



Bachelorarbeit

Extraktion von Beryllium-7 aus Klärschlämmen

Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät
der Universität zu Köln

Studiengang B. Sc. Chemie

vorgelegt von
Clara Roggendorf

Köln, Mai 2018

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	1
1. Einleitung	2
2. Theoretische Grundlagen	3
2.1. Beryllium-7	3
2.2. Gammadetektor	3
2.3. Chemie des Berylliums	4
2.4. Ionenaustauscherharze	4
2.5. Klärschlämme/ Kläranlage	5
3. Vorversuche und Schlammauswahl.....	8
3.1. Probennahme	8
3.2. Zusammensetzung der Klärschlämme.....	9
3.2.1. Trockenrückstand	9
3.2.2. Glührückstand.....	10
3.3. Effizienzkalibrierung.....	11
3.3.1. Detektoreffizienz	11
3.3.2. Geometriefaktor	13
3.3.3. Einfluss des Wassergehalts auf die Messeffizienz	14
3.4. Gammaskpektrum TR.S	15
3.5. Be-7-Gehalt in Klärschlämmen und Klärschlammasche	19
4. Extraktion des Be-7	21
4.1. Methoden der Be-7-Extraktion aus Klärschlamm und Asche	21
4.1.1. Extraktion aus Asche	21
4.1.2. Aufschlämmen durch Schütteln	21
4.1.3. Aufschlämmen durch Rühren	22
4.1.4. Aufschlämmen durch Kochen.....	22
4.1.5. Säulenchromatographische Aufreinigung über Ionen-austauscherharz	22
4.2. Ergebnisse der Extraktionsversuche.....	23
4.2.1. Extraktion aus Asche	23
4.2.2. Extraktion aus Klärschlamm	24
4.2.3. Säulenchromatographische Aufreinigung des geschüttelten 1,5 mol/l HCl Extraktes	27
4.2.4. Säulenchromatographische Aufreinigung des erhitzten 2 mol/l HCl Extraktes	27

5.	Diskussion und Ausblick	30
6.	Anhang	32
6.1.	Abkürzungen	32
6.2.	Tabellen.....	33
6.3.	Abbildungen	33
6.4.	Literatur	34
7.	Rohdaten	36
8.	Eidesstattliche Erklärung.....	40

Zusammenfassung

Beryllium-7 entsteht in der Umwelt durch kosmische Strahlung und kann z.B. bei der Aufarbeitung für AMS-Proben als Tracer verwendet werden.

Ziel dieser Arbeit war es eine effiziente Extraktionsmethode zu finden, um Beryllium-7 aus Klärschlamm zu lösen. Dazu wurden die Berylliumaktivitäten in verschiedenen Klärschlämmen untersucht und der geeignetste für Extraktionsversuche ausgewählt. Die Extraktion erfolgte aus dem Schlamm und veraschtem Schlamm mit unterschiedlichen Methoden und Salzsäurekonzentrationen, um optimale Extraktionsbedingungen zu finden. In einem zweiten Schritt erfolgte eine Aufreinigung über ein Anionenaustauscherharz.

Mit der erfolgreichsten Extraktionsmethode und nach Aufreinigung konnten 72% des Berylliums aus dem Schlamm wiedergefunden werden.

Die Extraktion aus Klärschlamm stellte sich dabei als effizientere Methode zur Beryllium-7-Gewinnung heraus, als eine energie- und zeitaufwendige Aufkonzentrierung des Be-7 in Regenwasser.

1. Einleitung

In vorangegangenen radiochemischen Untersuchungen von Klärschlämmen wurde entdeckt, dass sich Beryllium-7 in Klärschlämmen ansammelt [1]. Das kurzlebige Be-7 bildet sich in der Atmosphäre durch kosmische Strahlung [2]. Es kann in vielen Bereichen als natürlicher Tracer betrachtet werden. So ist es beispielsweise ein guter Indikator für die Sonnenaktivität und Erdmagnetfeldstärke [3]. Es kann aber auch als künstlicher Tracer in Gewässer und Böden eingebracht werden um Strömungen und Sedimentverschiebungen zu untersuchen [4-7].

Insbesondere könnte Be-7 als Tracer in Trennungsgängen verwendet werden, z.B. zur Wiederfindung bei Be-Trennungsgängen. Dies ist besonders interessant, da das langlebige Be-10 ($t_{1/2}=1,39$ Mio. Jahre) für geologische Datierungen genutzt werden kann. Bestimmt werden kann damit beispielsweise das Erdoberflächenalter von Meteoriten [8]. Auch die Rekonstruktion der Bedeckungsgeschichte von antarktischem Gestein ist mit Hilfe dieses Nuklids möglich [9, 10].

Zur Nutzung als Tracer wird Be-7 im Kernreaktor durch den Beschuss von Li-7 mit Neutronen hergestellt [11]. Dieser Produktionsweg ist aufwendig, daher ist es naheliegend, dieses kosmogene Nuklid aus leicht und günstig zu beschaffenden Materialien aus der Umwelt zu extrahieren. Erste Versuche in der Literatur [12] wurden dabei mit Regenwasser durchgeführt. Dieses enthält jedoch nur eine typische Aktivität von etwa 150 mBq/l, weshalb eine große Menge Regenwasser gesammelt und zur Aufkonzentrierung des Berylliums eingeengt werden muss. Dies bedeutet einen großen Energie- und auch Zeitaufwand. Aufgrund der Halbwertszeit von 53,12 Tagen des Be-7 verringert sich die Aktivität während dieser Zeit jedoch merklich, weshalb eine schnellere und effektivere Methode der Extraktion zu höheren Ausbeuten führen würde.

Jüngere Untersuchungen zeigten überraschend, dass die Be-7-Konzentration in Klärschlämmen erheblich höher sein kann [13]. Die effiziente Extraktion des Beryllium-7 aus dem eigentlichen Abfallprodukt, und damit günstigen Rohstoff, Klärschlamm, ist Ziel dieser Arbeit.

2. Theoretische Grundlagen

2.1. Beryllium-7

Beryllium ist ein Erdalkalimetall mit der Ordnungszahl 4. Von seinen drei natürlich vorkommenden Isotopen ist nur eines, das Beryllium-9, stabil. Die beiden anderen Isotope sind das Beryllium-7 und Beryllium-10. Beide sind kosmogene Nuklide und entstehen in der Atmosphäre durch Spallation von Sauerstoff und Stickstoff bei Beschuss durch kosmische Strahlung (Protonen) [2]. Aus der oberen Stratosphäre gelangt das Beryllium durch vertikalen Luftaustausch in die Troposphäre, wo es durch Regen ausgewaschen wird und auf die Erde gelangt [14, 15]. Das Beryllium-10 hat mit $1,39 \cdot 10^6$ Jahren eine sehr große Halbwertszeit und ist aufgrund seiner fehlenden Gammalinien radiometrisch schwer nachweisbar. Es wird im wesentlichen per AMS (Accelerator Mass Spectrometry) nachgewiesen. Das Beryllium-7 hat mit 53,12 Tagen eine eher kurze Halbwertszeit, die jedoch lang genug ist um das Beryllium auch nach seinem Transport auf die Erde noch nachweisen zu können. Aufgrund dieser praktischen Halbwertszeit ist das Be-7 auch gut als Tracer nutzbar. Als solcher wird es eingesetzt, um die Durchmischung von Oberflächenwasser [7], die Abtragung von Sedimenten und Bodenschichten [5, 16, 17] und den atmosphärischen Lufttransport [14, 15] zu verfolgen.

Außerdem korreliert die Produktionsrate mit der Stärke des Erdmagnetfelds und der Sonnenaktivität und die Konzentration in bodennahen Luftschichten mit dem vorherrschenden Klima und den Jahreszeiten [3].

Beryllium-7 zerfällt durch Elektroneneinfang zu Lithium-7. Dabei entsteht mit einer Wahrscheinlichkeit von 10,3% ein angeregter Zustand von Li-7, welcher beim Zerfall in den Grundzustand ein Gammaquant mit einer Energie von 477,6 keV emittiert und dadurch spektrometrisch gut nachweisbar ist.

2.2. Gammadetektor

Ein Gammaquant kann mit einem Gammadetektor detektiert werden. Dieser Halbleiterdetektor besteht z. B. aus einem Germanium-Kristall, der mit Lithium dotiert ist (Ge(Li)-Detektor). Trifft ein Gammaquant auf den Kristall, gibt es im Idealfall seine gesamte Energie ab, dadurch werden Elektronen im Material frei. Der Elektronenfluss

kann verstärkt und als Signal detektiert werden. Die Stärke des Elektronenflusses korreliert dabei mit der ursprünglichen Gammaenergie. Die Signale werden in Kanälen (Energieintervallen) geordnet. Im Gammaspektrum wird die Intensität gegen die Kanäle aufgetragen. Es besteht ein linearer Zusammenhang zwischen den Kanälen und der entsprechenden Gammaenergie, weshalb eine einfache Energiekalibrierung erfolgen kann.

Um eine unerwünschte Elektronenwanderung durch Wärmeenergie zu unterbinden, wird der Ge(Li)-Kristall ständig mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Andernfalls tritt starkes Untergrundrauschen im Spektrum auf.

Um die genaue Aktivität einer Probe bestimmen zu können muss die Messeffizienz des Detektors und Ansprechwahrscheinlichkeit bei verschiedenen Messgefäßen (Geometriefaktor) bestimmt werden.

2.3. Chemie des Berylliums

Beryllium ist ein Element der zweiten Hauptgruppe des Periodensystems, damit liegt es in der Oxidationsstufe +II vor. Seine Chemie ähnelt jedoch der des in der 3. Hauptgruppe stehenden Aluminiums [18].

Wenn reines Beryllium mit Wasser in Kontakt kommt (z.B. Luftfeuchtigkeit) bildet sich Berylliumhydroxid $\text{Be}(\text{OH})_2$, welches in zwei Modifikationen vorkommt. Frisch entstandenes Berylliumhydroxid ist amphoter, kann also in Säuren oder Basen gelöst werden. Dabei entstehen in der Säure $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ -Komplexe und in alkalischen Lösungen $[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$ -Komplexe. Gealtertes $\text{Be}(\text{OH})_2$ ist jedoch nur noch sehr schwer löslich. Wird $\text{Be}(\text{OH})_2$ auf über 400°C erhitzt entsteht Berylliumoxid BeO , welches ebenfalls sehr schwer löslich ist [19]. Für die Auswertungen zu AMS-Messungen wird Be-10 üblicherweise im sauren Medium gehandhabt.

2.4. Ionenaustauscherharze

Ionenaustauscherharze bestehen aus einem oberflächenfunktionalisiertem Polymer (i. d. R. quervernetztes Polystyrol). Es kommen verschiedene funktionelle Gruppen zum Einsatz, die mit Ionen, entweder Kationen oder Anionen, in Wechselwirkung treten und diese so mehr oder minder fest an sich binden. Über diese stationäre Phase wird ein Stoffgemisch gegeben. Dabei binden die Kationen oder Anionen des Gemischs an die

funktionellen Gruppen. Die gegenteiligen Ionen werden nicht adsorbiert und ohne Retention eluiert. Die verschiedenen gebundenen Ionen können, wenn sie unterschiedlich stark gebunden sind, nacheinander mit verschiedenen Eluenten (z.B. unterschiedlich konzentrierte oder temperierte Säuren/ Basen) eluiert werden.

Beryllium liegt als zweiwertiges Kation Be^{2+} vor. In salzsaurer Lösung liegt es hydratisiert als $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ vor. Über eine Anionentauschersäule mit Cl^- als Gegenion kann es von anderen Kationen, wie Fe^{2+} , Co^{2+} und Mn^{2+} , welche Chlorokomplexe bilden und somit in der Säule zurückgehalten werden, abgetrennt werden, da das Beryllium ohne Retention eluiert [8]. Auch Anionen verbleiben im Ionentauscherharz und gelangen nicht ins Eluat.

