



Herausforderung

Präzise TCl-Bestimmung in inhomogenen, hoch reaktiven organischen Matrices. Vermeidung von Verpuffungen und Rußbildung bei der Hochtemperaturverbrennungs-Analytik.

Lösung

Kontrollierte und quantitative Verbrennung mittels Flammensensortechnik. Weitbereichscoulometer mit Split Modus für die Chlor-Bestimmung von Spurenkonzentrationen bis Massenprozent.

Bestimmung des Gesamtchlorgehaltes in Ersatzbrennstoffen durch Hochtemperaturverbrennung und coulometrische Detektion

Einleitung

Abfallstoffe mit einem hohen Anteil an organischen Bestandteilen, wie Kunststoffe, Klär- oder Ölschlämme sowie Altholz gewinnen immer mehr an Bedeutung als wertvolle Ersatzbrennstoffe für die Energieerzeugung und recycelte Ausgangsstoffe für die chemische Industrie. Häufig kommen diese sogenannten festen Sekundärbrennstoffe (solid recovered fuels – SRF) in der Zementindustrie oder auch in Kraftwerken zur Strom- und Fernwärmeerzeugung zum Einsatz.

Bei der Verbrennung solcher Materialien wirken sich insbesondere Chlorverbindungen negativ aus, da das gebildete HCl-Gas und die daraus resultierenden anorganischen Chloride zu Korrosions-, Verstopfungs- und Verschmutzungsprozessen im Verbrennungssystem beitragen. Darüber hinaus stellen Dioxine, die bei der Verbrennung von organischen Materialien in Gegenwart von Chlor ebenfalls entstehen können, eine Gefahr für Mensch und Umwelt dar.

Es ist daher wichtig, den genauen Cl-Gehalt der verwendeten Ersatzbrennstoffe zu kennen. Die Analyse des Halogen- und Schwefelgehalts in festen Sekundärbrennstoffen wird in der DIN EN 15408^[1] sowie die Charakterisierung von Abfällen in der DIN EN 14582^[2] beschrieben. Hierbei wird jeweils die Verbrennung in Sauerstoffatmosphäre in einem geschlossenen System, gefolgt von einer Reihe unterschiedlicher Detektionsverfahren beschrieben. Darüber hinaus sind auch alternative, direkte automatisierte Techniken erlaubt.

Aufgrund der vielfältigen Eigenschaften von Sekundärbrennstoffen (inhomogen, reaktionsfreudig, nicht flüchtig, fest, hochviskos usw.), ist es sehr schwierig, eine quantitative Bestimmung eines repräsentativen Probenaliquots zu gewährleisten. Klassische Methoden wie XRF, Bombenaufschluss-Verfahren usw. versagen hier oft oder liefern keine zufriedenstellenden Ergebnisse. Eine Alternative zur Überwindung dieser Probleme ist die

Elementaranalyse mittels Hochtemperaturverbrennung der Probe gekoppelt mit der direkten automatischen coulometrischen Chlorbestimmung. Der Gesamtchlorgehalt wird somit direkt aus der Originalprobe ohne zusätzliche Probenvorbereitungsschritte quantifiziert.

Der Verbrennungs-Elementaranalysator multi EA 4000 bietet einen weiten Arbeitsbereich ab einer Nachweisgrenze

von 0,3 ppm bis zu 10 % Chlor im Split-Betrieb. Typische Messzeiten pro Probe liegen bei 3 bis 10 min. Das robuste Gerätedesign macht es zur perfekten Wahl für industrielle Qualitätskontroll-Labore (at-line) und klassische Auftragslabore (offline).

Material und Methoden

Proben und Reagenzien

Sechs Proben verschiedener Matrices wurden analysiert. Zwei davon, der Ölschlamm und das gebrauchte Fett, waren von pastöser Konsistenz. Die Probe „Verwendungsfertig“ war ein festes braunes Pulver. Bei den Ersatzbrennstoff-Probe (RDF – refuse derived fuels) und der Probe HWFS handelte es sich um fein zerkleinerte Materialien mit Fasern und Kunststoffpartikeln. Die ebenfalls pastöse Probe WWT enthielt größere Partikelbeimengungen. Je nach dem erwarteten Cl-Gehalt wurden Probenmengen zwischen 26 und 136 mg verwendet.

Probenvorbereitung

Die Proben wurden direkt analysiert. Es war keine Probenvorbereitung, wie z.B. Homogenisierung, erforderlich.

