→ Sandiger Boden mit Zugabe von 5 % Klärschlammasche (bezogen auf TS des Bodens)

VERHALTEN BEI DER BODENBEZOGENEN LANDWIRTSCHAFTLICHEN NUTZUNG



- Zugabe von 5 % Klärschlammmasche entspricht (Pflugschartiefe von 25 cm) ca. 190 t/ha
- Pro Reaktor: 700 kg (TS) an Boden
- Reaktoren auf Wägezellen → Erfassung der Verdunstung und ggf. manuelles Nachfüllen
- Simulation verschiedener Jahreszeiten durch Temperierung des Reaktors (auch Einfrieren auf -10 °C).
- Periodische Beregnung zur Gewinnung von Sickerwasser für chemische Analytik

FAZIT

- Verwendung von $n\text{TiO}_2$ als Beispiel für ein ENM
- Herstellung von $n\text{TiO}_2$ -haltigen Schlacken und Aschen in großtechnischen Anlagen (Hausmüllverbrennung GKS Schweinfurt / Klärschlammverbrennung ZVK Steinhäule)
- Zugabe von $n\text{TiO}_2$ zum Hausmüll/Klärschlamm
→ Erhöhung der Titangehalte in den Schlacken/Aschen gegenüber Referenz
- Derzeit noch laufende Versuche zum Staubungs- und Elutionsverhalten
→ Derzeit noch keine weitergehenden Aussagen zum Verhalten von oberflächlich aufgebrachtem $n\text{TiO}_2$ in der Entsorgungsphase möglich.

**UNTERSUCHUNGEN IM RAHMEN DES UFOPLAN-VORHABENS
„UNTERSUCHUNGEN ZUR MÖGLICHEN FREISETZUNG VON
NANOPARTIKELN BEI DER ABLAGERUNG UND BODENBEZOGENEN
ANWENDUNG VON MINERALISCHEN ABFÄLLEN“ (FKZ 3716 34 319 0)**

Vielen Dank!

Kontakt:



Jürgen Oischinger

Wissenschaftlicher Mitarbeiter in der
Gruppe Energie aus Biomasse und Abfall

Fraunhofer UMSICHT
Institutsteil Sulzbach-Rosenberg
An der Maxhütte 1
92237 Sulzbach-Rosenberg
Telefon: 09661-908 448
E-Mail: juergen.oischinger@umsicht.fraunhofer.de
Internet: <http://www.umsicht-suro.fraunhofer.de>



QUELLEN

Baran P., Quicker P., (2016), Verbleib und Verhalten von Nanopartikeln bei der Abfallverbrennung, Österreichische Wasser- und Abfallwirtschaft.

Börner R., Meiller M., Oischinger J., Daschner R., (2016), Untersuchung möglicher Umweltauswirkungen bei der Entsorgung nanomaterialhaltiger Abfälle in Abfallbehandlungsanlagen.

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.

Keller A. A., Lazareva A., (2014), Predicted Releases of Engineered Nanomaterials: From Global to Regional to Local, Environmental Science & Technology Letters, 1, 65–70.

Lang I.-M., Hauser M., Baumann W., Mätzing H., Paur H.-R., Seifert H., (2015), Untersuchungen zur Freisetzung von synthetischen Nanopartikeln bei der Abfallverbrennung, In Energie aus Ab-fall, Thomé-Kozmiensky K. J., Beckmann M. (Eds.), TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, Neu-ruppin, 347–371.

VENATOR, (2017), HOMBIKAT™ UV 100 WP, SICHERHEITSDATENBLATT gemäß Verordnung (EG) Nr. 1907/2006.

VENATOR, (2018), HOMBIKAT™ UV100WP, Product Data Sheet.

Vogel J., Weiss V., Oischinger J., Daschner R., Meiller M., (2016), Behandlung nanomaterialhaltiger Abfälle in thermischen Abfallbehandlungsanlagen, Gefahrstoffe Reinhaltung der Luft, 76, 331–337.

Walser T., Limbach L. K., Brogioli R., Erismann E., Flamigni L., Hattendorf B., Juchli M., Krumeich F., Ludwig C., Prikopsky K., Rossier M., Saner D., Sigg A., Hellweg S., Gunther D., Stark W. J., (2012), Persistence of engineered nanoparticles in a municipal solid-waste incineration plant, Nature nanotechnology, 7, 520–524.