

**EINFLUSS VON KOMPLEXBILDNERN AUF DIE  
MOBILISIERBARKEIT VON SCHWERMETALLEN AUS ASCHEN  
-ENTWICKLUNG EINES SCHNELLELUATIONSVERFAHRENS**

Dissertation  
zur Erlangung des Grades eines  
Doktor der Naturwissenschaften

vorgelegt von  
**VAIVA ŠTRIMAITYTĖ**  
aus Marijampolė/Litauen

genehmigt von der  
Fakultät für Natur – und Materialwissenschaften  
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung: 29.04.2005

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der TU Clausthal in der Zeit von Dezember 2002 bis März 2005 durchgeführt.

Dekan: Prof. Dr. W. Schade

Referenten: Prof. Dr. Georg Schwedt

Doc. Gintaras Denafas

Koreferent: Prof. Dr. A. Adam

„Hiermit erkläre ich an Eides statt, daß ich die vorgelegte Arbeit selbständig, ohne unerlaubte Hilfe verfaßt und die benutzten Hilfsmittel vollständig angegeben habe“

Clausthal – Zellerfeld, 2005

Vaiva Štrimaitytė

„Hiermit erkläre ich an Eides statt, daß ich noch keine früheren Promotionsversuche unternommen habe“

Clausthal – Zellerfeld, 2005

Vaiva Štrimaitytė

## **Danksagung**

Mich bei den Menschen zu bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, stellt für mich keine Pflicht dar, sondern eine Herzensangelegenheit.

Ich danke zuerst Herrn Prof. Dr. G. Schwedt für die wertvollen Anregungen, die zum Thema der vorliegenden Arbeit geführt haben sowie für die Übernahme der Betreuung meiner Arbeit.

Ich danke Herrn Prof. Dr. A. Adam für die Übernahme des Koreferates.

Ich bedanke mich bei Herrn Doc. G. Denafas für die Begutachtung der Arbeit sowie für die vielen Tips und Hinweise bei der Anfertigung und Bereitstellung von Aschenproben.

Für unzählige Analysen mittels AAS bin ich Frau P. Lassen sehr dankbar.

Mein besonderer Dank geht an meine ehemaligen Kolleginnen und Kollegen am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der TU Clausthal, die durch freundliche und vor allem fröhliche Arbeitsatmosphäre keinen Alltagsfrust zuließen.

Ohne die Unterstützung durch meinen Freund, Herrn D. Strauch, wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Er hat mit mir alle Phasen ihrer Entstehung erlebt und durchlitten. Ihm möchte ich auch für die Korrektur herzlich danken.

Ich danke meiner Familie für ihre Geduld und ihr Verständnis.

**DANKE!**

<b>Inhaltsverzeichnis</b>	<b>Seite</b>
Abbildungsverzeichnis .....	6
Tabellenverzeichnis.....	7
Abkürzungsverzeichnis .....	8
1 Einleitung und Zielsetzung.....	9
2 Kenntnisstand .....	10
2.1 Ascherückstände aus Biomasseverbrennungsanlagen .....	10
2.1.1 Aschefraktionen .....	10
2.1.2 Eigenschaften von Biomasseaschen.....	12
2.1.3 Grenzwerte von Schwermetallen in Aschen .....	17
2.2 Schwermetalle.....	18
2.2.1 Physikalisch-chemische Eigenschaften.....	19
2.2.2 Kupfer.....	22
2.2.3 Nickel .....	23
2.2.4 Zink .....	24
2.2.5 Cadmium .....	24
2.2.6 Blei .....	25
2.3 Übersicht über standardisierte Eluationsverfahren .....	26
2.3.1 Eluation nach DIN 38414-S4 (DIN S4).....	26
2.3.2 Extraktion mit Ammoniumnitrat nach DIN 19730 .....	28
2.3.3 Eluation mit Königswasser nach DIN 38414-S7/Säureaufschluss.....	29
2.3.4 Eluation im pH <sub>stat</sub> -Versuch.....	30
2.3.5 Weitere Verfahren .....	31
2.4 Wichtige Parameter bei der Mobilisierung von Schadstoffen mit standardisierten Eluationsverfahren .....	32
2.4.1 pH-Wert und Redoxpotential .....	33
2.4.2 Elektrische Leitfähigkeit in wässrigen Lösungen .....	35
2.5 Einfluss von Komplexbildnern auf die Schwermetall-mobilisierung.....	35
2.5.1 Bisherige Untersuchungen zum Einsatz alternativer Komplexbildner zur Eluation von Schwermetallen aus Böden .....	35

2.5.2	Komplex - und Chelatbildner .....	38
2.5.3	Untersuchte Komplexbildner .....	39
2.5.3.1	Citronensäure .....	40
2.5.3.2	Weinsäure.....	41
2.5.3.3	EDTA .....	42
2.6	Die Atomabsorptionsspektrometrie .....	43
3	Experimentelle Ergebnisse .....	46
3.1	Charakterisierung der eingesetzten Materialien .....	46
3.2	Darstellung der Untersuchungsergebnisse.....	49
3.2.1	Ergebnisse der Aschenuntersuchung nach DIN Verfahren.....	50
3.2.1.1	Schwermetallkonzentrationen nach DIN-S4 und DIN 19730 .....	50
3.2.1.2	Schwermetallkonzentrationen nach DIN S7 und Totalaufschlussverfahren .....	54
3.2.1.3	Vergleich der Ergebnisse nach den DIN-Verfahren .....	56
3.2.2	Die Entwicklung eines neuen Eluationsverfahrens.....	59
3.2.2.1	Versuchsplanung.....	59
3.2.2.2	Zeiteinfluss .....	61
3.2.2.3	Temperatureinfluss.....	62
3.2.2.4	EDTA als Komplexbildner.....	64
3.2.2.5	Zusammenfassung der mobilisierten Elementgehalte aus den Aschen mittels Komplexbildnern.....	66
3.2.2.6	Mobilisierte Elementgehalte aus den Aschen mittels 2%-ige Citronensäure .....	70
3.2.2.7	Vergleich mit der anorganischen Säure HNO <sub>3</sub> .....	70
3.2.2.8	Vergleich der Eluationsergebnisse mit 2%-ige Citronensäure mit Ergebnissen der standardisierten Eluationsverfahren.....	72
4	Zusammenfassung.....	74
5	Literaturverzeichnis.....	76
6	Anhang .....	84

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1-1: Schematische Darstellung von in Biomassefeuerungen anfallenden Aschefractionen.....	11
Abbildung 2.1-2: Verwertung von Biomasseaschen .....	13
Abbildung 2.2-1: Mechanismen für die Bindung von Schwermetallen .....	20
Abbildung 2.3-1: Mikrowelle CEM MDS-2000 und Aufschlussgefäß.....	29
Abbildung 2.5-1: Di-tartrato-cuprat(II)-Komplex .....	38
Abbildung 2.5-2: Natriumkupfertartrat .....	39
Abbildung 2.6-1: Flamme-AAS Meßgerät .....	43
Abbildung 2.6-2: Aufbau Atomabsorptionsspektrometer .....	44
Abbildung 3.1-1: Zusammensetzung von Müllverbrennungsschlacke nach Bestandteilen in Gew-% .....	46
Abbildung 3.2-1: Versuchsplanung .....	49
Abbildung 3.2-2: Versuchsfließbild für die Versuche nach DIN-S4 .....	51
Abbildung 3.2-3: Gesamtgehalte an Nickel bei verschiedenen Eluationsverfahren .....	56
Abbildung 3.2-4: Gesamtgehalte an Blei bei verschiedenen Eluationsverfahren .....	57
Abbildung 3.2-5: Gesamtgehalte an Kupfer bei verschiedenen Eluationsverfahren .....	57
Abbildung 3.2-6: Gesamtgehalte an Zink bei verschiedenen Eluationsverfahren.....	58
Abbildung 3.2-7: Gesamtgehalte an Cadmium bei verschiedenen Eluationsverfahren .....	59
Abbildung 3.2-8: Planung des Versuchs mit Komplexbildnern .....	60
Abbildung 3.2-9: Zeiteinfluss auf die Mobilisierung von Schwermetallen durch 2% ige Citronensäure.....	61
Abbildung 3.2-10: Zeiteinfluss auf die Mobilisierung von Schwermetallen mittels 2% iger Weinsäure.....	62
Abbildung 3.2-11: Temperatureinfluss auf die Mobilisierung von Schwermetallen mittels 2% iger Citronensäure.....	63
Abbildung 3.2-12: Temperatureinfluss auf die Mobilisierung von Schwermetallen durch 2% ige Weinsäure .....	64
Abbildung 3.2-13: Zeiteinfluss auf die Mobilisierung von Schwermetallen mittels EDTA.....	65
Abbildung 3.2-14: Temperatureinfluss auf die Mobilisierung von Schwermetallen mittels EDTA .....	65
Abbildung 3.2-15: Zeiteinfluss auf die Nickelmobilisierung mit Komplexbildner (T=20°C) .....	66
Abbildung 3.2-16: Temperatureinfluss auf die Nickelmobilisierung mit Komplexbildner .....	67
Abbildung 3.2-17: Zeiteinfluss auf die Kupfermobilisierung mit Komplexbildner (T=20°C).....	67
Abbildung 3.2-18: Temperatureinfluss auf die Kupfermobilisierung mit Komplexbildner .....	68
Abbildung 3.2-19: Zeiteinfluss auf die Bleimobilisierung mit Komplexbildner (T=20°C).....	68
Abbildung 3.2-20: Temperatureinfluss auf die Bleimobilisierung mit Komplexbildner.....	69
Abbildung 3.2-21: Mobilisierte Elementgehalte aus Aschen mit Hilfe des Schnelleluationsverfahrens .....	70
Abbildung 3.2-22: Vergleich der mobilisierten Konzentration von Pb.....	71
Abbildung 3.2-23: Vergleich der mobilisierten Konzentration von Cu.....	71
Abbildung 3.2-24: Vergleich der mobilisierten Konzentration von Ni .....	71