2.5. Klärschlämme/ Kläranlage

Abwasser enthält viele Schadstoffe, die vor der Rückführung in die Umwelt entfernt werden müssen. Dies geschieht in Kläranlagen (siehe Abbildung 1). Dabei besteht der erste Schritt der Reinigung in einer groben mechanischen Reinigung durch einen Rechen und die Abtrennung von Sand und aufschwimmenden Fetten. In der anschließenden Vorklärung setzen sich organische Stoffe ab, die als Primärschlamm in den Voreindicker geleitet werden. Im Belebungsbecken findet ein biologischer Abbau von Schadstoffen durch Mikroorganismen statt. Dies geschieht anaerob und aerob, dabei werden dem Abwasser Nitrat und Phosphat entzogen, welche hauptsächlich menschlichen Ausscheidungen entstammen. Diese Stoffe sind wesentlich für das Pflanzenwachstum verantwortlich und werden daher als Dünger genutzt. Da der Bedarf an Phosphor durch die zunehmende Bevölkerung steigt und die natürlichen Reservoirs zunehmend erschöpfen, ist zu erwarten, dass die Bedeutung des Klärschlammes als Phosphatquelle in Zukunft deutlich zunehmen wird [20]. Die entstandene Bakterienmasse wird im Nachklärbecken entfernt, sie stellt den Sekundärschlamm, oder auch Überschussschlamm genannt, dar. Das Wasser wird durch Steine und Sand gefiltert, bevor es in die Umwelt entlassen wird. Diese Filtrationsstufen sind dabei der natürlichen Wasserfiltration in Boden- und Flusssedimenten nachempfunden.

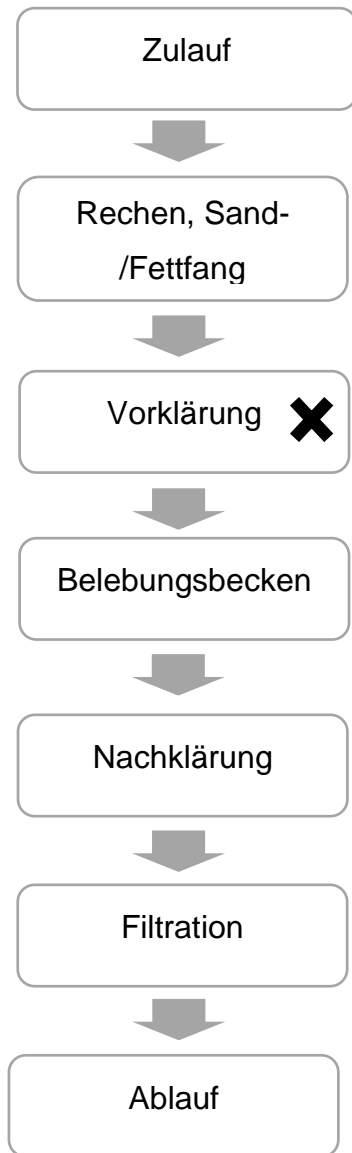
Die gesammelten Primär- und Sekundärschlämme werden Rohschlamm genannt. Diesem wird im Voreindicker Wasser entzogen.

In Kläranlagen mit Faulturm verweilt der voreingedickte Rohschlamm anschließend bis zu 20 Tage im Faulturm bevor ihm im Nacheindicker noch einmal Feuchtigkeit entzogen wird.

Bevor der Schlamm entsorgt werden kann wird erneut Wasser entzogen, sodass der Trockenschlamm nur noch einen Wassergehalt von etwa 55–80% beim Verlassen der Kläranlage aufweist.

Wird der Schlamm durch Verbrennung entsorgt, bzw. zur Energieerzeugung genutzt, muss er vorher noch einmal getrocknet werden um einen höheren Heizwert zu erreichen. Mit unterschiedlichen Trocknungsverfahren können Trocknungen bis zu 5% Wasserrückstand erreicht werden. Anschließend wird der Klärschlamm meist in Monoverbrennungsanlagen bei 850–950°C verbrannt [20-22].

Wasserbehandlung



Schlammbehandlung

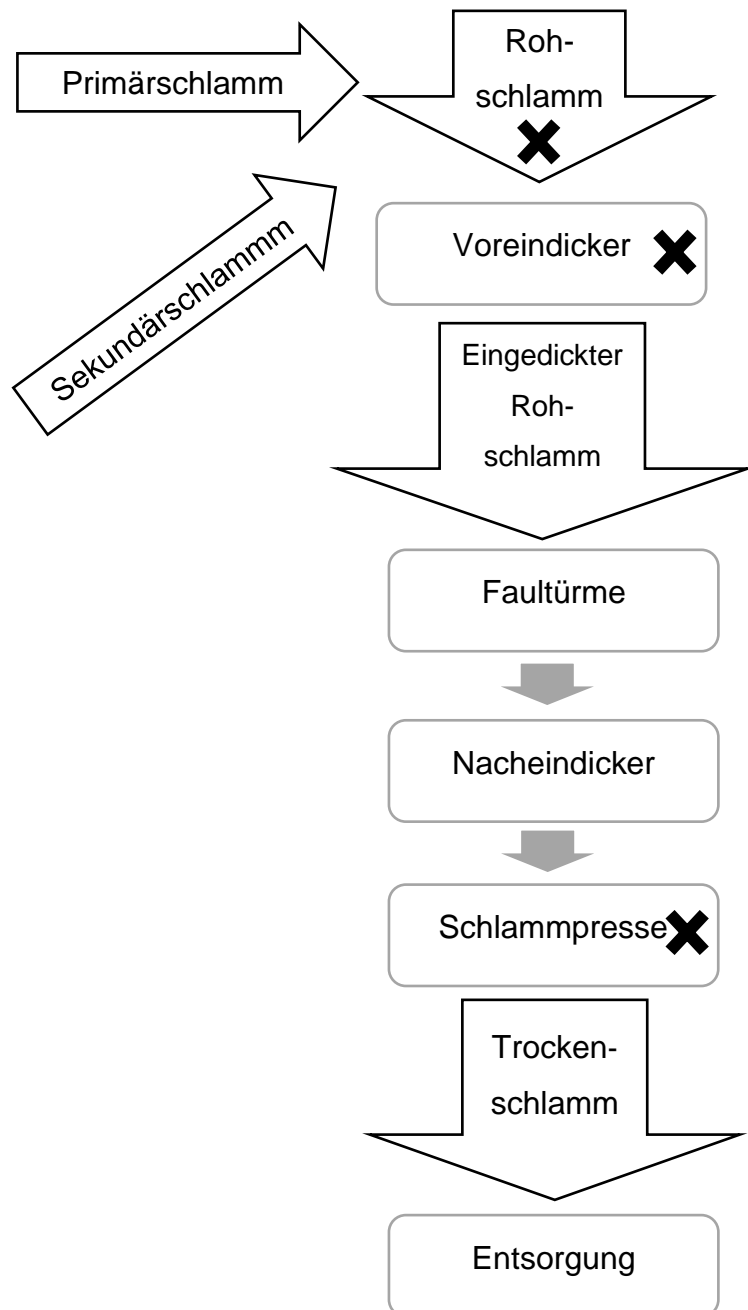


Abbildung 1: Schema der Wasser- und Schlammbehandlung in einer Kläranlage. Probenentnahmeorte sind markiert.

3. Vorversuche und Schlammauswahl

3.1. Probennahme

Es wurden in drei Kläranlagen ohne Faulturm jeweils zwei unterschiedliche Proben an Klärschlämmen aus unterschiedlichen Prozessschritten der Wasseraufbereitung entnommen (Tabelle 1). Neben je einer Probe entwässerten Klärschlamm (Trockenschlamm, TR), der etwa 2–5 Tage in der Kläranlage verbracht hat, wurde in Kläranlage S (Stadt mit viel Industrie) Primärschlamm (Prim.S), in Kläranlage D (Stadt mit großem Gewerbegebiet) Rohschlamm (Roh.D) und in Kläranlage J (ländliches Gebiet) Schlamm aus dem Voreindicker (VD.J) entnommen. Dabei war die Konsistenz der Trockenschlämme eher gummiartig, bröselig, die Klärschlammproben aus den Prozessschritten vor der Entwässerung waren dickflüssig bis flüssig und trennten sich nach einigen Tagen in eine wässrige Phase und eine obenaufschwimmende Schlammschicht auf.

Tabelle 1: Entnommene Schlammproben.

Herkunft	Schlammart	Probenname
Kläranlage S Städtisches Gebiet mit Industrie	Trockenschlamm	TR.S
	Primärschlamm	Prim.S
Kläranlage D Städtisches Gebiet mit Gewerbeanteil	Trockenschlamm	TR.D
	Rohschlamm	Roh.D
Kläranlage J Ländliches Gebiet	Trockenschlamm	TR.J
	Eingedickter	VD.J
	Rohschlamm	

3.2. Zusammensetzung der Klärschlämme

3.2.1. Trockenrückstand

Um den Anteil der Trockenmasse in den Klärschlämmen zu ermitteln wurden die Klärschlammproben bei 60°C im Trockenschrank getrocknet. In Tabelle 2 sind die Massen der Schlämme vor und nach dem Trocknen aufgelistet. Dabei wurde die Anfangsmasse des Primärschlammes aus Kläranlage S abgeschätzt, da schon vor dem Trocknungsverfahren Wasser verdunstet war. Der Trockenrückstand $R_{Trocken}$ wurde durch den Quotienten der beiden Massen ermittelt (Formel 1). Abbildung 2 verdeutlicht, dass die Trockenschlämme mit 18,3–29,5% Trockenrückstand weitaus weniger Wasser enthalten als der Roh- und Primärschlamm mit nur 2,6–4,1% Trockenrückstand. Diese Werte stimmen gut mit den allgemeinen Angaben des Umweltbundesamtes überein [20].

$$R_{Trocken} = \frac{m(\text{Schlamm})}{m(\text{Trockensubstanz})} \quad (1)$$

Tabelle 2: Trockenrückstand Klärschlämme.