Kalibrierung

Die coulometrische Chlorbestimmung ist eine absolute Methode nach dem Faradayschen Gesetz, daher ist keine Kalibrierung des Analysators erforderlich. Die einwandfreie Funktion des Systems (Titrationszelle) wurde mit einer wässrigen HCl-Lösung mit genau bekanntem Chlorgehalt getestet. Für die Analyse im Split-Modus ist ein Split-Faktor erforderlich, welcher mit der gleichen HCl-Standardlösung bestimmt wurde.

Geräteparameter

Die Ersatzbrennstoffe wurden mit dem multi EA 4000 Elementaranalysator analysiert, der mit einem Weitbereichscoulometer und einem Split-Modus ausgestattet ist. Die Proben wurden mit dem FPG 48 Feststoff-Probengeber zugeführt und die Verbrennungskontrolle wurde durch einen Flammensensor gewährleistet.

Die Proben wurden in Quarz-Probenschiffchen eingewogen und mit einer ausreichenden Menge an geglühtem hochreinem Quarzsand bedeckt. Die Probenschiffchen wurden mit dem FPG 48, einer intelligenten Kombination aus Schiffchenantrieb und Feststoffprobengeber, in das Quarzverbrennungsrohr überführt. Der Transfer- und Verbrennungsprozess wurde mit Hilfe des Flammensensors gesteuert, um eine zu heftige Reaktion sowie Rußbildung und damit falsche Messergebnisse zu vermeiden.

In der ersten Zone des Verbrennungsrohrs werden die Proben in einer inerten Argon Atmosphäre bei bis zu 1050 Grad Celsius pyrolysiert. In der zweiten Zone werden die gebildeten Pyrolysegase in einer sauerstoffreichen Atmosphäre bei 1050 Grad Celsius vollständig oxidiert. Nach einer ausreichenden Messgasreinigung von Partikeln und dem störenden Verbrennungswasser wurde das gewonnene HCl-Gas entweder mit oder ohne Split in die Coulometerzelle für hohe Konzentrationen überführt. Hier werden die Gase vollständig im Elektrolyten der Zelle gelöst. Je nach verwendetem Modus und Zubehör hat dieser Cl-Detektor einen effektiven Arbeitsbereich von 0,3 µg bis 10 mg Chlor.

Methodenparameter

Es wurden Standardmethodeinstellungen aus der Methodenbibliothek verwendet. Die Parametereinstellungen für den Verbrennungsprozess und den Probentransfer sind in Tabelle 1 und 3 zusammengefasst. Die Auswerteparameter für die Detektion von Chlor sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 1: Prozessparameter

Parameter	Einstellung
Temperatur	1.050 °C
Probenzufuhrprogramm	Organisch (Flammensensor-Steuerung)
O ₂ -Fluss (Verbrennung)	0,4 l/min
Ar-Fluss (Pyrolyse)	0,4 l/min

Tabelle 2: Cl Detektionsparameter

Parameter	Einstellung
Max. Titrationszeit	600 s
Titrationverzögerung	10
Zelltemperatur	20 °C

Ergebnisse und Diskussion

Die in Tabelle 4 zusammengefassten Ergebnisse der sechs Ersatzbrennstoffproben und eines Standardmaterials zeigen die Durchschnittswerte von drei Wiederholungsmessungen. Aufgrund der matrixoptimierten Verbrennung reicht in den meisten Fällen eine dreifache Bestimmung aus, um selbst bei solch anspruchsvollen inhomogenen Mehrkomponentenmatrizes zufriedenstellende Ergebnisse zu erzielen. Dies verkürzt in erheblichem Maße die Probenbearbeitungszeit und ermöglicht einen höheren Probendurchsatz. Die Leistungsfähigkeit des gesamten Analysesystems wurde durch die Analyse eines Chlorstandards mit bekannter Konzentration (HCl-Standardlösung) validiert.

Tabelle 4 zeigt die Ergebnisse der Chlorbestimmung. Angegeben ist das Gewicht der Proben, das Ergebnis in Massenprozent und die absolute Standardabweichung (SD). Jede Probe wurde mindestens dreimal gemessen. Typische Messkurven für die sechs Proben sind in den Abbildungen 1-6 auf der folgenden Seite dargestellt.