## Tabellenverzeichnis

<i>Tabelle 2.1-1: Nährstoffgehalte verschiedener Pflanzenaschenfraktionen</i> .....	14
<i>Tabelle 2.1-2: Schadstoffgehalte in verschiedenen Biomasseaschefraktionen</i> .....	15
<i>Tabelle 2.1-3: Durchschnittlicher Schwermetallgehalt der verschiedenen Aschefraktionen (mg/kg)</i> .....	16
<i>Tabelle 2.1-4: Grenzwerte (EU) für Konzentrationen von Schwermetallen in Böden (mg/kg)</i> .....	17
<i>Tabelle 2.1-5: Grenzwerte (DE) für Konzentrationen von Schwermetallen für Nutz- und Kulturböden (mg/kg)</i> .....	18
<i>Tabelle 2.3-1: Niederländische Testverfahren und Schweizer TVA-Test</i> .....	31
<i>Tabelle 2.4-1: Bodenreaktion und elektrische Leitfähigkeit von verschiedenen Pflanzenaschen [2]</i> .....	33
<i>Tabelle 2.5-1: Komplexbildungsreaktionen mit Citronensäure und pK - Werte</i> .....	40
<i>Tabelle 2.5-2: pK – Werte der Komplexbildungsreaktionen mit Weinsäure [52, 55]</i> .....	42
<i>Tabelle 2.5-3: Logarithmen der Stabilitätskonstanten verschiedener Metallkomplexe (T = 25°C) [52]</i> .....	43
<i>Tabelle 2.6-1: Brenngeschwindigkeit und Temperatur einiger in der FAAS eingesetzten Flammen</i> .....	44
<i>Tabelle 2.6-2: Typische relative Nachweisgrenzen für atomspektrometrische Methoden</i> .....	45
<i>Tabelle 3.1-1: Korngröße und Wassergehalte der Aschenproben</i> .....	48
<i>Tabelle 3.2-1: pH-Werte, elektrische Leitfähigkeit und Anionenkonzentrationen der Eluate bei DIN-S4/S2</i> .....	52
<i>Tabelle 3.2-2: Gesamtgehalte von Schwermetallen in den Aschen nach DIN-S4</i> .....	52
<i>Tabelle 3.2-3: Gesamtgehalte von Schwermetallen in den Aschen nach DIN 19730</i> .....	53
<i>Tabelle 3.2-4: Gesamtgehalte von Schwermetallen in Aschen nach DIN S7</i> .....	54
<i>Tabelle 3.2-5: Gesamtgehalte von Schwermetallen in Aschen nach Totalaufschlussverfahren</i> .....	55
<i>Tabelle 3.2-6: Gesamtgehalte an Spurenelementen in den Aschen aus Holzverbrennungsanlagen (Flugasche)</i> .....	72
<i>Tabelle 3.2-7: Gesamtgehalte an Spurenelementen in den Aschen aus Holzverbrennungsanlagen (Bodenasche)</i> .....	72
<i>Tabelle 3.2-8: Gesamtgehalte an Spurenelementen in Aschen aus Tiermehlverbrennungsanlagen (Flugasche)</i> .....	72
<i>Tabelle 3.2-9: Gesamtgehalte an Spurenelementen in Aschen aus Tiermehlverbrennungsanlagen (Bodenasche)</i> .....	72
<i>Tabelle 3.2-10: Gesamtgehalte an Spurenelementen in Aschen aus Altölverbrennungsanlagen</i> .....	73
<i>Tabelle 3.2-11: Gesamtgehalte an Spurenelementen in Aschen aus Abfallverbrennungsanlagen (Flugasche)</i> .....	73
<i>Tabelle 3.2-12: Gesamtgehalte an Spurenelementen in Aschen aus Abfallverbrennungsanlagen (Bodenasche)</i> .....	73
<i>Tabelle 3.2-13: Gesamtgehalte an Spurenelementen in Aschen aus Hausöfen</i> .....	73

## Abkürzungsverzeichnis

AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
Abb.	Abbildung
A(B)	Aschen aus Abfallverbrennungsanlagen (Bodenasche)
A(F)	Aschen aus Abfallverbrennungsanlagen (Flugasche)
C	Konzentration
DEV S4	Eluationsverfahren DIN 38414 S4
DEV S7	Eluationsverfahren DIN 38414 S7
DIN	Deutsches Institut für Normung
DTPA	Diethylentriethylpentaessigsäure
EDTA	Ethylendinitritetraessigsäure
Gew.-%	Gewicht in Prozent (%)
H(B)	Aschen aus Holzverbrennungsanlagen (Bodenasche)
H(F)	Aschen aus Holzverbrennungsanlagen (Flugasche)
H(O)	Aschen aus Hausöfen (Bodenasche)
KZ	Koordinationszahl
L	Ligand
LAGA	Länderarbeitsgemeinschaft Abfall
$m_f$	Masse feuchter Proben in kg
$m_t$	Masse trockener Boden in kg
NTA	Nitrilotriessigsäure
Ö	Aschen aus Altölverbrennungsanlagen (Bodenasche)
PAK	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PCDD/F	Polychlorierte Dibenzodioxine und -furane
T	Temperatur
Tab.	Tabelle
T(B)	Aschen aus Tiermehlverbrennungsanlagen (Bodenasche)
T(F)	Aschen aus Tiermehlverbrennungsanlagen (Flugasche)
TS	Trockene Substanz

# 1 Einleitung und Zielsetzung

Die Entstehung von Asche bei Verbrennungsprozessen war und ist immer ein zentrales Problem bei der Energieerzeugung aus fossilen Brennstoffen. Noch bis vor kurzer Zeit nahm der Verbrauch von Kohle, Erdgas und Öl sowie die Nutzung von Atomenergie zu. Die Diskussion um den Ausstieg aus der Atomenergie hat jedoch insbesondere in Deutschland dazu geführt, dass die Energieversorgung zukünftig vermehrt mit alternativen und fossilen Energieträgern sichergestellt wird bzw. werden muss. Da die Atomenergie politisch umstritten ist, scheint zukünftig ein zunehmender Verbrauch durch Verbrennung von Biomasse unvermeidbar. Bei der Verbrennung von Biomasse zur Energieproduktion entstehen große Menge von Aschen. Eine ökologische Belastung stellen die Aschen dar, die eine erhöhte Schwermetallkonzentration aufweisen. Dieses ist vor allem bei Flugaschen der Fall. Aus ökologischer Sicht haben daher Analysenverfahren zur Bestimmung der Schwermetallkonzentrationen größere Bedeutung erlangt.

Um die Freisetzung von Schwermetallen zu simulieren, wurden im Rahmen dieser Arbeit vier verschiedene DIN-Eluationsverfahren verwendet und gegenübergestellt. Da die Anwendung dieser bereits bekannten Verfahren sehr zeitintensiv und für zeitkritische Entscheidungsprozesse in der Aschenbearbeitung nicht praktikabel ist, wurde schon seit längerem nach geeigneteren und schnelleren Ersatzverfahren gesucht.

Die Aufgabe dieser Arbeit bestand darin, ein neues und optimales Eluationsverfahren zu entwickeln, mit der in kürzerer Zeit eine höhere Mobilisierbarkeit von Schwermetallen aus Aschen erreicht werden kann. Ein mögliches Verfahren zur Sanierung schwermetallkontaminierter Bodenmaterialien stellt die Extraktion mittels organischer Säuren dar. Dabei wird untersucht unter welchen Bedingungen (pH-Wert, Temperatur) die Abtrennung von Schwermetallionen und geladenen Komplexen aus sauren wässrigen Lösungen in kurzer Zeit möglich ist. Die Ergebnisse des neu entwickelten Schnelleluationsverfahrens wurden dabei mit den bereits bekannten Verfahren verglichen.

## **2 Kenntnisstand**

### **2.1 Ascherückstände aus Biomasseverbrennungsanlagen**

Asche entsteht bei der Biomasseverbrennung aus den nicht brennbaren mineralischen Bestandteilen des Brennstoffs (z. B. Holz, Stroh) und Begleitstoffen. Zu den Begleitstoffen zählen insbesondere Verunreinigungen, die durch Ernte und Lagerung eingetragen werden (z.B. Sand, Steine, Metallteile). Darüber hinaus tragen im Brennstoff enthaltene Mineralstoffe, Schwermetalle, Schwefel- und Chlorverbindungen sowie unverbrannter Kohlenstoff zur Aschebildung bei. Zur Charakterisierung von Biomasseaschen werden folgende Parameter herangezogen: Elementare Zusammensetzung, Wasserlöslichkeit, pH-Wert, Korngröße, Dichte, Wassergehalt, spezifische Oberfläche, elektrische Leitfähigkeit und Glühverlust. Je nach Brennstoffart, Aschefraktion und Betriebsbedingungen im Bereich der Feuerung können sich höchst unterschiedliche Messwerte für die o.g. Parameter ergeben. Hierbei spielen insbesondere die Temperaturen in der Feuerungsanlage eine große Rolle.

#### **2.1.1 Aschefraktionen**

Bei der Verfeuerung von Biomasse fällt Asche in der Feuerungsanlage an verschiedenen Stellen an. Je nach Anfallort der Asche wird zwischen Schlacke (Feuerraumasche, Bodenasche), Zyklonasche und Filterstaub unterschieden (Abb. 2.1-1).