Probe	Schlamm-masse [g]	Trockensubstanz [g]	Trockenrückstand $R_{Trocken}$	Wassergehalt
TR.J	999	288	28,8%	71,2%
VD.J	1615	42,5	2,6%	97,4%
TR.D	770	141	18,3%	81,7%
Roh.D	1875	71	3,8%	96,2%
TR.S	2171	641	29,5%	70,5%
Prim.S	1800*	74	4,1%	95,9%

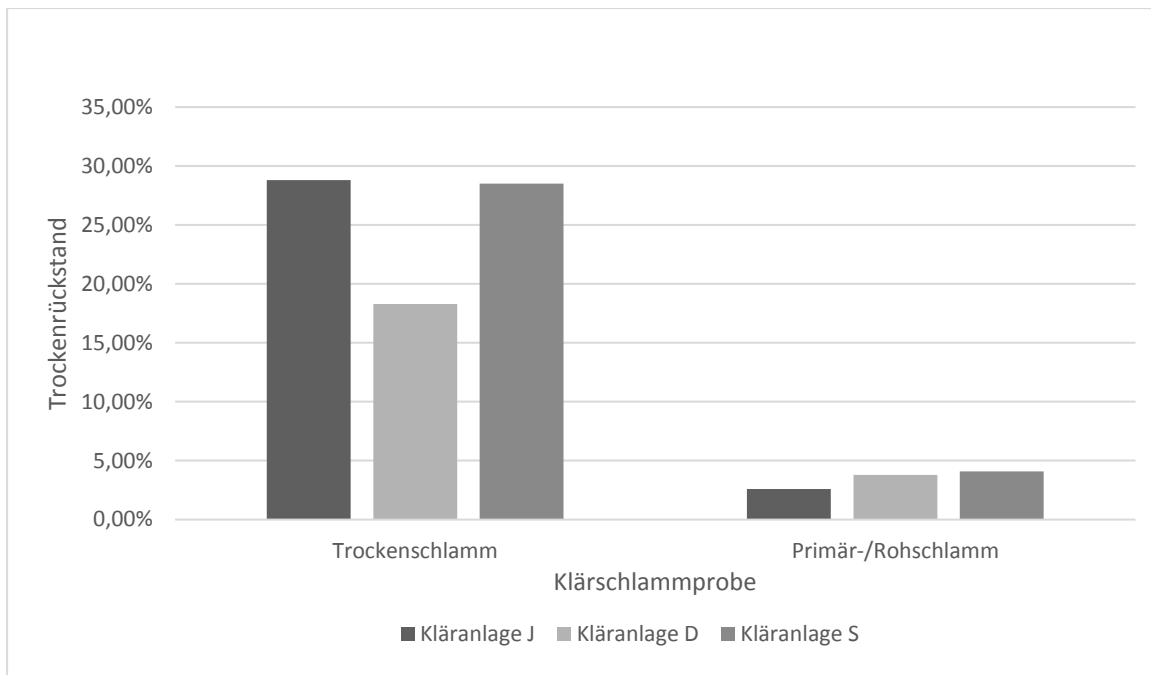


Abbildung 2: Trockenrückstand in verschiedenen Klärschlammproben.

3.2.2. Glührückstand

Um organische Bestandteile zu entfernen und so die Be-7-Konzentration zu erhöhen und eine eventuelle spätere Aufreinigung zu erleichtern wurde ein Teil des Trockenschlammes aus Kläranlage S bei 800–950°C im Muffelofen verascht. Dabei änderte sich die Farbe des Schlammes von schwarz-braun zu einem blassen orange. Der entstandene Feststoff war leicht zu mörsern. Tabelle 3 zeigt, dass ein Masseverlust von etwa 65% (Glühverlust) die Folge der Veraschung war. Diese Masse macht den organischen und leicht flüchtigen Anteil des Klärschlammes aus. Der Glührückstand $R_{\text{Glüh}}$ besteht ausschließlich aus anorganischen Stoffen.

$$R_{\text{Glüh}} = \frac{m_{\text{Asche}}}{m_{\text{Schlamm}}} \quad (2)$$

Tabelle 3: Masseverlust bei der Veraschung von getrocknetem TR.S.

Tiegel	Schlamm [g]	Asche [g]	Glührückstand $R_{\text{Glüh}}$	Glühverlust
1	19,89	6,77	34%	66%
2	16,85	5,89	35%	65%

3.3. Effizienzkalibrierung

Da die erfassten Zählraten nicht direkt der Aktivität entsprechen musste eine Kalibrierung der Messeffizienz vorgenommen werden.

Die Auswertung der γ -Spektren fand mit Hilfe des Programms GammaVision der Firma *Ortec* statt. Der Untergrund wurde abgezogen und die Peaks wurden per Hand markiert und die Zählraten der Nettoflächen mit Fehlern aller zugehörigen Kanäle abgelesen.

3.3.1. Detektoreffizienz

Für die Effizienzkalibrierung wurde eine 23 min Messung eines RG-U1 Standards der International Atomic Energy Agency (IAEA) verwendet, dessen Aktivität A für den Zeitpunkt der Messung auf 3848 Bq berechnet wurde.

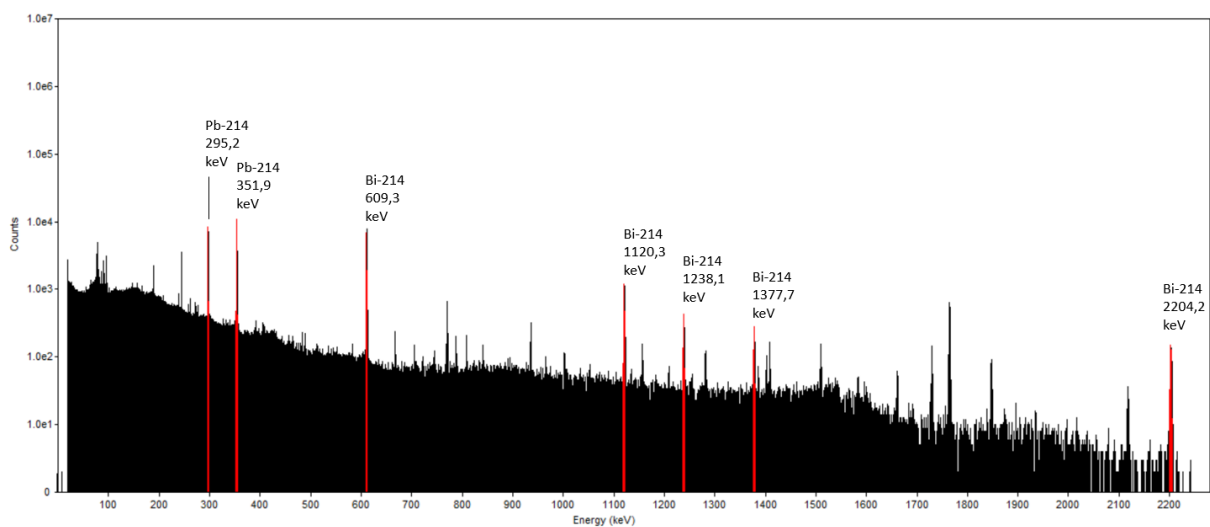


Abbildung 3: Gammaspektrum RG-U1-Standard, Untergrundkorrigiert, ausgewertete Peaks rot markiert und beschriftet.

Es wurde davon ausgegangen, dass in dem Standard das säkuläre Gleichgewicht der U-238-Zerfallsreihe identifiziert (siehe Tabelle 4). Die Aktivität A des Standards wurde mit den Emissionshäufigkeiten (rel.Intensität I [23]) multipliziert um die theoretische Zählrate N_{theo} in cps (Counts per Second) zu erhalten (Formel 3).

$$N_{theo} = A \cdot I \quad (3)$$

Die tatsächlich gemessenen Zählraten Z der Peaks aus Abbildung 3 wurden durch die Messzeit t_{mess} geteilt, um die tatsächlichen Zählraten N_{mess} zu ermitteln (Formel 4).

$$N_{mess} = \frac{Z}{t_{mess}} \quad (4)$$

Ein Vergleich der theoretischen Zählraten N_{theo} mit den tatsächlich gemessenen Zählraten (N_{mess}) ergibt die Effizienz ε für die jeweiligen Energien der Peaks (Formel 5). Die Effizienz ε wurde gegen die Energie in keV aufgetragen und ein exponentieller Fit durch die Werte gelegt (Abbildung 4).

$$\varepsilon = \frac{N_{mess}}{N_{theo}} \quad (5)$$

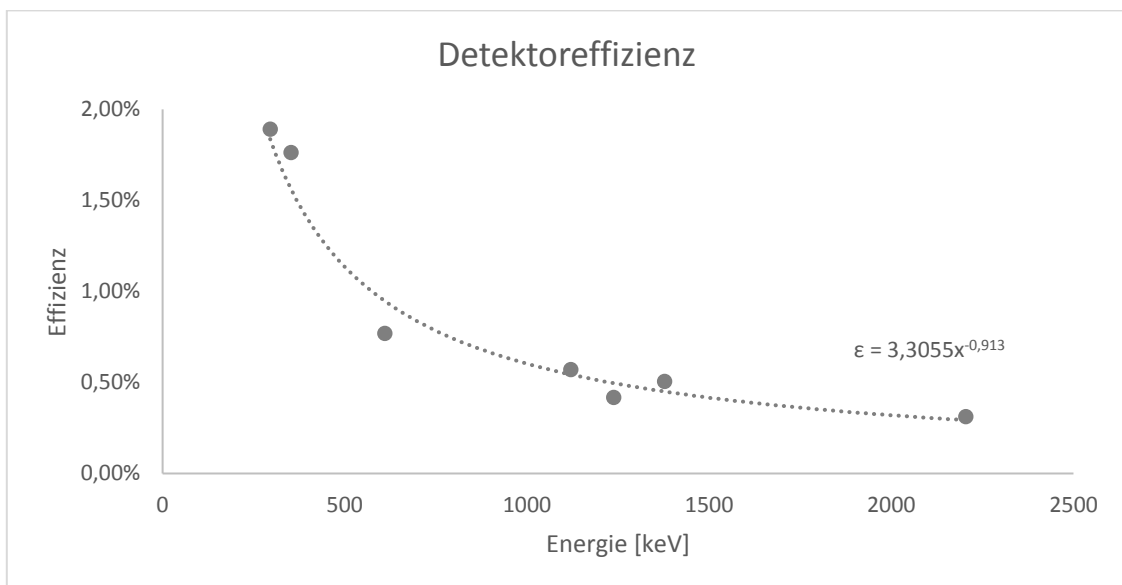


Abbildung 4: Graphische Bestimmung der Detektoreffizienz: Auftragung der Effizienz gegen die Energie.

$$\varepsilon = 3,3055x^{-0,913} \quad (6)$$

x = Energie in keV

Die Formel dieser Trendlinie (Formel 6) ergibt die Messeffizienz des Detektors ε ab etwa 295 keV aufwärts mit einem abgeschätzten Fehler von 0,02%. Für 477,6 keV beträgt die Detektoreffizienz somit 1,2%.

Tabelle 4: Detektoreffizienzkalibrierung.

Nuklid	Energie [keV]	rel. Intensität I	HWZ [s]	Zählrate Z	Zählrate pro Sekunde N_{mess} [cps]	theoretische Zählrate N_{theo} [cps]	Effizienz ϵ
Pb-214	295,2	19,30%	1608	19673±152	14,05±0,11	742,71	1,89%
Pb-214	351,9	37,60%	1608	35719±209	25,51±0,15	1446,95	1,76%
Bi-214	609,3	46,10%	1194	19101±160	13,64±0,11	1774,05	0,77%
Bi-214	1120,3	15,10%	1194	4639±76	3,31±0,05	581,09	0,57%
Bi-214	1238,1	5,79%	1194	1305±45	0,93±0,03	222,86	0,42%
Bi-214	1377,7	4,00%	1194	1090±40	0,78±0,03	153,96	0,51%
Bi-214	2204,2	5,08%	1194	856±34	0,61±0,02	195,53	0,31%

3.3.2. Geometriefaktor

Da die Proben, um die Probenmenge zu verringern, nicht in dem großen Marinellibecker gemessen werden sollten, wurde einmalig über die Quantifizierung von Be-7 in verschiedenen Geometrien Geometriefaktoren ermittelt.