Tabelle 4: Ergebnisse der Chlorbestimmung in Ersatzbrennstoffen

Proben ID	TCl	SD	Probeneinwaage
WWT	0,012 %	± 0,001 %	129–136 mg
Ölschlamm	0,504 %	± 0,035 %	17–21 mg
„Verwendungsfertig“	0,106 %	± 0,008 %	44–63 mg
RDF	0,334 %	± 0,041 %	26–34 mg
Gebrauchtfett	0,014 %	± 0,001 %	98–185 mg
HWFS	0,437 %	± 0,029 %	26–33 mg
Cl-Standard 0,354 %	0,357 %	± 0,009 %	26–33 mg

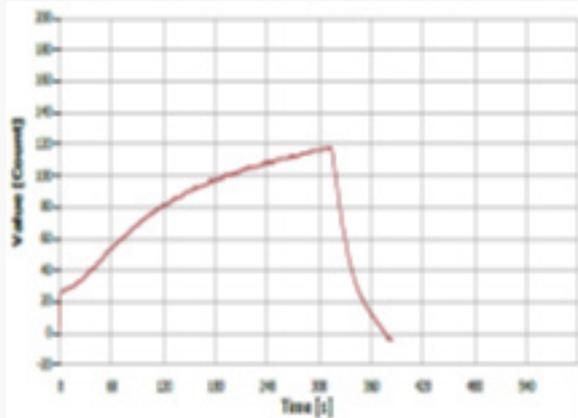


Abb. 1: TCl-Messkurve für Probe „WWT“

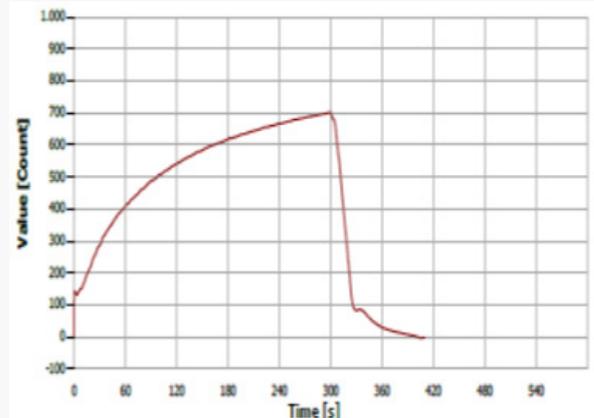


Abb. 2: TCl-Messkurve für Probe „Ölschlamm“

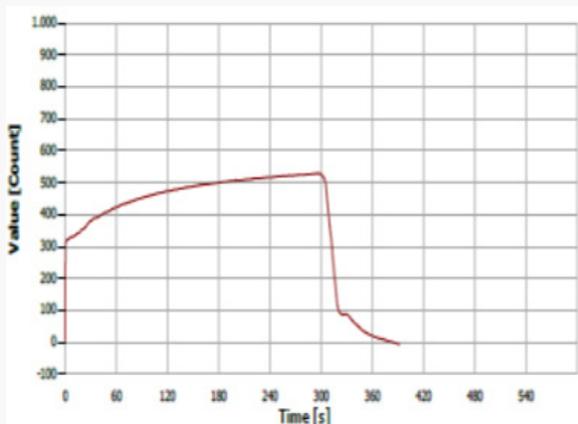


Abb. 3: TCl-Messkurve für Probe „Verwendungsfertig“

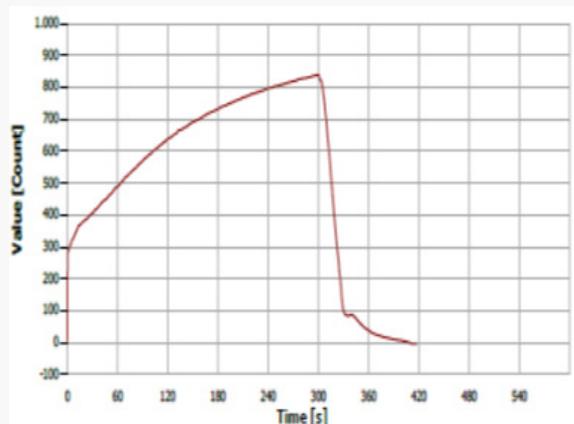


Abb. 4: TCl-Messkurve für Probe „RDF“

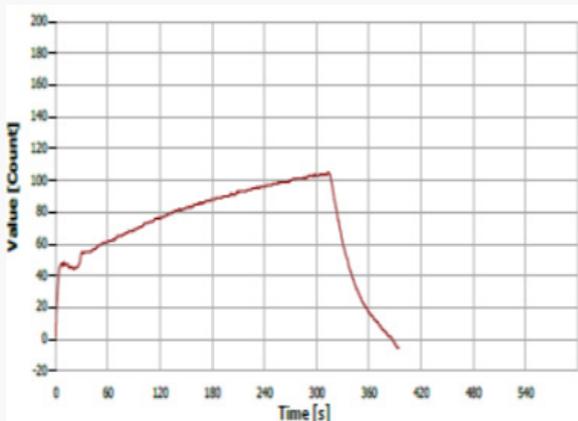


Abb. 5: TCl-Messkurve für Probe „Gebrauchtfett“

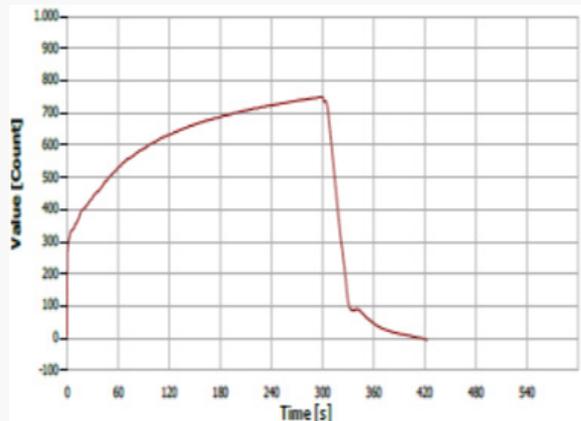


Abb. 6: TCl-Messkurve für Probe „HWFS“

Der gesamte Analyseprozess gliedert sich in zwei Teile. Der sichere, flammensensorgesteuerte und damit rußfreie Aufschluss der verschiedenen Probenmatrizes (Pyrolyse, Oxidation, Absorption der HCl in der Titrationszelle) nimmt den größten Teil ein. Es ist nicht möglich, den Probentransfer zu beschleunigen und gleichzeitig eine sichere und quantitative Probenverbrennung zu gewährleisten. Die Titration bildet den zweiten Teil des Prozesses. Mit einer Dauer von < 2 min ist sie dank der vollautomatischen dynamischen Anpassung des Titrationsstroms an den aktuellen Cl-Gehalt sehr schnell.

Schlussfolgerung

Der multi EA 4000 ermöglicht die sichere und matrixoptimierte Bestimmung von Chlorgehalten in inhomogenen, reaktionsfreudigen und schwer aufschließbaren organischen Probenmatrices, wie z.B. Sekundärbrennstoffe, Altöle, Polymerabfälle und Holz. Die verwendete Hochkapazitäts-Titrationszelle