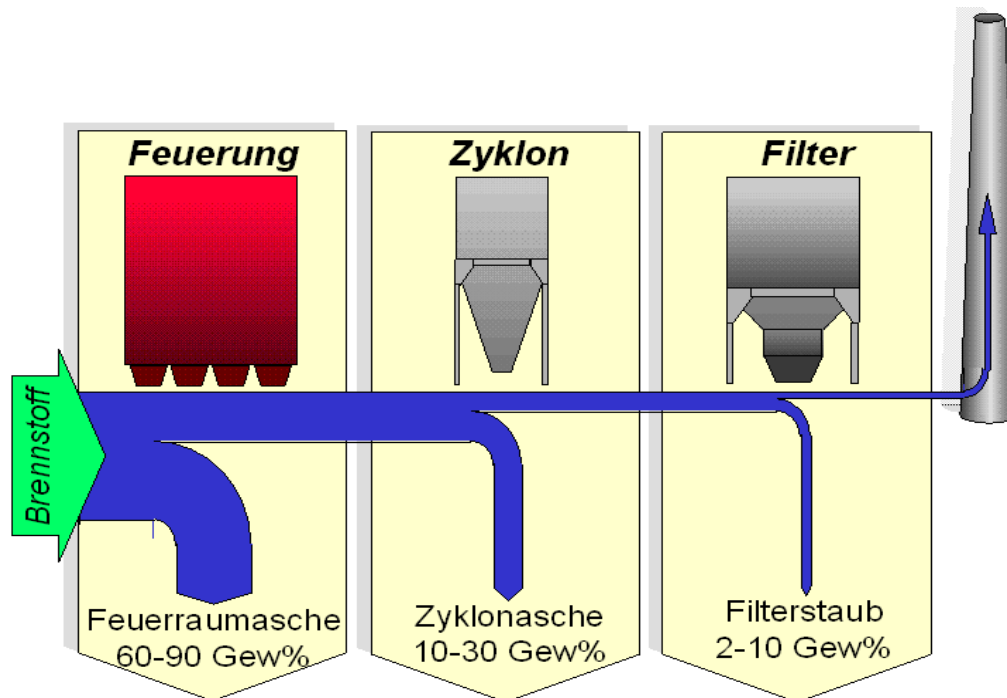


Abbildung 2.1-1: Schematische Darstellung von in Biomassefeuerungen anfallenden Aschefraktionen

Die Abbildung 2.1-1 zeigt eine schematische Darstellung von in Biomassefeuerungen anfallenden Aschefraktionen. Die angegebenen Gewichtsanteile der einzelnen Aschefraktionen am Gesamtaschenanfall gelten für Rostfeuerungen mit Rinde bzw. Hackgut; bei anderen Feuerungsarten treten davon abweichende Anteile der Aschefraktionen auf [2].

**Feuerraumasche (Schlacke oder Rostasche):** Diese Aschefraktion ist das Hauptprodukt der Verbrennung und fällt im Verbrennungsteil der Feuerungsanlage als überwiegend mineralischer Rückstand der eingesetzten Biomasse an. Sie ist meistens mit in der Biomasse enthaltenen Verunreinigungen wie Sand, Steine und Erde durchsetzt. In Hinblick auf die Verwertung von Schlacken sind vor allem die hohen Gehalte an den Schwermetallen Kupfer (Cu), Zink (Zn) und Blei (Pb) sowie leicht lösliche Salze wie Chloride und Sulfate zu nennen. Neben der stofflichen Zusammensetzung und der Schadstoffbelastung müssen für die Verwertung u.a. auch bautechnische Anforderungen beachtet werden [1].

**Zyklonflugasche:** In der Rauchgasreinigungsanlage fallen die festen, überwiegend anorganischen Brennstoffbestandteile als Stube im Wendekammer- und Warmetauscherbereich der Feuerung sowie in den, dem Kessel nachgeschalteten Fliehkraftabscheidern (Zyklonen) an. Je nach Auslegung des Zyklons können hier gröbere und zum Teil auch feinere Partikel als Flugasche abgeschieden werden. Wegen der hohen Schadstoffbelastungen müssen Zyklonflugaschen als Sonderabfälle auf speziellen Deponien endgelagert werden. Zur Vermeidung dieser teureren Entsorgungsoption wurden verschiedene Behandlungsverfahren für Zyklonflugaschen entwickelt, die sich aber in der Praxis noch nicht durchsetzen konnten [3, 4].

**Filterstaub:** Als Filterstaub wird die in Elektro- oder Gewebefiltern als Kondensatschlamm in Rauchgaskondensationsanlagen anfallende Flugaschefraktion bezeichnet.

### **2.1.2 Eigenschaften von Biomasseaschen**

Im Brennstoff enthaltene Schwermetalle reichern sich bei der Verbrennung in den Aschen an. Der Teil der Asche mit einem höheren Schadstoffpotenzial (Flugasche) wird deponiert. Die unbelastete Asche (Bodenasche) kann als Dünger weiterverwendet werden.

Für die Beurteilung der Deponierbarkeit und für den Einsatz als Düngemittel sind die Schwermetallgehalte in den Aschen entscheidend.

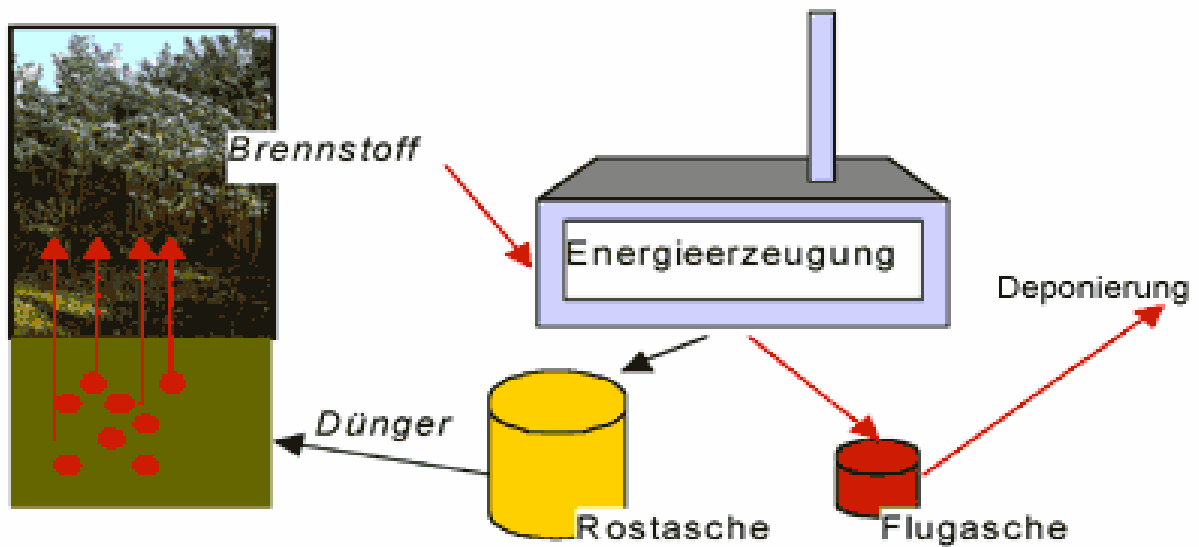


Abbildung 2.1-2: Verwertung von Biomasseaschen

Bei der Ausbringung in der Land- und Forstwirtschaft sind die Eigenschaften von Biomasseaschen unter zwei wesentlichen Aspekten zu betrachten. Einerseits soll ein Nutzen für die Land- und Forstwirtschaft bestehen, andererseits müssen aber Umweltschutzbelange umfassend berücksichtigt werden.

Biomasseaschen sind in ihrer Düngewirkung vergleichbar und können an Gehalten von Phosphat ( $P_2O_5$ ), Kalium ( $K_2O$ ), Magnesium ( $MgO$ ) und Calcium ( $CaO$ ) bestimmt und beurteilt werden. Da der Gehalt an Nährstoffen je nach Art und Herkunft der Biomasse stark variieren kann, sind für eine genauere Beurteilung der Düngewirkung von Biomasseaschen im Einzelfall Nährstoffanalysen vorzunehmen [6]. Stroh- und die gesamten Pflanzen haben einen wesentlich geringen Kalziumgehalt als Holzaschen, weisen aber höhere Kalium- und Phosphatkonzentrationen auf (vgl. Tabelle 2.1-1).

Bei der Verwendung in der Forstwirtschaft ist der hohe Anteil der basischen Kationen Calcium, Magnesium und Kalium der Holzaschen, die durch hohe Freisetzungsraten aus den leichtlöslichen oxidischen Calciumanteilen und karbonatischen Kaliumanteilen der Asche auftreten, in der Regel von Vorteil [7]. Die Nährstoffzusammensetzung der Boden- und der Flugaschen unterscheidet sich nur geringfügig. Filterstäube weisen dagegen einen deutlich erhöhten Gehalt an Kalium auf.

Tabelle 2.1-1: Nährstoffgehalte verschiedener Pflanzenaschenfraktionen

Nährstoff / Brennstoff		Bodenasche Gew.-%	Zyklonasche Gew.-%	Filterstaub Gew.-%
<b>CaO</b>	Holz	37	36	33
	Stroh	9	9,4	6,4
	GP*	27	9,0	1,9
<b>K<sub>2</sub>O</b>	Holz	10	9,1	27
	Stroh	23	24	51
	GP*	26	18	50
<b>MgO</b>	Holz	4,8	4,9	4,4
	Stroh	4,2	4,5	1,5
	GP*	4,2	2,7	0,4
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	Holz	5,5	4,3	4,8
	Stroh	6,8	7,7	2,6
	GP*	13	6,8	9,4

\*GP - Gesamte Pflanzen (Getreideganzpflanzen, Straßengrasschnitt u.a.)