Es wurde ein Marinellibecker in der Größe des Standards mit TR.S gefüllt und gemessen. Die Zählrate $Z(t)$ wurde mit Hilfe der Formel 7 ($t_{1/2}$ = Halbwertszeit Be-7 ins s) auf den Zeitpunkt der Probenentnahme zurückgerechnet (Z_0). Wird dieser Wert durch die Messzeit t_{mess} , die relative Intensität I und die Messeffizienz ϵ geteilt wird (Formel 8) ergibt sich die theoretische Anzahl der Zerfälle Z_{theo} in der Probe. Im großen Marinellibecker entspricht dies, aufgrund der gleichen Geometrie im Vergleich zum Standard, der tatsächlichen Aktivität A in Becquerel Bq.

$$Z_0 = \frac{Z(t)}{e^{-\lambda \cdot t}} \quad \text{mit } \lambda = \frac{\ln(2)}{t_{1/2}} \quad (7)$$

$$Z_{\text{theo}} = \frac{Z_0}{t_{\text{mess}} \cdot \epsilon \cdot I} \quad (8)$$

Außerdem wurde der Schlamm in einem halbgefüllten und einem vollgefüllten Probenbecher gemessen und die theoretische Anzahl der Zerfälle Z_{theo} in der Probe

errechnet. Der Vergleich dieser theoretischen Anzahl der Zerfälle für eine Masse von 385 g (Tabelle 5) zeigt, dass Z_{theo} für die Probenbecher höher ausfällt, da hier aufgrund der anderen Geometrie höhere Zählraten detektiert werden. Diese Werte können also nicht der tatsächlichen Aktivität gleichgesetzt werden. Daher wurde für beide Geometrien je ein Geometriefaktor G erstellt (Formel 9), um die tatsächlichen Aktivitäten in anderen Geometrien als der des Standards ermitteln zu können.

$$G = \frac{Z_{theo}(385 \text{ g Probenbecher})}{Z_{theo}(385 \text{ g Gro\sser Marinellibecher})} \quad (9)$$

Tabelle 5: Geometriefaktoren.

Probe	Masse m [kg]	Theor. Anzahl Zerfälle Z_{theo} in Probe [Bq]	Theor. Anzahl Zerfälle Z_{theo} in 0,385 kg [Bq]	Geometriefaktor G
Gro\sser Marinellibecher	0,385	213,44±1,66	213,4±1,7	100,0%
Probenbecher voll	0,100	56,97±0,79	219,3±3,0	102,8%
Probenbecher halbvoll	0,050	37,36±0,63	287,7±4,9	134,8%

Die Aktivität einer Probe kann nun durch Formel 10 bestimmt werden.

$$A = \frac{Z_0}{t_{mess} \cdot \epsilon \cdot I \cdot G} \quad (10)$$

3.3.3. Einfluss des Wassergehalts auf die Messeffizienz

Um den Einfluss des Wassergehalts der Probe auf die Messeffizienz zu untersuchen wurde ein Marinellibecher mit feuchtem TR.S vollständig gefüllt und gemessen. Anschließend wurde der Schlamm in diesem Marinellibecher getrocknet und erneut gemessen. Au\sserdem wurde ein Marinellibecher gemessen, der vollständig mit trockenem TR.S gefüllt war. Aus Tabelle 6 wird ersichtlich, dass Füllmenge und Wassergehalt die Messeffizienz beeinflussen können.

Tabelle 6: Messeffizienzunterschiede zwischen feuchtem und getrockneten Klärschlamm.

Probe	Inhalt [kg]	Aktivität A [Bq]
Marinellibecher getrocknet voll	0,2	143,3±1,3
Marinellibecher getrocknet	0,08	67,6±0,9
Marinellibecher nass	0,3835	53,9±0,8

Wird das Probengefäß mit einer großen Menge der Probe befüllt und außerdem sehr dicht gepackt, so kommt es zur Selbstabsorption der Strahlung. Auch Wasser in der Probe führt zu mehr Selbstabsorption. Diese Effekte führen dazu, dass unterschiedliche Aktivitäten gemessen werden obwohl die gleiche Beryllium-7-Menge in der Probe vorhanden ist. In der nassen Probe wird nur 79% der Aktivität der getrockneten Probe mit gleicher Berylliummasse detektiert. Auch beim Vergleich zwischen dem komplett gefüllten und dem nur teils gefüllten Marinellibecher mit der getrockneten Probe kann dieser Effekt beobachtet werden.

Die Unsicherheit dieses direkten Vergleichs der Aktivitäten liegt etwa im Bereich der Unsicherheit der Detektoreffizienz ϵ . Diese Unsicherheit spielt in der Auswertung aber keine Rolle, da nur das Verhältnis der Aktivitäten der Extrakte zu denen der Klärschlammrückstände untersucht wurde.

3.4. Gammaspektrum TR.S

Abbildung 5 zeigt das Gammaspektrum einer 20 h Messung von TR.S in einem großen Marinellibecher. Die wesentlichen Peaks sind rot markiert und mit den zugehörigen Nukliden und Energien beschriftet. Die meisten Peaks gehören zu Radionukliden der Uran- und Thoriumzerfallsreihen (Tabelle 7). Jedoch sind die stärksten Peaks nicht diesen Nukliden zuzuordnen. Der mit Abstand intensivste Peak bei 477,6 keV ist dem Zerfall von Beryllium-7 zuzuordnen, der zweitintensivste bei 1460,8 keV dem K-40. Erstaunlich ist der Fund eines Peaks bei 364,5 keV. Dieser ist dem I-131 zuzuordnen, welches in der Radiomedizin zur Behandlung von Schilddrüsenkrebs verabreicht wird [24]. Dieses Nuklid wurde auch schon bei früheren Untersuchungen des Schlammes gefunden [13]. Auch Cs-137 ist im Klärschlamm aufzufinden (661,7 keV). Dies ist ein Spaltprodukt von U-235, welches im Wesentlichen durch den Reaktorunfall in

Tschernobyl und den anschließenden Fallout über große Teile Europas verteilt wurde [25]. Aufgrund der langen Halbwertszeit von etwa 30 Jahren befindet es sich immer noch in den oberen Bodenschichten, woraus es durch Regenwasser gelöst wird und somit ins Abwasser gelangt.

Tabelle 7: Nuklide in TR.S.

Nuklid	Energie [keV]	Zerfallsreihe
U-235	185,7	U-235
Th-227	210,6	U-235
Pb-214	238,4	U-238
I-131	364,5	-
Be-7	477,6	-
Rn-222	511	U-238
Bi-214	609,3	U-238
	1120,3	
	1238,1	
	1764,5	
	2204,2	
Cs-137	661,7	-
Pa-234	796,1	U-238
Ac-228	911,2	Th-232
	969,0	
K-40	1460,8	-
Tl-210	1590,0	U-238

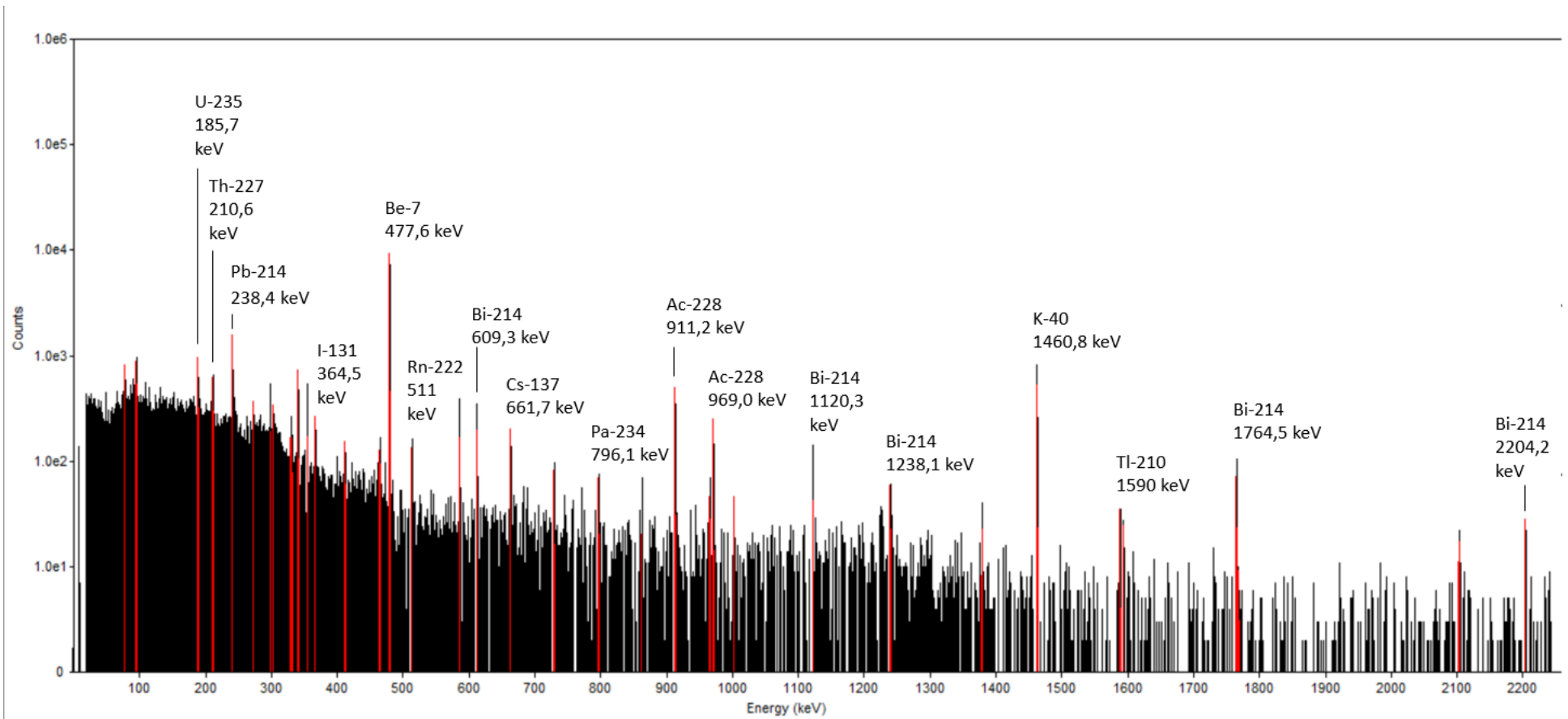


Abbildung 5: Gammaskopogramm TR.S in großem Marinellibecker, 20 h Messzeit.

3.5. Be-7-Gehalt in Klärschlämmen und Klärschlammasche

Um die Be-7-Aktivität in den Klärschlämmen und der Asche vergleichen zu können wurden Probenbecher mit einem Volumen von 120 ml mit den getrockneten Schlämmen und der Asche gefüllt und je 20 Stunden lang am Ge(Li)-Detektor gemessen.

In allen Spektren waren deutliche Peaks bei 477,6 keV sichtbar. Die Zählraten der Peaks wurden ermittelt und mit Hilfe der Formel 7 auf den Probenentnahmezeitpunkt (14.02.2018, 12:00 Uhr) zurückgerechnet.

Anschließend wurde dieser Wert Z_0 durch die Messeffizienz des Detektors bei 477,6 keV (1,2%), relativen Intensität des Peaks I (10,52%), den Geometriefaktor G (102,76% für vollgefüllte Probenbecher, 134,78% für halb gefüllte Probenbecher) und durch die Messzeit t_{mess} geteilt, um die tatsächliche Aktivität A zum Zeitpunkt der Probenentnahme in Becquerel (Bq) zu erhalten (Formel 10). Die Spezifische Aktivität wurde mit Hilfe der Formel 11 berechnet, indem die Aktivität durch die Masse der Probe geteilt wurde.

$$a = \frac{A_{\text{Probe}}}{m_{\text{Probe}}} \quad (11)$$

Tabelle 8: Aktivität von Be-7 in Klärschlämmen und Klärschlammasche.