ermöglicht einen weiten Arbeitsbereich von bis zu 10 % Cl (im Split-Modus). Für anspruchsvolle Spurenanwendungen kann alternativ die empfindliche Messzelle verwendet werden. Im Vergleich zum klassischen Prinzip der Probenzuführung, dem vorprogrammierten Parametermodus, ist die Flammensensortechnik die bessere Wahl. Bei der klassischen Methode müssen Position, Geschwindigkeit und Wartezeiten empirisch von einem geschulten Anwender festgelegt werden, was bei solch vielseitigen und reaktiven organischen Matrices schwierig sein kann. Im Gegensatz dazu ermöglicht die Flammensensortechnologie eine sichere und optimale Verbrennung, unabhängig von der Erfahrung des Anwenders und der Zusammensetzung des Probenmaterials. Die Titrationszelle und ihre patentierte Drei-in-Eins-Keramikelektrode sind robuste, wartungsarme Komponenten. Dies ermöglicht eine einfache Bedienung, auch durch Nichtfachleute, mit minimalen Stillstandszeiten für die Wartung.



Referenzen

- [1] EN 15408:2011-05 Feste Sekundärbrennstoffe - Verfahren zur Bestimmung des Gehaltes an Schwefel (S), Chlor (Cl), Fluor (F) und Brom (Br)
- [2] EN 14582:2016-12 Charakterisierung von Abfällen - Halogen- und Schwefelgehalt - Sauerstoffverbrennung in geschlossenen Systemen und Bestimmungsverfahren

Dieses Dokument ist zum Zeitpunkt der Veröffentlichung wahr und korrekt; die darin enthaltenen Informationen können sich ändern. Dieses Dokument kann durch andere Dokumente ersetzt werden, einschließlich technischer Änderungen und Korrekturen.

Unternehmenshauptsitz

Analytik Jena GmbH+Co. KG
Konrad-Zuse-Straße 1
07745 Jena · Deutschland

Tel. +49 3641 77 70
Fax +49 3641 77 9279

info@analytik-jena.com
www.analytik-jena.com

Version 1.0 · Autor: AnGr, BBl
de · 10/2022

© Analytik Jena | Bilder ©: iStock/Onfokus