Die Schwermetalle werden zum größten Teil in die Aschen eingebunden. Bei den Schadstoffen ist insbesondere auf den Gehalt an Schwermetallen und auf Bestandteile organischer Verbindungen zu achten.



Die in der Tabelle 2.1.-2 dargestellten Werte basieren auf Untersuchungen des LfU [7] und zeigen, dass Holz höhere Gehalte an Schwermetallen als Stroh und gesamte Pflanzen aufweist.

Tabelle 2.1-2: Schadstoffgehalte in verschiedenen Biomasseaschefractionen

Schadstoff / Brennstoff		Bodenasche (mg/kg TS)	Zyklonasche (mg/kg TS)	Filterstaub (mg/kg TS)
<b>Cd</b>	Holz	4,2	50	88
	Stroh	2,8	7,6	25
	GP*	**	**	**
<b>Cu</b>	Holz	194	321	626
	Stroh	76	69	61
	GP*	103	296	150
<b>Ni</b>	Holz	63	75	72
	Stroh	30	13	7,9
	GP*	20	31	21
<b>Pb</b>	Holz	75	464	1.200
	Stroh	13	36	150
	GP*	31	45	560
<b>Zn</b>	Holz	490	1.760	25.900
	Stroh	122	651	9.300
	GP*	313	1.900	3.840

\* GP - Gesamte Pflanzen (Getreideganzpflanzen, Straßengrasschnitt u.a.); \*\* Bei den gesamten Pflanzen (GP) wurde kein Cadmium nach Untersuchungen des LfU[7] in den verschiedenen Aschefractionen nachgewiesen

Der Schadstoffgehalt der Aschen hängt außer von der Art und Schwermetallbelastung des Brennstoffs auch von der Feuerungstechnik und den Feuerungsbedingungen ab. Das gilt insbesondere für die organischen Schadstoffe wie polychlorierte Dibenzodioxine und -furane (PCDD/F) und polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) [6].

Die Schadstoffbelastung nimmt von der Bodenasche über die Zyklonasche zum Filterstaub hin deutlich zu. Im heißen Feuerraum bilden viele Schwermetalle flüchtige Verbindungen, so dass eine schwermetallärmere Feuerraumasche anfällt. Die Schwermetallverbindungen reichern sich dann mit zunehmender Abkühlung der Rauchgase bereits in der Zyklonasche und besonders stark im Filterstaub an. Insbesondere die leichter flüchtigen Elemente Arsen (As), Cadmium (Cd), Blei (Pb) und Zink (Zn) führen bei den Zyklonaschen zu erhöhten und bei den Filterstäuben zu stark erhöhten Belastungen. Hier kann man auch erhöhte PCDD/F- und PAK-Werte finden.

Die durchschnittliche Belastung der einzelnen Aschefraktionen mit Schwermetallen nach *Orbendberger [2]* kann Tabelle 2.1-3. entnommen werden.

Tabelle 2.1-3: Durchschnittlicher Schwermetallgehalt der verschiedenen Aschefraktionen (mg/kg)

Fraktion	Cu	Co	Ni	Cr	Pb	Cd	V	Zn
<b>Bodenasche</b>	164,6	21,0	66,0	325,5	13,6	1,2	43,0	432,5
<b>Zyklonasche</b>	143,1	19,0	59,6	158,4	57,6	21,6	40,5	1.870,4
<b>Feinstflugasche</b>	389,2	17,5	63,4	231,3	1.053,3	80,7	23,6	12.980,7

Die Gehalte von Zink, Kupfer, Blei und Cadmium steigen von den Bodenaschen bis hin zur Feinstflugasche deutlich an. Anders liegen die Verhältnisse bei den Metallen (Kobalt (Co), Nickel (Ni), Vanadium (V), Chrom (Cr)) und deren Verbindungen, die sich vor allem in der Bodenasche anreichern.

Die Aschen landwirtschaftlicher Biomassen sind meist geringer mit Schwermetallen belastet als die von naturbelassenen Hölzern. Dies hängt im wesentlichen mit dem bei dem Verbrennungsprozess entstehenden Aschegehalt zusammen: der Aschegehalt bei der Verbrennung von Stroh oder der gesamten Pflanzen liegt bei 1 %, während naturbelassenes Holz ca. 3-5 % Asche enthält [7].

Die Eluate von Feuerraumaschen naturbelassener Biomasse sind insgesamt nur gering mit Schadstoffen belastet. Eine Ausnahme stellt Chrom dar, das während der Verbrennung Cr (VI) Verbindungen bildet. Die Toxizität von Chrom ist in starkem Maße von seiner Oxidationsstufe abhängig. Die sechswertigen Verbindungen sind aufgrund ihres hohen Oxidationspotentials erheblich schädlicher für die Organismen als dreiwertige. Einige Verbrennungsparameter z. B. Primärluftzufuhr beeinflussen die Bildung von sechswertigen Chromaten. Es gibt deutliche Hinweise, dass Cr (VI) Verbindungen in einem belebten Oberboden nicht lange stabil sind und in weitgehend unlösliche Cr (III) Verbindungen reduziert und damit immobilisiert werden. Der, insbesondere bei Holzaschen auftretende, Cr (VI)-Gehalt kann daher noch nicht generell als unbedenklich beurteilt werden. Dies führt zu Ausbringungseinschränkungen, um eine schädliche Verunreinigung des Grundwassers durch Chromate (VI) ausschließen zu können [7, 8].

Die Belastung der Eluate von Zyklonaschen und Filterstäuben mit Schwermetallen und Salzen ist deutlich erhöht, so dass Zyklonaschen nur in Einzelfällen die *Geringfügigkeitsschwellenwerte* unterschreiten. Filteraschen sind grundsätzlich aufgrund ihrer stets sehr hohen Schadstoffbelastung von einer land- und forstwirtschaftlichen Anwendung auszuschließen.

### 2.1.3 Grenzwerte von Schwermetallen in Aschen

Belastete Aschen aus der Biomasseverbrennung gefährden den Boden und das Grundwasser. Aus diesem Grund wurde eine Schlackeverordnung mit strengen Schadstoffgrenzen für Eluate und Feststoffe erlassen. Um die Gehalte an Schwermetallen ökologisch bewerten zu können, ist es erforderlich, sie mit den bisher gültigen und künftig zu erwartenden Richt- bzw. Grenzwerten zu vergleichen.

In den Tabellen 2.1-4, 2.1-5 und 2.1-6 sind Grenzwerte für die Konzentration von Schwermetallen aufgeführt, die in der Europäischen Union (EU), in Deutschland, Österreich und der Schweiz gültig sind. Die Grenzwerte sind jeweils in mg/kg Trockensubstanz von einer repräsentativen Probe angegeben.

Die Tabelle 2.1-4 zeigt die Grenzwerte (EU) für Konzentrationen von Schwermetallen in den Böden [9].

*Tabelle 2.1-4: Grenzwerte (EU) für Konzentrationen von Schwermetallen in Böden (mg/kg)*

<b>Parameter</b>	<b>Grenzwerte</b>
Cadmium	1-3
Kupfer	50-140
Nickel	30-75
Blei	50-300
Zink	150-300

Die Tabelle 2.1-5 zeigt die Grenzwerte (DE) für Konzentrationen von Schwermetallen für Nutz- und Kulturböden [9].

Tabelle 2.1-5: Grenzwerte (DE) für Konzentrationen von Schwermetallen für Nutz- und Kulturböden (mg/kg)

Parameter	Grenzwerte
Cadmium	1,0
Kupfer	70
Nickel	40-80
Blei	50-125
Zink	1.000

## 2.2 Schwermetalle

Hierzu zählt man ca. 60 Metalle, die eine größere Dichte als  $4,5 \text{ g/cm}^3$  aufweisen und damit ein spezifisches Gewicht, das fünfmal höher als Wasser ist. Dazu gehören z.B. Quecksilber, Blei, Cadmium, Nickel, Zink und Kupfer. Zu den Leichtmetallen gehören u.a. Aluminium und Titan [10].

Schwermetalle treten in fast allen Verbrennungsvorgängen und vielen Produktionsprozessen auf. Die Hauptemittenten sind Feuerungsanlagen (Kraftwerke, Heizungen, etc.), die Eisen- und Stahlindustrie, andere Industriezweige wie z. B. die Zement- und Glasindustrie und der Kfz-Verkehr. Die Schwermetalle gelangen über den Abfall, das Abwasser (z. B. Galvanik und Beizeereien) und als Anreicherungen in Verbrennungsrückständen (Schlacken) in die Umwelt. Schwermetalle kommen in der Schlacke als Metalle, Legierungen oder in Glasphasen, Oxiden oder Silikaten vor.

Einige Schwermetalle sind in geringen Mengen für den Menschen lebensnotwendig (z.B. Eisen, Kupfer, Zink). Viele Schwermetalle wirken dagegen bereits bei verhältnismäßig geringen Konzentrationen gesundheitsschädlich auf den menschlichen und den tierischen Organismus (z.B. Quecksilber). Einige Metalle, z. B. Blei und Cadmium, überschreiten häufig die Grenze der Umweltverträglichkeit. Daher werden unter dem Begriff *Schwermetalle* meist toxisch wirkende Schadstoffe verstanden [11].

Schwermetalle können durch zahlreiche physikalisch-chemische und biologische Prozesse im Boden (z.B. bei Deponie von Schlacken) mobilisiert werden und mit dem Sickerwasser bis ins Grundwasser gelangen.

### 2.2.1 Physikalisch-chemische Eigenschaften

Schwermetalle und ihre Verbindungen treten in Böden in gelöstem, festem und adsorbiertem Zustand auf. Von besonderem ökologischen Interesse sind die löslichen und die leicht in die Lösungsphase überführbaren Schwermetallanteile.