Probe	Inhalt [kg]	Aktivität A [Bq]	Spezifische Aktivität a [Bq/kg]
TR.J	0,100	20,8±0,5	208,5±4,6
VD.J	0,042	17,9±0,4	427,0±10,2
TR.D	0,100	4,7±0,3	47,0±2,5
Roh.D	0,028	0,2±0,1	6,6±3,2
TR.S	0,100	55,4±0,8	554,4±7,8
Prim.S	0,050	19,8±0,5	396,8±9,7
Asche.S	0,043	102,3±1,1	2378,0±24,60

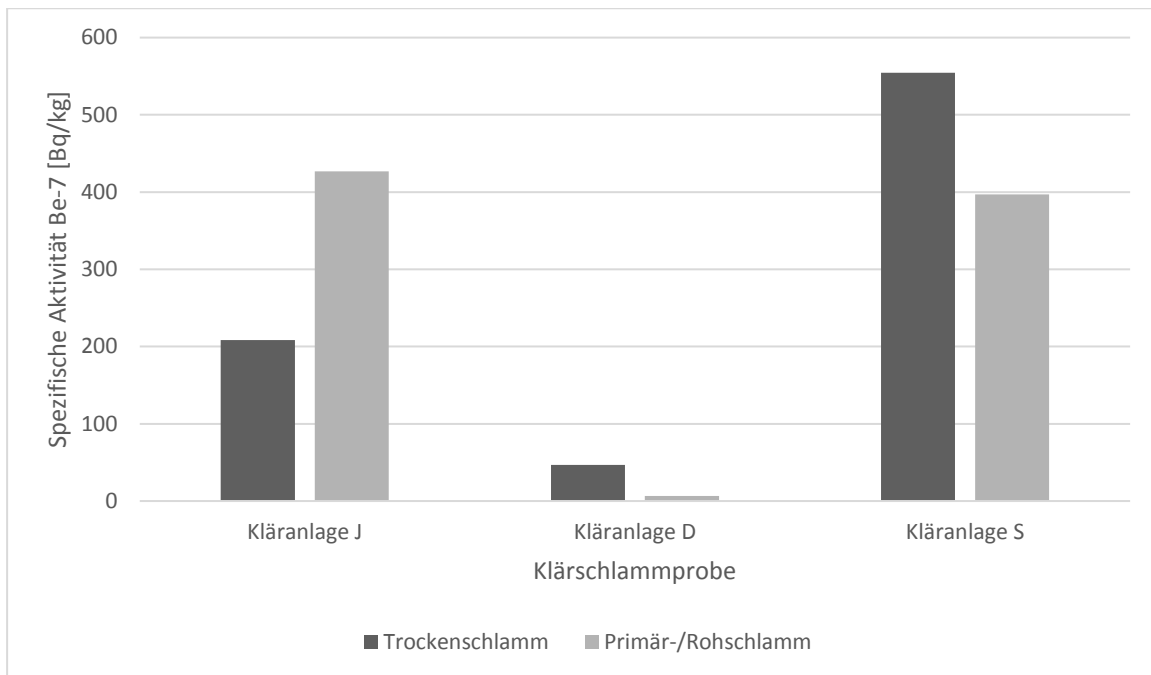


Abbildung 6: Spezifische Aktivitäten des Beryllium-7 in unterschiedlichen, getrockneten Klärschlammproben.

In Tabelle 8 sind die Aktivitäten und Spezifischen Aktivitäten der unterschiedlichen Klärschlammproben aufgelistet. Im Schlamm aus Kläranlage D ist die kleinste Spezifische Beryllium-7-Aktivität mit 47 Bq/kg im Trockenschlamm nachweisbar. Der Rohschlamm enthält fast kein Beryllium-7, hier ist nur eine Spezifische Aktivität von etwa 7 Bq/kg nachzuweisen.

Vielfach höhere Aktivitäten sind dagegen in den Schlämmen aus den Kläranlagen J und S zu finden, wobei besonders der TR.S eine hohe Spezifische Aktivität von 554 Bq/kg aufweist. Generell lässt sich nicht sagen, in welchem Prozessschritt der Wasserklärung sich besonders viel Beryllium-7 im Schlamm ansammelt, da aus Kläranlage S der Trockenschlamm, aus Kläranlage J jedoch der Schlamm aus dem Voreindicker eine höhere Spezifische Aktivität aufweist und im Schlamm aus Kläranlage D kaum Aktivität vorhanden ist.

Bei der Veraschung des TR.S kam es aufgrund des Masseverlusts (organische Bestandteile) zu einer Aufkonzentrierung der Be-7-Aktivität. Die Asche enthält eine Spezifische Be-7-Aktivität von 2378 Bq/kg.

Bei der Aufkonzentrierung von 170 l Regenwasser auf 1 l wurde in eine Aktivität 62 ± 16 Bq in 26 ml gemessen [12]. Eine äquivalente Aktivität ist in einer Masse von nur 112 g des Klärschlammes TR.S zu finden.

Aufgrund der hohen Aktivität wurden TR.S und die Asche daraus für die Extraktionsversuche ausgewählt.

4. Extraktion des Be-7

Extraktionsversuche wurden mit TR.S durchgeführt, da dieser die höchste Aktivität aufwies. Es wurden Versuchsreihen mit unterschiedlich konzentrierter Salzsäure und unterschiedlichen Aufschlammmethoden durchgeführt.

4.1. Methoden der Be-7-Extraktion aus Klärschlamm und Asche

4.1.1. Extraktion aus Asche

Ein Teil des Trockenschlammes aus Kläranlage S wurde einige Stunden bei 800–950°C im Muffelofen verascht. Nach dem Abkühlen wurde der orangefarbene, klumpige Feststoff zu einem gelb-orangefarbenen Pulver gemörsert.

Es wurden je 8 g Asche von TR.S mit 100 ml unterschiedlich konzentrierter HCl (3 mol/l, 10 mol/l, 12 mol/l) für 5 min geschüttelt. Die Asche wurde bei vermindertem Druck abfiltriert und dreimal mit etwa 5 ml HCl nachgespült. Der Filterkuchen wurde für die Gammadetektor-Messung bei Raumtemperatur (RT) getrocknet, gewogen und gemörsert. Das Filtrat wurde gewogen und am Gammadetektor gemessen.

4.1.2. Aufschlännen durch Schütteln

Es wurden je 30 g TR.S abgewogen und einmal mit HCl (100 ml; 1,5 mol/l) und einmal mit HCl (100 ml; 6 mol/l) versetzt. Die Ansätze wurden 30 min auf der Rüttelplatte geschüttelt.

Der 1,5 mol/l-HCl-Ansatz wurde abfiltriert. Der 6 mol/l-HCl-Ansatz wurde bei 2100 rpm 3 min lang zentrifugiert, um die Überstände vom Bodensatz zu trennen.

Das Filtrat, bzw. der Überstand wurden gewogen und am Ge(Li)-Detektor gemessen. Der Filterkuchen, bzw. der Bodensatz wurden vollständig bei RT getrocknet und anschließend auch gewogen und am Gammadetektor gemessen.

4.1.3. AufschlÄmmen durch Röhren

Es wurden 6 Ansätze von jeweils 30 g TR.S mit 100 ml unterschiedlich konzentrierter HCl (1 mol/l; 1,5 mol/l; 2 mol/l; 3 mol/l; 4 mol/l; 5 mol/l) versetzt und mit einem Röhrfisch 10 min lang auf dem Magnetröhler geröhrt. Die Ansätze wurden 3 min bei 2100 rpm zentrifugiert und die Überstände dekantiert. Die Bodensätze wurden erneut mit 60 ml HCl für 10 min geröhrt. Es wurde erneut zentrifugiert. Die gesammelten Überstände wurden gewogen und am Gammadetektor gemessen. Der Bodensatz wurde bei RT getrocknet, gewogen und am Gammadetektor gemessen.

4.1.4. AufschlÄmmen durch Kochen

30 g TR.S wurden 30 min mit HCl (125 ml, 2 mol/l) erhitzt und anschließend bei 2100 rpm für 3 min abzentrifugiert. Der Bodensatz wurde erneut mit HCl (60 ml, 2 mol/l) für 15 min aufgekocht. Erneut wurde abzentrifugiert, der Bodensatz wurde bei RT getrocknet, gewogen und am Gammadetektor gemessen. Die gesammelten Überstände wurden bei vermindertem Druck über eine Glasfritte abfiltriert, gewogen und am Gammadetektor gemessen.

4.1.5. Säulenchromatographische Aufreinigung über Ionenaustauscherharz

Dowex® 1x8 Anionenaustauscherharz (funktionelle Gruppe Trimethylammonium, Gegenion Cl⁻) wurde in leicht mit HCl angesäuertem destilliertem Wasser aufgeschlÄmmt und 20 cm hoch in eine Säule mit 0,9 cm Durchmesser gefüllt. Die Säule wurde mit 20 ml konz. Salzsäure konditioniert. Anschließend wurde die gesamte Lösung der Extraktion mit 1,5 mol/l HCl aus 4.1.2 auf die Säule gegeben und mit konzentrierter Salzsäure eluiert. Es wurden eine 45 ml große Fraktion und eine 20 ml große Fraktion aufgefangen und am Gammadetektor gemessen.

Der Extrakt aus 4.1.4 wurde auf der Heizplatte eingedampft bis er schwarz und dickflüssig war. Der Rückstand wurde mit konzentrierter HCl aufgenommen und auf eine zweite mit konz. HCl konditionierte Säule überführt. Es wurde erneut mit konz. HCl eluiert und mehrere Fraktionen von 5 bis 15 ml aufgefangen und am Gammadetektor gemessen.

4.2. Ergebnisse der Extraktionsversuche

4.2.1. Extraktion aus Asche

Um das Be-7 zu extrahieren wurde ein Teil des Klärschlammes TR.S verascht und das Be-7 mit unterschiedlich konzentrierter Salzsäure extrahiert (siehe 4.1.1).

Die Extraktion des Beryllium-7 war aus der Asche leichter zu bewerkstelligen als aus dem Schlamm, da alle organischen Bestandteile entfernt wurden und eine Quellung der Asche ausblieb. Somit konnte die gesamte Salzsäure von der Asche abgetrennt werden.

Tabelle 9 zeigt die Extraktion von Be-7 bei verschiedenen HCl-Konzentrationen. Die Extraktion hat mit konzentrierter Salzsäure am besten funktioniert, hier konnten 18% des Berylliums extrahiert werden. Dieser Prozentsatz ist auf die absoluten Aktivitäten der Proben bezogen (Formel 12). Aufgrund der langen Messzeiten wurden alle Versuche nur einmal durchgeführt. Die Ergebnisse sind daher mit einer gewissen Unsicherheit behaftet. Es kann jedoch trotzdem ausgesagt werden, dass bei allen drei Extrakten nur geringe Ausbeuten erzielt werden konnten.

Dies liegt vermutlich daran, dass bei der Erhitzung Berylliumoxid BeO entstanden ist, welches schwer löslich in Wasser und Säuren ist [19]. Hier könnte eine Erhitzung mit konz. Salzsäure oder ein Aufschluss vor der Extraktion bessere Ergebnisse erzielen.

$$Ausbeute = \frac{A_{Extrakt}}{A_{Extrakt} + A_{Filterkuchen}} \quad (12)$$

Tabelle 9: Extraktion von Beryllium-7 aus Klärschlamm-Asche.

Probe	HCl-Konz. [mol/l]	Inhalt [kg]	Aktivität A [Bq]	Ausbeute
Extrakt	3 mol/l	0,144	2,8±0,2	12%
Filterkuchen	3 mol/l	0,006	20,6±0,5	
Extrakt	10 mol/l	0,117	3,1±0,2	13%
Filterkuchen	10 mol/l	0,006	19,6±0,5	
Extrakt	12 mol/l	0,120	3,8±0,2	18%
Filterkuchen	12 mol/l	0,006	17,2±0,5	

4.2.2. Extraktion aus Klärschlamm

Zur Extraktion des Be-7 aus Klärschlamm wurde dieser mit Salzsäure unterschiedlicher Konzentration versetzt und mit unterschiedlichen Methoden aufgeschlämmt (siehe 4.1.2–4.1.4).