Das *Löslichkeitsverhalten* der Schwermetalle kann unter der Berücksichtigung der physikalisch-chemischen Eigenschaften der jeweiligen Umgebung (Boden, Schlacken Grundwasser) beurteilt werden. pH-Werte und Redoxverhältnisse steuern im wesentlichen die Entstehung möglicher Schwermetallbindungsformen in Boden und Grundwasser [12].

Die wesentlichen *Reaktionsmechanismen* in der Bodenlösung und im Grundwasser sind:

- *Bildung von löslichen anorganischen Komplexen und komplexen Ionen,*
- *Bildung von löslichen organischen Komplexen,*
- *Ausfällung und Mitfällung schwerlöslicher Metallverbindungen (Hydroxide und Salze).*

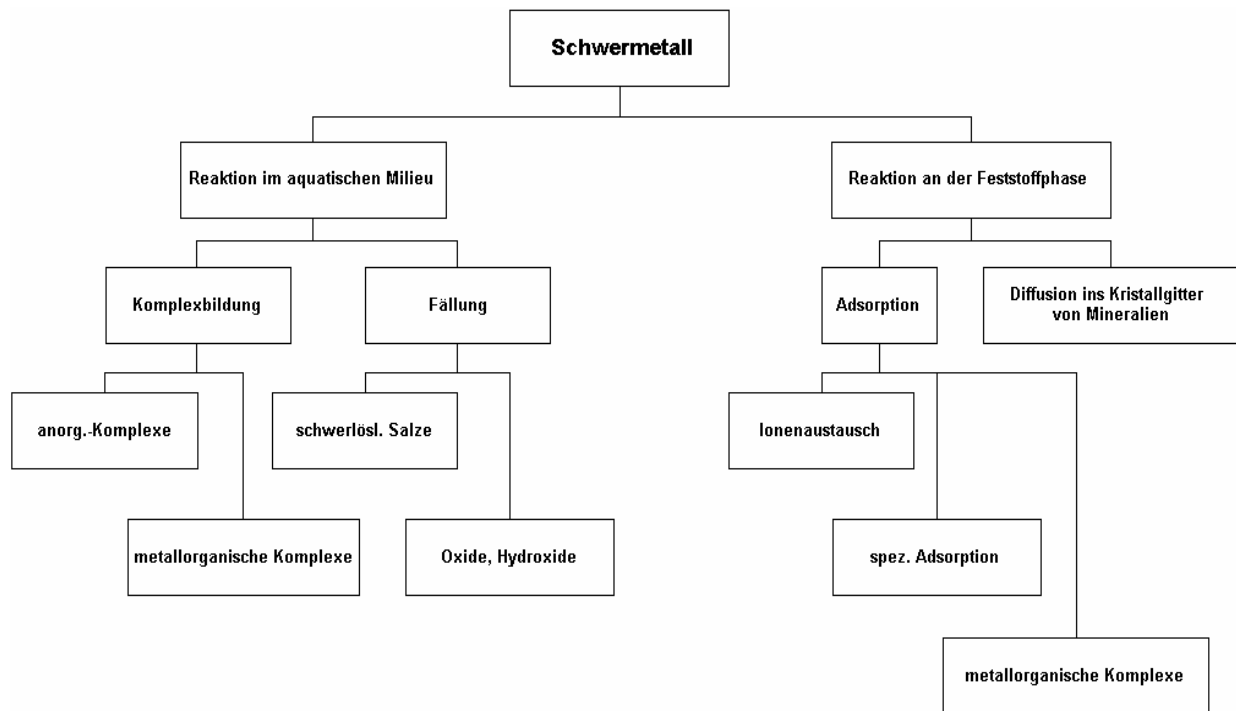


Abbildung 2.2-1: Mechanismen für die Bindung von Schwermetallen

Das Verhalten der Schwermetalle in aquatischem Milieu ist in den Lehrbüchern der Hydrochemie ausführlich dargestellt [13].

Die Löslichkeit der Schwermetalle im aquatischen Milieu wird im hohen Maße vom pH-Wert bestimmt. Im sauren Milieu sind sie als Kationen löslich und fallen als Hydroxide, Carbonate oder Oxide aus, wenn der pH-Wert steigt.

Im alkalischen Milieu ist die Bildung von

### Metallhydroxiden



### Metallhydroxokomplexen der Form



### Metallcarbonaten



von wesentlicher Bedeutung [14, 15].

Die Metallhydroxide besitzen in einem eng begrenzten pH-Bereich ( $pH_{\text{Cadmium}}=10-13$ ;  $pH_{\text{Blei}}=8-11$ ) eine geringe Löslichkeit. Die gelösten Metalle liegen nur in stark saurer Lösung als freie Aquaionen  $Me(H_2O)_m^{n+}$  vor. In Abhängigkeit vom pH-Wert bilden sich daraus geladene Metallhydroxokomplexe [15].

Für Elemente, die in mehreren Oxidationsstufen vorkommen können, ist die Wasserlöslichkeit darüber hinaus vom Redoxpotential abhängig.

### *Reaktionen mit der Feststoffphase*

Die Wechselwirkungen mit der Feststoffphase des Bodens beruhen auf

- dem Ionenaustausch (unspezifische Adsorption),
- der spezifischen Adsorption,
- der Komplexierung durch organische Substanzen,
- der Diffusion adsorbierter Moleküle in das Kristallgitter von Oxiden, Hydroxiden und Tonmineralen.

### *Bestimmung der Bindungsformen im Boden*

Zur Abschätzung des Langzeitverhaltens von Schwermetallen im Boden ist die Bestimmung des Schwermetallgesamtgehaltes (Königswasseraufschluss) nur eingeschränkt verwendbar. Auch die Eluation mit destilliertem Wasser führt nur zu wenig aussagekräftigen Ergebnissen. Stattdessen können über die sequentielle chemische Extraktion die aktuellen Bindungsformen der Schwermetalle bestimmt werden [16, 17].

## **2.2.2 Kupfer**

Kupfer [18, 20] ist ein essentielles Element für alle Lebewesen. Unbelastete Böden haben einen Cu – Gehalt von 2 – 40 mg/kg. In wässriger Lösung ist Kupfer in der Form eines hellblauen  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  – Komplexes am stabilsten (z.B.  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_2$  - das blaue (Kupfer(II)-nitrat) kristallisiert aus Lösungen von Kupfer in Salpetersäure aus).

In der Natur kommt Kupfer in kleinen Mengen vor. Wichtiger für die Förderung von großen Mengen sind jedoch Erze, wobei sulfidische und oxidische Erze die größte Bedeutung besitzen:

### *Sulfidische Erze*

$\text{CuFeS}_2$  (Kupferkies, Chalkopyrit)

$\text{Cu}_5\text{FeS}_4$  (Buntkupfererz, Bornit)

$\text{CuFe}_2\text{S}_3$  (Cubanit)

$\text{Cu}_2\text{S}$  (Kupferglanz, Chalkosin)

### *Oxidische Erze*

$\text{Cu}_2\text{O}$  (Rotkupfererz, Cuprit)

$\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)$  (grüner Malachit)

$\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$  (blaue Kupferlasur, Azurit)

Die Bindungsformen des Kupfers variieren stark mit dem pH-Wert. Bei neutraler Bodenreaktion überwiegen die an Mn- und Fe - Oxide gebundenen Formen, bei pH-Werten unter 6 stellt das komplex gebundene Kupfer den größten Anteil dar.



### ***Bedeutung***

Durch seine ausgezeichnete elektrische Leitfähigkeit wird Kupfer zur Herstellung von elektrischen Leitungen verwendet. Seinen weiteren Werkstoffeigenschaften, wie Korrosionsbeständigkeit und gute Wärmeleitung, verdankt das Metall den Einsatz beim Bau von Heizrohren und Wärmeüberträgern. Durch die Vielfalt der Verwendungsmöglichkeiten von Kupfer gelangt das Metall entsprechend in die Umwelt. Eine Quelle stellen Abfälle und Abwässer der Galvanik- und Elektroindustrie dar. In Klärschlämmen können hohe Cu-Gehalte von bis zu 10 g/kg Cu festgestellt werden. Toxische Wirkungen des Kupfers treten bei manchen Pflanzen bereits bei einer Nährlösungskonzentration von  $< 0,1$  mg/l Cu auf. Für den Menschen kann eine Schädigung ausgeschlossen werden, da toxische Konzentrationen Brechreiz hervorrufen, jedoch kann durch zu hohe Cu-Konzentrationen im Trinkwasser ( $>8,0$  mg/l Cu) eine tödliche, frühkindliche Leberzirrhose auftreten.

### **2.2.3 Nickel**

Das zweiwertige Nickel-Ion [18-20] weist in seinen Verbindungen die Koordinationszahl 6 (oktaedrisch), 5 (trigonal-bipyramidal) und 4 (tetraedrisch) auf. Die sich bildenden Komplexe haben in der Regel eine blaue ( $[\text{NiCl}_6]^{4-}$  - Ion) oder grüne ( $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  - Ion) Farbe.

Die Nickelsorption und -bindung erfolgt in Böden vor allem durch Mn-, Fe- und Al-Oxide sowie durch Tonmineralien. Ein beträchtlicher Teil des Nickels liegt auch bereits in Form von Silikaten vor. Eine Nickel - Mobilisierung wird bei abnehmenden pH-Werten und bei Einfluss löslicher, organischer Komplexbildner festgestellt.

### ***Bedeutung***

Das Metall wird vorwiegend für die Legierung von korrosionsbeständigen Stählen, sowie bei der galvanischen Vernickelung eingesetzt. Nickel ist für einige Tier- und Pflanzenarten ein essentielles Element; für Menschen gilt dies jedoch nicht als sicher erwiesen. Das Einatmen von Stäuben, die Nickel enthalten, ist eine Ursache von Lungenerkrankungen.

## 2.2.4 Zink

Zink [18-20] kommt in der Natur niemals elementar vor, sondern nur in Form von Verbindungen. So kommt es z.B. als Zinkblende ( $\text{ZnS}$ ) in sulfidischen Erzen, als Zinksilicat ( $\text{Zn}_4[(\text{OH})_2/\text{Si}_2\text{O}_7]$ ) im Hemimorphit, als Zinkcarbonat ( $\text{ZnCO}_3$ ) im Mineral Zinkspat vor. Die mit Zink gebildeten Komplexe sind farblos und tetraedrisch ( $\text{KZ} = 4$ ) oder oktaedrisch ( $\text{KZ} = 6$ ) gebaut.

### ***Bedeutung***

In der Industrie wird das Metall zum Korrosionsschutz bei verzinkten Eisen- und Stahlprodukten verwandt und als Legierungsbestandteil, z.B. Messing (80% Cu, 20% Zn), eingesetzt. Emissionsquellen sind Hüttenbetriebe und die Verbrennung von fossilen Brennstoffen. Durch die gleichen chemischen Eigenschaften trifft man Zink fast immer mit kleinen Beimengungen des wesentlich giftigeren Cadmiums an. Eine starke Zinkbelastung des Bodens kann somit als Indikator für weitere Schwermetallkontaminationen dienen, da es durch seine grundsätzlich höheren Konzentrationen analytisch leichter erfasst wird. Für die menschliche Ernährung ist Zink ein essentieller Baustein.

## 2.2.5 Cadmium

In der Natur tritt Cadmium [18-20] häufig zusammen mit Zink auf. Es ist jedoch seltener als Quecksilber. Nirgendwo kommt Cadmium in reiner Form vor. Die wichtigsten Cadmium-Mineralien sind: Cadmiumblende, Monteponit und Otavit. Abbauwürdig ist keines dieser Mineralien.

Cadmium ist ein relativ weiches, dehnbares silbrig-weißes Metall. Seine Dichte beträgt  $8,65 \text{ g/cm}^3$ . An Luft ist das Schwermetall ziemlich beständig und verliert erst nach längerer Zeit seinen Glanz. Es ist niedrigschmelzend und wird bereits bei  $321^\circ\text{C}$  flüssig. Salzsäure, Schwefelsäure und Alkalilaugen greifen Cadmium nicht an. Von Salpetersäure wird es oxidiert. Die wichtigsten Cadmium-Verbindungen sind Cadmiumchlorid, Cadmiumoxid, Cadmiumhydroxid, Cadmiumsulfat und Cadmiumsulfid.

Cadmium verfügt besonders im sauren Bereich über eine hohe Mobilität, denn bei fallendem pH-Wert nimmt seine Löslichkeit zu, während die Cd-Adsorption abnimmt. Schon in der Nähe des Neutralpunktes sinkt die Cd-Mobilität stark ab. Gleiches gilt für die Cd-Verfügbarkeit, wobei die Cd-Konzentration in der Bodenlösung berücksichtigt werden muss.

### ***Ökotoxikologie***

Für den Menschen ist das Schwermetall und alle seine Verbindungen giftig. Hauptemittenten von Cadmium sind Müllverbrennungs- und Metallverhüttungsanlagen. Der Mensch nimmt Cadmium überwiegend aus der Nahrung und durch das Rauchen von Zigaretten auf. Die toxische Dosis liegt zwischen 3 und 330 Milligramm. Ein Gramm ist tödlich. Cadmium akkumuliert sich in der Leber und den Nieren.

## **2.2.6 Blei**

Blei [19, 20] gilt als toxisches Schwermetall und hat eine Dichte von  $11,34 \text{ g/cm}^3$ . In reiner Form kommt Blei in der Natur nur sehr selten vor. Das wichtigste Bleierz ist das meist silberhaltige Bleisulfid, aus dem das reine Blei durch Reduktion gewonnen werden kann. Daneben existiert eine Vielzahl an Bleierzen, wie Weißbleierz, Rotbleierz und Gelbbleierz. Blei ist eines der wichtigsten Gebrauchsmetalle und dient vor allem zur Herstellung von Legierungen:

- Hartblei (90% Blei, 10% Antimon): Akkumulatoren,
- Bleilagermetall (98% Blei, 2% Na, Li, Ca): Achsenlager von Eisenbahnzügen,
- Schriftmetalle (z.B. 80% Blei, 12% Antimon, 5% Zinn, Rest Kupfer und Nickel): Buchdruckplatten,
- Blei-Kupfer-Legierungen dienen zur Herstellung von Kabelummantelungen, Dichtungen, Isolierungen und Rohrleitungen.

### ***Bedeutung***

Die chemische Industrie verwendet Blei als Rohmaterial für Säuren und aggressive Flüssigkeiten. Dicke Bleiplatten eignen sich als Strahlenschutzmaterial, z. B. beim Röntgen. Bleiverbindungen wie Bleimennige ( $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ) oder Bleiweiß ( $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ ) werden als Farben eingesetzt. Die akute Toxizität ist gering; zu chronischen Vergiftungen des menschlichen Organismus kann es jedoch durch die Aufnahme kleiner Mengen über einen längeren Zeitraum kommen.

## **2.3 Übersicht über standardisierte Eluationsverfahren**

Eluationsverfahren werden herangezogen, um die Freisetzung von Schwermetallen und anderen Schadstoffen aus Rückständen und kontaminierten Böden zu untersuchen und das Langzeitverhalten abzuschätzen.

Unter dem Begriff **Eluation** wird das Auswaschen von Inhaltsstoffen einer Feststoffprobe mit einer wässrigen Lösung verstanden. Durch die unterschiedlichen Eluationsmittel, die Dauer der Eluation, die Art der Beanspruchung der Probe während der Eluation und das Verhältnis von Feststoff zu Flüssigkeit können Eluationsverfahren unterschieden werden. Mit Hilfe der unterschiedlichen Eluationsmethoden ist es möglich unterschiedliche Umweltbedingungen zu simulieren.

Nachfolgend sind die verschiedenen standardisierten Eluationsverfahren dargestellt.

### **2.3.1 Eluation nach DIN 38414-S4 (DIN S4)**

Mit der Methode nach DIN 38414 kann die Eluierbarkeit aus festen, schlammigen Materialien, z. B. zur Beurteilung der Gefährdung von Gewässern, untersucht werden. Es können leichtlösliche Salze in Abfällen bestimmt werden. Möglicherweise ist die Methode zur Ermittlung des aktuellen Auslaugungsverhaltens anorganischer und nicht flüchtiger organischer Substanzen

auch in Boden/Schlackmaterialien anwendbar. Eluation nach DIN 38414 ist ungeeignet für leichtflüchtige organische Substanzen.

Beim DIN S4 – Versuch handelt es sich um einen Schüttelvorgang, wobei die zu untersuchende Probe möglichst vorsichtig bewegt werden soll, so dass sich die Probe nur wenig in ihrer Konsistenz ändert. Die Änderung des pH-Wertes oder des Redoxpotentials wird nicht erfasst und es ist eine Sorption aus dem Eluat möglich [22].

***Eluationsdurchführung:***

Die Eluation wird bei Raumtemperatur in einer Weithalsflasche durchgeführt. Dabei werden ca. 100g Probenmaterial mit 1l destilliertem Wasser versetzt. Die Flasche wird unter Verwendung eines Schüttelgeräts (Überkopfschüttler oder Horizontalschüttelmaschine) langsam 24 Stunden geschüttelt. Um eine weitere Zerkleinerung und einen zusätzlichen Abrieb zu vermeiden, sollte die Probe dauernd in Bewegung bleiben. Nach Ablauf der Eluationsdauer sollte die Suspension 15 Minuten sedimentieren. Die überstehende Flüssigkeit wird dekantiert, in eine Membrandruckfiltrationsapparatur (0,45 µm) überführt und druckfiltriert. Im Filtrat werden der pH-Wert und die elektrische Leitfähigkeit gemessen [21].

***Als Vorteile der Methode nach DIN 37414-S4 sind zu nennen:***

- Das Verfahren ist einfach durchzuführen; es handelt sich hierbei um ein Routineverfahren.
- Es ist weitgehend unabhängig vom Substrat anwendbar.
- Diese Methode wird häufig als ein gebräuchliches Verfahren zur Beurteilung der Verwertbarkeit (LAGA, Technische Regeln) und Deponierbarkeit (Siedlungsabfall) von Aschen eingesetzt.

***Folgende Nachteile sind aufzuführen:***

- Durch die mechanische Beanspruchung entstehen neue Phasengrenzflächen, so dass eventuell höhere Konzentrationen als unter natürlichen, ungestörten Lagerbedingungen eluiert werden.
- In der Summe der sich überlagernden Effekte, die die Konzentration im Eluat beeinflussen, überwiegt meistens die Verdünnung.

### **2.3.2 Extraktion mit Ammoniumnitrat nach DIN 19730**

Die Methode “Extraktion von Spurenelementen mit Ammoniumnitrat nach DIN 19730“ ist zur Extraktion mobiler Spurenelementanteile in Böden vorgesehen. Das Verfahren ist lediglich für anorganische Spurenelemente (Schwermetalle und Metalloide) geeignet [23].