Eine Methode bestand darin den Klärschlamm mit der Salzsäure zu schütteln, dadurch quoll der Klärschlamm stark auf und es konnte nur wenig Extrakt entnommen werden. Dies wurde durch Filtration und Zentrifugation versucht. Es stellte sich heraus, dass der Schlamm zu feinporig war und deshalb das Filterpapier verstopfte. Auch die Zentrifugation ergab keine klare Abtrennung des Extraktes vom Bodensatz. Es konnten somit nur geringe Ausbeuten von etwa 35% Be-7 im Extrakt gewonnen werden.

Daher wurde entschieden, weitere, besser vergleichbare Versuche durchzuführen, bei welchen der Schlamm jeweils mit einer äquivalenten Menge Salzsäure per Rührfisch auf einer Magnetrührplatte eine konstante Zeit gerührt wurde. In dieser, im Vergleich zur Zeit des Schüttelns, kürzeren Zeit quoll der Klärschlamm nicht so stark auf und es konnte immer eine vergleichbare Menge Extrakt entnommen werden. Durch die große Masse des Klärschlammes war jedoch ein gleichmäßiges Rühren schwierig und der Klärschlamm verteilte sich nicht gleichmäßig in der Lösung, weshalb vielleicht nicht die gesamte mögliche Menge an Beryllium-7 durch diese Methode extrahiert werden konnte.

Dennoch gab diese Methode vergleichbare Werte. Es stellte sich heraus, dass mit Salzsäure mit einer Stoffmengenkonzentration von 2 mol/l am meisten Beryllium-7 aus dem Klärschlamm gelöst werden kann. Hier konnten 52% der Aktivität der 30 g TR.S extrahiert werden, mit geringeren, wie auch mit höheren Konzentrationen an HCl fiel die Ausbeute geringer aus.

Um die Berylliumausbeute im Extrakt weiter zu erhöhen wurde ein Ansatz mit 2 mol/l Salzsäure aufgeköcht. Dadurch kam es zu einer besseren Durchmischung der Lösung und mehr Beryllium-7 konnte extrahiert werden. 80% der Berylliumaktivität befanden sich nach der Trennung im Extrakt, somit sind nur etwa 20% im Filterkuchen zurückgeblieben.

Die Aktivitäten der Extrakte und der Filterkuchen sind zur Übersicht noch einmal in Tabelle 10 aufgeführt.

Tabelle 10: Extraktion von Be-7 aus TR.S.

Probe	HCl-Konz. [mol/l]	Inhalt [kg]	Aktivität A [Bq]	Ausbeute
Gerührt:				
Extrakt	1	0,132	8,9±0,4	43,4%
Filterkuchen	1	0,026	16,7±0,4	
Extrakt	1,5	0,124	9,4±0,4	51,5%
Filterkuchen	1,5	0,027	8,8±0,4	
Extrakt	2	0,122	9,9±0,4	52,4%
Filterkuchen	2	0,027	9,0±0,4	
Extrakt	3	0,118	9,5±0,4	49,4%
Filterkuchen	3	0,028	9,8±0,4	
Extrakt	4	0,128	9,4±0,4	46,3%
Filterkuchen	4	0,028	11,0±0,4	
Extrakt	5	0,130	7,1±0,4	40,9%
Filterkuchen	5	0,028	10,2±0,4	
Geschüttelt:				
Extrakt	1,5	0,038	7,9±0,3	34,4%
Filterkuchen	1,5	0,033	15,0±0,4	
Extrakt	6	0,055	7,4±0,3	35,0%
Filterkuchen	6	0,027	13,8±0,4	
Erhitzt:				
Extrakt	2	0,164	9,1±0,5	79,9%
Filterkuchen	2	0,028	2,3±0,3	

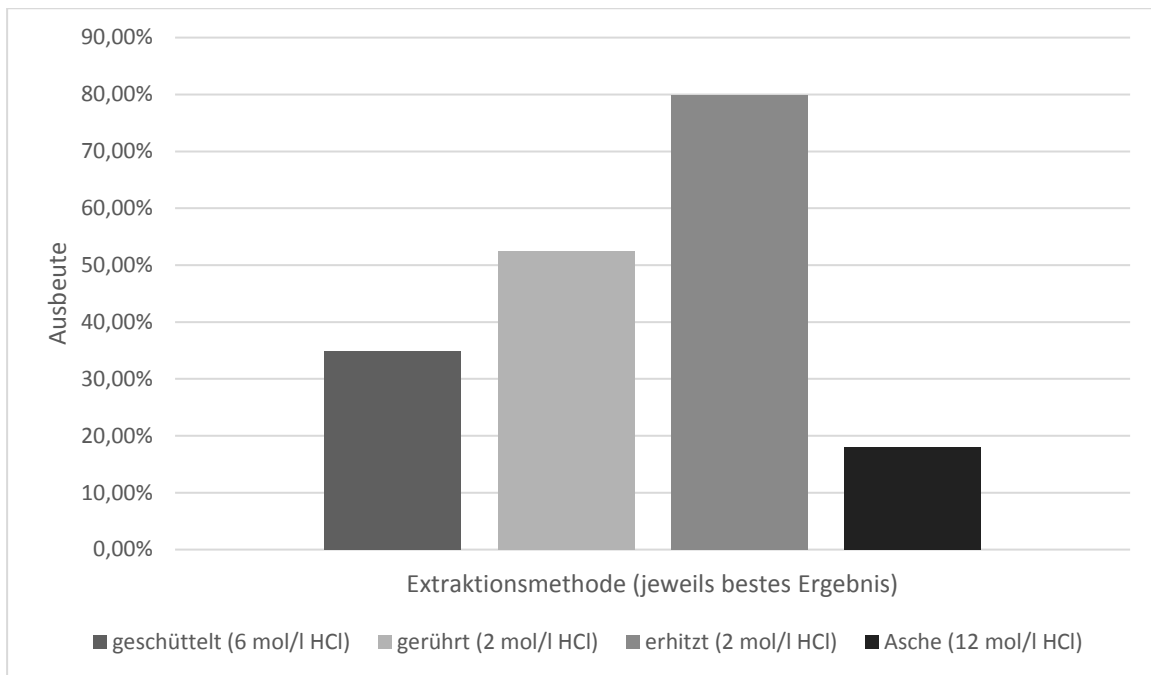


Abbildung 7: Beste Ausbeuten der drei Extraktionsmethoden aus Schlamm und aus der Asche.

In Abbildung 7 sind die jeweils höchsten Ausbeuten der unterschiedlichen Extraktionsmethoden aus dem Schlamm und der Asche aufgetragen. Das Diagramm Abbildung 7: Beste Ausbeuten der drei Extraktionsmethoden aus Schlamm und aus der Asche verdeutlicht noch einmal, dass die Extraktion aus den Klärschlämmen weitaus bessere Ergebnisse erzielt als die Extraktion aus Klärschammasche, in der das Beryllium wahrscheinlich als schlecht lösliches BeO vorliegt. Die beste Extraktionsmethode besteht darin, den Klärschlamm unter ständigem Rühren mit 2 mol/l HCl zu erhitzen, um so 80% des Berylliums zu extrahieren.

Dieses Ergebnis liegt weit über der Ausbeute an Be-Aktivität, die beim Einengen von 170 l Regenwasser erzielt werden konnte [12]. Da diese Methode einen Zeitaufwand von mindestens einer Halbwertszeit des Berylliums bedeutet, können so nur Ausbeuten von unter 50% Be-Aktivität erzielt werden.

Für die Nutzung als Tracer ist der Berylliumextrakt noch nicht nutzbar, da er zu viele anorganische, wie organische Verunreinigungen enthält. Daher wurde entschieden eine erste Aufreinigung über ein Ionenaustauscherharz durchzuführen.

4.2.3. Säulenchromatographische Aufreinigung des geschüttelten 1,5 mol/l HCl Extraktes

Zur Entfernung unerwünschter Anionen und zur Abtrennung von den meisten Kationen wurde die Lösung aus der Extraktion mit 1,5 mol/l HCl und der Methode des Ausschlämmens durch Schütteln (siehe 4.1.2) über ein Anionenaustauscherharz gegeben und mit konzentrierter HCl eluiert (siehe 4.1.5).

Der Extrakt enthielt sehr viele unbekannte Trüb- und Schwebstoffe, was nach einiger Zeit zum Verstopfen der Säule und einer langsamen, unregelmäßigen Tropfgeschwindigkeit führte.

Tabelle 11: Elution der Ionentauschersäule (Substrat: Extrakt, 1,5 mol/l HCl, geschüttelt).

Probe	Inhalt [kg]	Aktivität A [Bq]
Extrakt, 1,5 mol/l HCl, geschüttelt	0,038	7,9±0,3
Fraktion 1 (45 ml)	0,056	6,5±0,3
Fraktion 2 (20 ml)	0,024	0,1±0,1

Tabelle 11 zeigt die Aktivitäten des Extraktes und der zwei erhaltenen Fraktionen. Insgesamt wurden 83% der gesamten Aktivität des im Extrakt enthaltenen Berylliums mit den ersten 45 ml wieder eluiert. Diese Beobachtung stimmt gut mit der bestehenden Literatur überein, in der beschrieben wird, dass das Beryllium-7 zu Beginn eluiert [26].

Allerdings wurden im Versuch sehr große Fraktionen genommen, wodurch sich der genaue Elutionszeitpunkt des Berylliums nicht bestimmen ließ.

4.2.4. Säulenchromatographische Aufreinigung des erhitzten 2 mol/l HCl Extraktes

Zur Aufreinigung und um die Retentionszeit genauer bestimmen zu können wurde eine zweite Ionentauschersäule mit dem Extrakt des erhitzten und gerührten 2 mol/l HCl Ansatzes (siehe 4.1.4) befüllt (siehe 4.1.5).

Um ein anfangs direktes Durchlaufen des Extraktes zu vermeiden wurde der Extrakt eingedampft. Dabei fielen aus der vormals klaren Lösung viele Stoffe aus und eine

schwarze, dickflüssige Masse blieb zurück. Diese wurde mit konz. HCl aufgenommen und auf die Säule gegeben. Auch bei dieser Säule war die Tropfgeschwindigkeit sehr gering. Bei weiteren Versuchen sollte das Eindampfen weggelassen werden.

In Tabelle 12 sind die Fraktionen mit ihrem Volumen und den Aktivitäten an Beryllium-7 aufgelistet. Es wird deutlich, dass der Großteil des Berylliums erst mit der dritten Fraktion eluiert wird. Die ersten 13 ml Eluat stellen somit das Totvolumen der Säule dar. Die darauffolgenden 3 Fraktionen mit einem Volumen von 30 ml enthalten mit 11 Bq insgesamt 92% des eluierten Beryllium-7.

Die aufsummierte Aktivität an Beryllium-7 der Fraktionen ist höher als die im Extrakt. Dies liegt an der Selbstabsorption der Gammastrahlung in der Probe aufgrund des sehr viel höheren Füllvolumens.

Tabelle 12: Elution der Ionentauschersäule (Substrat: Extrakt, 2 mol/l HCl, erhitzt).