***Eluationsdurchführung:***

20g Bodenmaterial wird mit 50 ml 1-molarer Ammoniumnitratlösung versetzt und in einer Schüttelflasche 2 Stunden bei Raumtemperatur über Kopf mit ca. 20 Umdrehungen pro Minute geschüttelt. Zum Absetzen der festen Bestandteile ist die Schüttelflasche anschließend 15 min stehen zu lassen. Die überstehende Lösung wird dekantiert und mittels eines 0,45 µm-Membranfilters filtriert. Das Flüssigkeits-/Feststoffverhältnis beträgt bei dieser Methode 2,5:1.

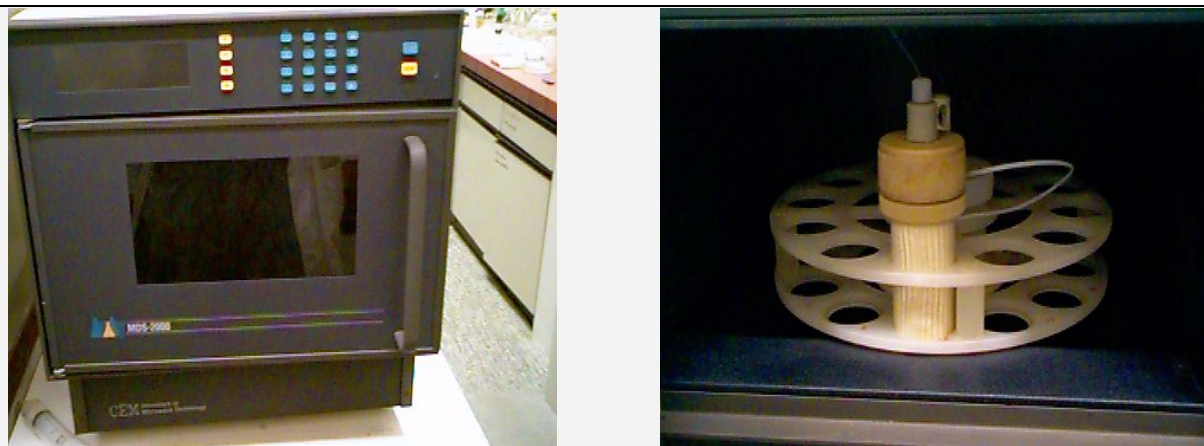
Vorteil dieser Methode ist, dass deutlich geringere mechanische Beanspruchungen als bei der Eluation nach DIN 38414 – S4 auftreten.

Das Verfahren bildet jedoch keine naturnahen Zustände ab, da Ammoniumnitrat-Konzentrationen in der Regel in dieser Größenordnung im Altlastenbereich nicht vorkommen [23].

### 2.3.3 Eluation mit Königswasser nach DIN 38414-S7/Säureaufschluss

Der Königswasserauszug nach DIN 38414-S7 ist als Verfahren zur Bestimmung des "säurelöslichen Anteils" von Feststoffen standardisiert und hat beispielsweise in der Regelung des Eintrags von Schwermetallen durch Aufbringen von Klärschlämmen auf Kulturböden besondere Bedeutung. Bei der Eluation eines Feststoffs mit heißem Königswasser wird ein Großteil der vorhandenen Schwermetallverbindungen in die Lösungsphase überführt [21]. Zur Beurteilung des Auslaugverhaltens von immobilisierten Schadstoffen ist dieser Test ungeeignet, da stark oxidierende Bedingungen in der Natur nicht vorkommen. Der Aufschluss mit Königswasser dient der Bestimmung des Gesamtgehaltes bestimmter Stoffe.

#### *Eluationsdurchführung:*



*Abbildung 2.3-1: Mikrowelle CEM MDS-2000 und Aufschlussgefäß*

0,01 g getrocknete Probe wird in mikrowellendurchlässigen Spezial-Druckbehältern mit Teflon-Einsätzen mit 0,83 mL konzentrierter Salpetersäure (65%) und 2,67 mL Salzsäure (37%) versetzt und anschließend mit Mikrowellenenergie erhitzt. Dabei werden die Metallionen größtenteils gelöst. Die organischen Komponenten werden dabei zerstört (oxidiert). Silikate u.ä. werden unter diesen Reaktionsbedingungen als Bodenkörper abgesondert.

Salpetersäure ist das am häufigsten verwendete und am universellsten einsetzbare Lösemittel, da sie bei den meisten Bestimmungen den Aufschlussprozess nicht beeinträchtigt und die entstehenden Nitrate meist gut löslich sind. Der Siedepunkt der Salpetersäure liegt allerdings sehr

niedrig und zum Aufschluss von mineralischen oder biologischen Proben reicht ihre Oxidationskraft unter Atmosphärendruck meist nicht aus. Eine Möglichkeit, die Löslichkeit bestimmter Probenmaterialien zu verbessern, ist die Zugabe von Komplexbildnern. Vor allem durch die Zugabe von Salzsäure und Flusssäure (HF) können die meisten Metalle (Oxide, Silikate, etc.) und Legierungen in Lösung gebracht werden [24].

### 2.3.4 Eluation im $\text{pH}_{\text{stat}}$ -Versuch

Zur Beurteilung des Langzeitverhaltens von Schwermetallen in Porenlösungen von Abfallablagerungen und belasteten Böden wurde von *Obermann* und *Cremer*[25] ein neuer Routine-Eluationsversuch entwickelt, der als  $\text{pH}_{\text{stat}}$ -Versuch bezeichnet wird. Es handelt sich um einen Schütteltest, bei dem die Probekörper bei pH 4 und pH 11 eluiert werden. Da keine Pufferlösungen zugegeben werden dürfen (Wechselwirkungen mit Schwermetallen), muss der pH-Wert ständig durch Titration eingestellt werden.

#### ***Eluationsdurchführung:***

Das Flüssigkeits-/Feststoffverhältnis wurde auf 10:1 festgelegt und die Eluationszeit auf 24 Stunden begrenzt, um eine Vergleichbarkeit mit dem bestehenden Eluationsversuch nach DIN 38414-S4 zu gewährleisten. Die Probe sollte nach Möglichkeit in unveränderter Körnung untersucht werden. Große Einzelpartikel müssen auf eine Größe von unter 6 mm gebrochen werden.



### 2.3.5 Weitere Verfahren

Zur Untersuchung der Mobilisierbarkeit von Schwermetallen aus Schlacken, Böden und Schlämmen existiert eine große Anzahl von Eluationsverfahren.

Niederländische Testverfahren dienen zur kurz- und mittelfristigen Abschätzung des Auslaugverhaltens von Verbrennungsrückständen und anderen Abfällen. Das Auslaugverhalten kann sowohl von anorganischen als auch organischen Komponenten bestimmt werden [26].

Tabelle 2.3-1: Niederländische Testverfahren und Schweizer TVA-Test

Verfahren	L/S*	Eluent	Durchführung	Dauer
Niederländischer Säulentest	1:10 10:1	Angesäuertes Wasser mit pH=4	Getrocknetes Material in Säule packen und von unten nach oben durchströmen	20 Tage
Niederländischer Kaskadentest	5 mal 20:1	Angesäuertes Wasser mit pH=4	Schütteln	23 Stunden (5 mal)
Niederländischer Test Maximale Auslaugbarkeit	2 mal 50:1	Wasser pH<7 und Wasser pH<4	Verrühren	3 Stunden (2 mal)
Niederländischer Diffusionstest	8 mal 5:1	Angesäuertes Wasser mit pH=4	Probe 8 mal mit frischen Eluenten auslaugen	64 Tage
Schweizer TVA - Test	2 mal 10 : 1	CO <sub>2</sub> -gesättigtes Wasser pH=4-4,5	Kontinuierliches Einblasen von CO <sub>2</sub> in Eluations-flüssigkeit	24 Stunden (2 mal)

\* L/S: Feststoff-/Flüssigkeitsverhältnis

#### **Das Trogverfahren [27]**

Beim Trogverfahren wird die Probe unter Vermeidung einer mechanischen Belastung gelaugt. Hierbei können nur grobstückige Proben untersucht werden.

Das Verfahren dient speziell zur Untersuchung der Auslaugung verfestigter oder nicht verfestigter industrieller Rückstände. Die Probe befindet sich dabei in einem Siebeinsatz und wird in einem Trog gelaugt. Bei einem Feststoff-/Flüssigkeitsverhältnis von 1:10 wird analog zum DIN S4 – Verfahren 24h mit destilliertem Wasser gelaugt. Um mechanische Belastung der

Probe durch Kontakt mit dem Eluationsgefäß zu vermeiden, erfolgt die Bewegung des Wassers durch einen Magnetrührer.

### *Schweizer Eluattest*

Die Eluation erfolgt mit einem CO<sub>2</sub> – gesättigten entmineralisierten Wasser (pH 4-4,5). Während des Versuches wird CO<sub>2</sub> kontinuierlich nachgeliefert. Es wird ein Eluat aus dem Zeitintervall 0-24h und eines aus dem Zeitintervall 24 – 48h untersucht. Die Methode wird für Schwermetalle angewendet. Anionen, Kohlenwasserstoffe und chlorierte Verbindungen werden ohne CO<sub>2</sub> – Begasung untersucht. Der Einsatz von Kohlendioxid soll eine Zeitrafferfunktion erfüllen, um das lang- und mittelfristige Verhalten dieser Stoffe simulieren und abschätzen zu können [28].

### *Sequentielle Extraktion*

Die sequentielle Extraktion erlaubt eine Differenzierung der chemischen Bindungsart von Metallen in einer untersuchten Probe durch Einsatz verschiedenartiger chemischer Eluationslösungen. Diese Methode wurde ursprünglich für die Untersuchung von Böden und Sedimenten entwickelt. Neuerdings wird sie auch auf Abfälle angewandt [29, 30].