Probe	Volumen [ml]	Inhalt [kg]	Aktivität A [Bq]	Anteil Be-7
Extrakt, 2 mol/l HCl, erhitzt		0,1642	9,1±0,5	
Fraktion 1	5	0,004	0,3±0,1	2,5%
Fraktion 2	8	0,009	0,6±0,1	4,9%
Fraktion 3	8	0,012	5,7±0,3	46,9%
Fraktion 4	8	0,011	1,8±0,3	14,7%
Fraktion 5	14	0,016	3,8±0,3	30,8%
Fraktion 6	15	0,013	0,1±0,1	0,3%

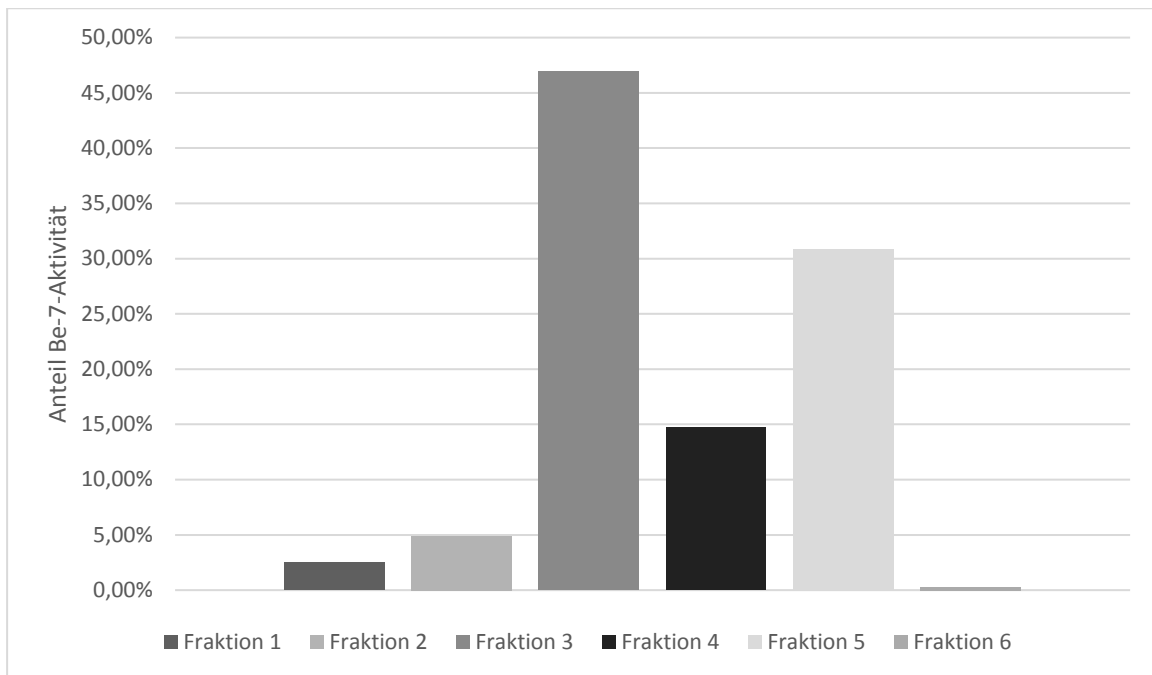


Abbildung 8: Auftragung des Anteils der Beryllium-7-Aktivität der einzelnen Fraktionen an der gesamten eluierten Beryllium-7-Aktivität.

Auch aus Abbildung 8 wird deutlich, dass der größte Anteil der Aktivität ab Fraktion 3 eluiert. Der Anteil in Fraktion 5 ist höher als in Fraktion 4, da Fraktion 5 ein deutlich höheres Volumen hat.

Insgesamt wurden von den 80% eluiertem Beryllium 92% wieder eluiert. Das heißt, dass in dem teilweise aufgereinigten Extrakt nun eine Ausbeute von 74% vorhanden ist, welche immer noch die Ausbeute aus eingengtem Regenwasser übersteigt.

5. Diskussion und Ausblick

In dieser Arbeit wurden die Aktivitäten verschiedener Klärschlämme untersucht und eine gute Extraktionsmethode für Be-7 aus ebendiesen gefunden.

Für die getrockneten Klärschlämme wurden die Aktivitäten und Spezifischen Aktivitäten durch Auswertung der Peaks bei 477,6 keV im Gammasktrum ermittelt. Der Trockenschlamm aus Kläranlage S wies mit 554 Bq/kg die höchste Spezifische Aktivität auf, weshalb dieser Schlamm für die Extraktionsversuche genutzt wurde. Beryllium löst sich gut in verdünnten Säuren [18], daher wurde untersucht, ob und mit welcher Konzentration Salzsäure Beryllium aus Klärschlamm lösen kann.

Eine Ausbeute von 80% an Beryllium konnte erzielt werden, indem Klärschlamm mit Salzsäure mit einer Konzentration von 2 mol/l erhitzt wurde. Zentrifugation und Filtration über eine Glasfritte ergaben eine klare Lösung. Eine weitere Aufreinigung des Extraktes erfolgte über das Anionenaustauscherharz Dowex 1x8. Dabei konnten 92% des Berylliums wiedergewonnen werden, wodurch die Ausbeute nach der Aufreinigung 74% betrug.

Neben dem Beryllium-7 konnten auch andere Peaks der Gammasktremen der Schlämme Radionukliden zugeordnet werden. Gefunden wurden vor allem Nuklide der Thorium- und Uranzerfallsreihen, wie Pa-231, Th-227, Fr-223, U235, Pb-214, Ra-226, Bi-214 und das allgegenwärtige K-40. Außerdem konnten Peaks dem in der Medizin zur Schilddrüsenkrebsbehandlungen genutzten I-131 und dem durch Reaktorunfälle freigesetzten Cs-137 zugeordnet werden. Diese Ergebnisse bestätigen frühere Untersuchungen vergleichbarer Klärschlämme [13].

Die Untersuchung weiterer Aufreinigungsschritte der Extrakte überstieg den Umfang dieser Arbeit. Die Aufreinigung über Dowex 1x8 hat im Prinzip funktioniert, da die Extrakte jedoch organische Bestandteile enthielten, könnten diese zu einem Fouling des Anionenaustauscherharz Dowex 1x8 geführt und die Aufreinigung gestört haben. Die organischen Bestandteile könnten z.B. mit Dichlormethan ausgewaschen werden. Es könnte auch eine bessere Extraktionsmethode aus Klärschlammasche, durch einen Aufschluss oder die Nutzung anderer Säuren, gefunden werden, um einen Extrakt ohne organische Bestandteile zu erhalten. Sinnvoll wäre anschließend eine Aufreinigung über ein spezifisches Ionenaustauscherharz, wie LN-Resin, welches Be^{2+} -

Ionen bindet und von den Radionukliden aus den Uran- und Thoriumzerfallsreihen abtrennen würde.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der Klärschlamm eine sehr gute Quelle für Beryllium-7 darstellt, da sich aus etwa 150 g TR.S mit wenig Aufwand in nur wenigen Stunden genau so viel Beryllium-7 extrahieren lässt, wie aus mehreren Litern Regenwasser, die aufwendig eingeeengt werden müssen.

Wenn ein Verfahren zur Aufreinigung etabliert werden kann, wäre die Extraktion aus Klärschlamm ein sehr effizienter Weg zum Erhalt von Beryllium-7-Tracermaterial. Durch die schnelle Aufarbeitung könnte so das relativ kurzlebige Be-7 ‚just in time‘ bereitgestellt werden.

6. Anhang

6.1. Abkürzungen

TR	Trockenschlamm	Z	Zählrate pro Messung
VD	eingedickter Rohschlamm	N	Zählrate pro Sekunde in cps
Prim	Primärschlamm	A	Aktivität in Bq
Roh	Rohschlamm	a	Spezifische Aktivität in Bq/kg
HCl	Salzsäure	ϵ	Detektoreffizienz
RT	Raumtemperatur	G	Geometriefaktor
rpm	rounds per minute	m	Masse
Bq	Becquerel [1/s]	t_{mess}	Messzeit
cps	Counts per second	$t_{1/2}$	Halbwertszeit in s
ml	Milliliter	HWZ	Halbwertszeit
l	Liter	z.B.	zum Beispiel
min	Minuten	R_{Trocken}	Trockenrückstand
cm	Centimeter	$R_{\text{Glüh}}$	Glührückstand
konz.	Konzentriert	keV	Kiloelektronenvolt
i.d.R.	in der Regel		
IAEA	International Atomic Energy Agency		
Rel.	Relative Intensität		
Intens., I			

6.2. Tabellen

Tabelle 1: Trockenrückstand Klärschlämme.	9
Tabelle 2: Masseverlust bei der Veraschung von getrocknetem TR.S.	10
Tabelle 3: Detektoreffizienzkalibrierung.	13
Tabelle 4: Geometriefaktoren.	14
Tabelle 5: Messeffizienzunterschiede zwischen feuchtem und getrockneten Klärschlamm.	15
Tabelle 6: Nuklide in TR.S.	17
Tabelle 7: Aktivität von Be-7 in Klärschlämmen und Klärschlammasche.	19
Tabelle 8: Extraktion von Beryllium-7 aus Klärschlammasche.	23
Tabelle 9: Extraktion von Be-7 aus TR.S.	25
Tabelle 10: Elution der Ionentauschersäule (Substrat: Extrakt, 1,5 mol/l HCl, geschüttelt).	27
Tabelle 11: Elution der Ionentauschersäule (Substrat: Extrakt, 2 mol/l HCl, erhitzt).	28

6.3. Abbildungen

Abbildung 1: Schema der Wasser- und Schlammbehandlung in einer Kläranlage.	7
Abbildung 2: Trockenrückstand in verschiedenen Klärschlammproben.	10
Abbildung 3: Gammaspektrum RG-U1-Standard, Untergrundkorrigiert, ausgewertete Peaks rot markiert und beschriftet.	11
Abbildung 4: Graphische Bestimmung der Detektoreffizienz: Auftragung der Effizienz gegen die Energie.	12
Abbildung 5: Gammaspektrum TR.S in großem Marinellibecher, 20 h Messzeit.	18
Abbildung 6: Spezifische Aktivitäten des Beryllium-7 in unterschiedlichen, getrockneten Klärschlammproben.	20
Abbildung 7: Beste Ausbeuten der drei Extraktionsmethoden aus Schlamm und aus der Asche.	26
Abbildung 8: Auftragung des Anteils der Beryllium-7-Aktivität der einzelnen Fraktionen an der gesamten eluierten Beryllium-7-Aktivität.	29

6.4. Literatur

1. F. M. Salih, A.E.P., K. Jayasekera, ^7Be levels in sewage sludge: a baseline study, *Instrumentation Science & Technology* **2004** 32(4), 433-444.
2. J. R. Arnold, H.A.A.-S., Beryllium-7 produced by cosmic rays, *Science* **1955**, 121(3144), 451-453.
3. H. W. Feely, R.J.L., C. G. Sanderson, Factors That Cause Seasonal Variations in Beryllium-7 Concentrations in Surface Air. *J. Environ. Radioactivity* **1989**, 9, 223-249.
4. D. E. Walling, Beryllium-7: The Cinderella of fallout radionuclide sediment tracers? *Hydrological Process* **2013**, 27, 830-844.
5. A. Taylor, W.H.B., M. J. Keith-Roach, L. Couldrick, The environmental behaviour of beryllium-7; implications for its use as a soil erosion tracer, *Geophysical Research Abstracts* **2010**, 12.
6. S. V. Hansson, J.M.K., K. Chen, R. Bindler, Beryllium-7 as a natural tracer for short-term downwash in peat, *Biogeochemistry* **2014**, 119, 329–339.
7. D. Kadako, D.O., Beryllium-7 as a tracer of surface water subduction and mixed-layer history, *Deep-Sea Research I* **1996** 43(2), 89-116.
8. S. Merchel, Über die Wechselwirkung der kosmischen Strahlung mit extraterrestrischer Materie: Radiochemische Bestimmung der Produktionsraten von kosmogenen langlebigen Radionukliden in Meteoriten, *Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät, Universität zu Köln* **1998**.
9. M. Altmaier et al., Glaciation history of Queen Maud Land (Antarctica) reconstructed from in-situ produced cosmogenic ^{10}Be , ^{26}Al and ^{21}Ne , *Polar Science* **2010**, 4(1), 42-61.
10. E.Strub et al., Glaciation history of Queen Maud Land (Antarctica) – New exposure data from nunataks, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, **2015**, 361, 599-603.
11. D. C. Aumann, Die Herstellung von trägerfreiem ^7Be im Kernreaktor über die sekundäre Kernreaktion $^7\text{Li}(p, n)^7\text{Be}$, *Radiochimica Acta*. **1967**, 64.
12. R. Roberg, Herstellung und Charakterisierung eines Beryllium-7 Tracers aus Regenwasser, *Fakultät für Mathematik und Physik, Institut für Radioökologie und Strahlenschutz, Leibniz Universität Hannover* **2016**.
13. F. Roemer, Radiochemische Untersuchung von Düngemitteln und Klärschlämmen, *Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät, Universität zu Köln* **2018**.
14. C. Jordan, J.E.D., R. C. Finkel, Be-10/Be-7 tracer of atmospheric transport and stratosphere-troposphere exchange, *Journal of Geophysical Research* **2003**, 108(D8), 4234.
15. D. Koch, D.R., Beryllium-10/Beryllium-7 as a tracer of stratospheric transport, *Journal of Geophysical Research* **1998**, 103(D4), 3907-3917.
16. W. H. Blake, D.E.W., Q. He, Fallout beryllium-7 as a tracer in soil erosion investigations, *Applied Radiation an Isotopes* **1999**, 51, 599-605.
17. N. Ryken, B.A.-B., W. Blake, Rapid an irreversible sorption behavior of Be-7 assessed to evaluate its use as a catchment sediment tracer, *Journal of Environmental Radioactivity* **2018**, 182, 108-116.
18. E. Schweder, Jander/Blasius Anorganische Chemie I. 17.Auflage, **2012**, Hirzel Verlag, Stuttgart.

19. A. F. Holleman, E.W., N. Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 101. Auflage **1995**, de Gruyter, Berlin.
20. B. Wiechmann, C.D., C. Kabbe, S. Brandt, I. Vogel, A. Roskosch, Klärschlamm Entsorgung in der Bundesrepublik Deutschland, Umweltbundesamt Deutschland **2013**.
21. wver.de/index.php/abwassertechnik/funktion-einer-kläranlage (entnommen 03.05.2018).
22. N. Lucke, , Kläranlagen und Kanalnetz in der Stadt Dresden, *Prävention und Gesundheitsförderung* **2014**, 9(3), 218-222.
23. S.Y.F. Chu, L.P.E., R.B. Firestone. The Lund/LBNL Nuclear Data Search Version 2.0. **1999**, nucleardata.nuclear.lu.se/toi/index.asp (entnommen 11.05.2018).
24. H. G. Heinze, U. Bohn, 131Jod-Therapie des autonomen Adenoms der Schilddrüse: Ergebnisse aus 7 Jahren*, *Dtsch med Wochenschr*, **1987**, 112(27),1073-1079.
25. W. Weiss et al., Tschernobyl — eine Rückschau: Der Reaktorunfall von Tschernobyl und die daraus resultierende Kontamination in der Bundesrepublik, *Physikalische Blätter* **1987**. 43(5), 125-130.
26. M. Knauer, Analyse der kosmogenen Radionuklide ^{10}Be , ^{14}C und ^{26}Al in Steinmeteoriten mittels Beschleuniger-Massenspektrometrie, *Fachbereich Chemie*, Universität Hannover **1994**.

7. Rohdaten

Probe	Inhalt [kg]	Zählrate Z	Fehler Zählrate Z	Datum	Uhrzeit	Sekunden seit 14.2. 12:00:00	Messzeit [s]	Geometrie -effizienz G	Aktivität A [Bq]	Fehler Aktivität A [Bq]	Spez. Aktivität a [Bq]	Fehler Spez. Aktivität a [Bq]
Schlämme:												
Großer Marinellibecher TR.S	0,385	19434	151	28.2.	13:22:57	1214577	72008,9	100,00%	213,44	1,66	554,39	4,31
Probenbecher voll TR.S	0,1	6073	84	16.2.	10:49:45	168585	72006,76	102,76%	55,44	0,78	554,39	7,81
Probenbecher halbvoll TR.S	0,05	4037	68	15.2.	09:49:01	78541	72006,62	134,78%	27,72	0,48	554,39	9,56
Marinellibecher voll getrocknet	0,2	14319	129	21.2.	10:19:03	598743	72008,32	129,26%	110,88	1,01	554,39	5,05
Marinellibecher getrocknet	0,08	6830	89	20.2.	12:34:56	520496	72007,08	152,34%	44,35	0,59	554,39	7,35
Marinellibecher nass	0,3835	5884	83	14.2.	13:40:40	6040	72007,24	25,33%	212,61	3,05	554,39	7,94
TR.D	0,1	476	25	22.2.	10:15:19	684919	72006,94	102,76%	4,70	0,25	46,97	2,51
TR.J	0,1	2626	56	26.2.	13:12:38	1041158	72006,82	134,78%	20,85	0,46	208,46	4,55
Roh.D	0,028	21	10	06.3.	09:18:14	1718294	72006,38	134,78%	0,18	0,09	6,59	3,22
VD.J	0,042	2148	50	2.3.	10:06:10	1375570	72006,64	134,78%	17,93	0,43	426,98	10,18
Prim.S	0,05	2004	48	15.3.	12:17:25	2506645	72006,46	134,78%	19,84	0,49	396,82	9,73
Asche	0,043	11480	116	7.3.	09:25:47	1805147	72007,47	134,78%	102,25	1,06	2378,02	24,60

Probe	Inhalt [kg]	Zählrate Z	Fehler Zählrate Z	Datum	Uhrzeit	Sekunden seit 14.2. 12:00:00	Messzeit [s]	Geometrie-effizienz G	Aktivität A [Bq]	Fehler Aktivität A [Bq]	Aus-beute
Geschüttelt:											
Extrakt 1,5 mol/l	0,038	905	33	5.3.	12:41:48	1644108	72006,3	134,78%	7,87	0,29	34,4%
Filterkuchen 1,5 mol/l	0,033	1494	41	16.3.	12:48:28	2594908	72006,4	134,78%	14,99	0,42	
Fraktion 1) 45 ml	0,056	713	29	9.3.	10:43:10	1982590	72006,26	134,78%	6,52	0,27	
Fraktion 2) 20 ml	0,024	5	6	8.3.	11:01:40	1897300	72006,2	134,78%	0,05	0,06	
Extrakt 6 mol/l	0,055	693	29	21.3.	13:23:17	3028997	72006,24	134,78%	7,42	0,32	35,0%
Filterkuchen 6 mol/l	0,027	1319	40	19.03.	14:07:27	2858847	72006,36	134,78%	13,77	0,43	
Gerührt:											
Extrakt 1 mol/l	0,132	625	27	22.03.	15:11:04	3121864	72006,14	102,76%	8,90	0,39	43,4%
Filterkuchen 1 mol/l	0,0256	880	32	6.4.	13:12:38	4410758	72006,14	134,78%	11,61	0,43	
Extrakt 1,5 mol/l	0,124	641	27	24.3.	14:32:48	3292368	72006,2	102,76%	9,37	0,40	51,5%
Filterkuchen 1,5 mol/l	0,027	685	31	4.4.	14:49:19	4243759	71991,94	134,78%	8,81	0,41	
Extrakt 2 mol/l	0,122	688	28	23.03.	12:06:03	3197163	72006,18	102,76%	9,91	0,41	52,4%
Filterkuchen 2 mol/l	0,027	710	30	3.4.	15:18:29	4159109	71991,94	134,78%	9,02	0,39	

Probe	Inhalt [kg]	Zählrate Z	Fehler Zählrate Z	Datum	Uhrzeit	Sekunden seit 14.2. 12:00:00	Messzeit [s]	Geometrie-effizienz G	Aktivität A [Bq]	Fehler Aktivität A [Bq]	Ausbeute
Extrakt 3 mol/l	0,118	635	27	26.3.	14:05:53	3463553	72006,24	102,76%	9,53	0,41	49,4%
Filterkuchen 3 mol/l	0,0283	693	31	11.4.	13:21:08	4843268	72008,1	134,78%	9,76	0,45	
Extrakt 4 mol/l	0,128	621	26	27.3.	13:11:09	3546669	72006,16	102,76%	9,43	0,40	46,3%
Filterkuchen 4 mol/l	0,028	817	31	7.4.	16:49:40	4510180	72008,06	134,78%	10,94	0,43	
Extrakt 5 mol/l	0,13	421	23	5.4.	11:53:51	4319631	72991,94	102,76%	7,09	0,39	40,9%
Filterkuchen 5 mol/l	0,0284	748	31	9.4.	09:48:32	4657712	72008,02	134,78%	10,24	0,43	
Erhitzt:											
Extrakt 2 mol/l	0,1642	500	26	10.4.	15:02:53	4762973	72008,06	102,76%	9,12	0,48	79,7%
Filterkuchen 2 mol/l	0,020935	141	18	23.4.	11:16:50	5872610	72006,18	134,78%	2,32	0,30	
Fraktion 1) 5 ml	0,003966	21	5	12.4.	15:54:25	4938865	72008,06	134,78%	0,30	0,07	2,5%
Fraktion 2) 8 ml	0,009025	41	7	13.4.	12:23:03	5012583	72008,04	134,78%	0,59	0,10	4,9%
Fraktion 3) 8 ml	0,012055	390	23	14.4.	12:26:14	5099174	72008,06	134,78%	5,71	0,34	46,9%
Fraktion 4) 8 ml	0,010574	107	16	24.4.	19:00:13	5986813	72006,16	134,78%	1,79	0,27	14,7%
Fraktion 5) 14 ml	0,016181	219	19	26.4.	12:53:15	6137595	72006,28	134,78%	3,75	0,33	30,8%
Fraktion 6) 15 ml	0,013149	2	5	20.4.	19:25:03	5642703	72006,1	134,78%	0,03	0,08	0,3%

Probe	Inhalt [kg]	Zählrate Z	Fehler Zählrate Z	Datum	Uhrzeit	Sekunden seit 14.2. 12:00:00	Messzeit [s]	Geometrie-effizienz G	Aktivität A [Bq]	Fehler Aktivität A [Bq]	Aus-beute
Extraktion aus Asche:											
Extrakt 6 mol/l	0,144	228	17	11.3.	14:13:29	2168009	72006,34	102,76%	2,81	0,21	12,0%
Filterkuchen 6 mol/l	0,006	2168	51	12.3.	12:12:40	2247160	72006,4	134,78%	20,64	0,50	
Extrakt 10 mol/l	0,117	239	17	14.3.	13:07:47	2423267	72006,26	102,76%	3,06	0,22	13,5%
Filterkuchen 10 mol/l	0,006	1926	47	17.3.	15:31:41	2691101	72006,4	134,78%	19,61	0,49	
Extrakt 12 mol/l	0,12	300	18	13.3.	12:41:24	2335284	72006,28	102,76%	3,80	0,23	18,1%
Filterkuchen 12 mol/l	0,006	1625	44	20.3.	12:48:45	2940525	72006,36	134,78%	17,18	0,48	

8. Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, Clara Roggendorf, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Thema

"Extraktion von Beryllium-7 aus Klärschlämmen"

selbstständig und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt habe.

Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten oder nicht veröffentlichten Schriften entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht.

Die Arbeit ist in gleicher oder ähnlicher Form oder auszugsweise im Rahmen einer anderen Prüfung noch nicht vorgelegt worden.

(Ort, Datum)

(Unterschrift)