## **2.4 Wichtige Parameter bei der Mobilisierung von Schadstoffen mit standardisierten Eluationsverfahren**

Die chemischen Eigenschaften der Biomasseaschen spielen eine wesentliche Rolle bei der Beurteilung ihrer Umweltverträglichkeit. Hierbei ist vor allem der **pH-Wert** und das **Redoxpotential** von entscheidender Bedeutung. Diese beide Größen nehmen eine zentrale Stellung bei der Betrachtung von Biomasseaschequalitäten ein. Sie steuern die Mobilität von Schwermetallkationen und – anionenkomplexen.

Darüber hinaus gibt die **elektrische Leitfähigkeit** eine direkte Auskunft über die Gesamtkonzentration der Ionen und die gelösten Salze im Ascheneluat.

## 2.4.1 pH-Wert und Redoxpotential

Der bedeutenste Parameter für die Beurteilung der Schwermetallmobilität in Aschen ist der pH-Wert. Dieser Parameter von Aschen liegt im allgemein zwischen 10 und 13 (Tabelle 2.4-1).

Tabelle 2.4-1: Bodenreaktion und elektrische Leitfähigkeit von verschiedenen Pflanzenaschen [2]

Biomasse	Bodenasche		Zyklonasche		Filterstaub	
	pH	El. Leitf. (mS/cm)	pH	El. Leitf. (mS/cm)	pH	El. Leitf. (mS/cm)
Rinde	12,7	8,9	12,7	10,8	12,7	35,6
Späne	12,8	10,2	12,7	13,1	12,6	39,5
Stroh	11,4	9,3	10,8	25,8	9,4	49,5
Gesamte Pflanzen	10,8	11,4	10,5	21	5,9	46,7

In diesen pH -Werte-Bereichen haben viele Schwermetalloxide ein Löslichkeitsminimum. Blei und Kupfer bilden erst bei  $\text{pH} > 11,5$  amphotere Hydroxokomplexe. Chrom wird allerdings in Schlackeeluaten überwiegend als Chrom (VI) Verbindung gefunden, das im alkalischen Bereich gut löslich ist [13].

Mit sinkendem pH-Wert nimmt die Sorption von Schwermetallkationen im Allgemeinen ab. Dies hängt vor allem mit der Konkurrenz der  $\text{H}^+$  - Ionen um die Adsorptionsplätze bei niedrigen pH-Werten zusammen. Eine große Rolle spielt außerdem die bevorzugte spezifische Adsorption von Schwermetallhydroxokomplexen im neutralen bis alkalischen Bereich (z.B.  $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$ ) [31].

Der pH-Wert der Lösung bestimmt die Säure/Base – Charakteristik des Systems und kontrolliert die Löslichkeit von oxidierten oder hydrolysierten Metallspezies. Von den chemischen Faktoren, die den Elutionsprozess und die Konzentrationen der Metallionen im Eluat beeinflussen, wurde dieser Parameter in dieser Arbeit eingehend untersucht.

Im Asche/Wasser – System hängt der pH-Wert (des Wassers) von der Konzentration alkalischer Metalloxide (CaO, MgO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, MnO, FeO), sowie von der HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>- Konzentration ab. Der pH-Wert des Systems beim Labortest kann vom sauren (pH=4) bis in den stark alkalischen Bereich (pH=12) schwanken und ist abhängig von der Aschencharakteristik. Aufgrund des hohen pH-Wertes ist eine Ausbringung von Aschen als Düngemittel nicht unproblematisch. Böden weisen von Natur aus eine schwach saure bis saure Bodenreaktion auf. Starke Veränderungen des chemischen Milieus fördern Nährstoffverluste und beeinträchtigen damit die Qualität der Sickerwasser [2, 32-35].

Für bestimmte Schwermetalle sind die Redoxbedingungen von entscheidender Bedeutung für ihre Mobilität. Dies gilt z. B. für Chrom, dessen hexavalente Form durch die Bildung von anionischen Chromaten in Böden hochmobil ist. Das Redoxpotential in einem wässrigen System bestimmt die Oxidationsstufe eines Elementes, welche ihrerseits Voraussetzung dafür ist, ob ein Element in diesem System löslich oder unlöslich ist. Das Redoxpotential ist abhängig von der Temperatur und dem pH-Wert und kann nur im Zusammenhang mit diesen Kenngrößen interpretiert werden.

Veränderungen des Redoxpotentials führen immer zu einer Veränderung des pH-Wertes. Dementsprechend findet auch eine Veränderung der Metallbindungsformen statt. Solche Prozesse kommen vor allem dann vor, wenn das System periodischen Wechseln unterworfen ist. Im Allgemeinen sind die Schwermetalle in ihrer niedrigen Oxydationsstufe und im neutralen pH – Bereich wenig löslich, im oxidierenden Milieu und niedrigen pH– Bereichen steigt ihre Mobilität [33].

## **2.4.2 Elektrische Leitfähigkeit in wässrigen Lösungen**

Die Leitfähigkeit einer wässriger Lösung hängt in erster Linie von den vorliegenden Ionenkonzentrationen ab. Hohe Leitfähigkeiten entstehen im Eluat, wenn sich leicht löslichen Verbindungen mit  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  im Eluat in hohen Konzentrationen auflösen. Lassen die energetischen Verhältnisse die Dissoziation nur eines Teils dieser gelösten Elemente zu, so liegt die Leitfähigkeit deutlich niedriger.

## **2.5 Einfluss von Komplexbildnern auf die Schwermetallmobilisierung**

### **2.5.1 Bisherige Untersuchungen zum Einsatz alternativer Komplexbildner zur Eluation von Schwermetallen aus Böden**

Zur Sanierung schwermetallkontaminierter Bodenmaterialien (z.B. Schlacken) stellt die Extraktion mittels Komplexbildner ein mögliches Verfahren dar. Diese Verfahren sind im halbertechnischen Maßstab erprobt, kamen bisher jedoch nicht zur technischen Anwendung. Der Grund dafür ist, dass starke Komplexbildner wie NTA (Nitrilotriessigsäure) oder EDTA (Ethyldinitritetraessigsäure) biologisch schwer abbaubar sind und im Laufe der Zeit bei Kontakt mit saurem Regenwasser ein schwer abzuschätzendes Schwermetall-Mobilisierungspotential verursachen.

Ein Verfahren zur Extraktion mit Komplexbildnern ist das "Dehnad - Verfahren", welches sich in drei Teilprozesse gliedert [35, 36]:

- Reinigung und Abtrennung von Schwermetallen mittels Chelatbildner,
- Reinigung der schwermetallkomplexhaltigen Prozesswässer mittels Ionenaustauschern und Rückgewinnung des Chelatbildners,
- Kreislaufführung der Prozesswässer und der regenerierten Komplexbildner.

Nach dem Versuch von DEHNAD [37] mit verschiedenen Komplexbildnern wurde  $\text{Na}_3\text{NTA}$  als kostengünstigste Substanz herausgefunden. Zum Einen wurde die Abtrennung des Schwermetalls aus der Lösung an einem Kationenaustauscher mit nachgeschalteten Anionenaustauscher zur Abtrennung der NTA-Anionen aus der Lösung durchgeführt. Zum Anderen wurde aber auch die Sorption des ganzen Schwermetallkomplexes am Anionenaustauscher vorgenommen. Die Regenerate, die NTA und die Schwermetalle als Komplexe enthielten, wurden mittels eines Fällungs- und Rekrystallisationsvorgangs behandelt. Die Schwermetallkomplexe ließen sich mit  $\text{HNO}_3$  wirkungsvoll spalten. Während das Schwermetall als Nitrat in Lösung blieb, fiel NTA in Form von festem  $\text{H}_3\text{NTA}$ -Kristallen aus.

Zur Bodenreinigung wird neben dem Einsatz synthetischer Komplexbildner wie EDTA [38], DTPA (Diethyltrinitrilopentaessigsäure) [39] und NTA [40] in der Literatur ein vielversprechender Ansatz mit der Verwendung von natürlichen Chelat-Komplexe bildenden Aminosäuren beschrieben, die stark komplexbildende Eigenschaften aufweisen [41, 42]. Hierzu muss der Abfallstoff hydrolytisch unter der Einwirkung von Säure aufgeschlossen werden. Untersucht wurden u.a. Bierhefen und Blutmehle, die mit 6 molarer  $\text{HCl}$  bei  $110^\circ\text{C}$  über 24 Stunden aufgeschlossen wurden. Dabei wurde festgestellt, dass während der Versuchsdauer bereits mobilisierte Schwermetallspezies an Bodenpartikeln adsorbiert. Die Kupferkonzentration in der Lösung zeigte somit ein zeitliches Maximum [43]. Über die Abtrennung der Schwermetalle aus den aminosäurehaltigen Lösungen sind bisher keine Untersuchungsergebnisse bekannt.

Ein weiterer integrierter Verfahrensansatz zur Bodenreinigung wurde von THOMING [44] vorgeschlagen. Nach erfolgter Auflösung der Schwermetalle mittels Citronen- bzw. Essigsäure wurde versucht, den Extrakt durch elektrolytische Abscheidung der Schwermetalle zu reinigen und dadurch einen Kreislauf des Extraktionsmittels zu ermöglichen. Es wurde berichtet, dass bei Anwesenheit des Komplexbildners Citronensäure im Extrakt die Abscheidung der Metalle an der Kathode stark behindert bzw. unterdrückt wurde. Aus diesem Grund wurde für den Einsatz von Essigsäure als Lösungsvermittler plädiert [45]. Die Sorption von Schwermetallen an Eisenphosphat-Kolloiden in essigsauren Bodenextrakten wurde von WÖMMEL [46] eingehend untersucht. Hierbei konnten nur für Blei und Antimon gute Sorptionsergebnisse erzielt werden. Zur Abtrennung anderer Metalle, wie z. B. Kupfer und Nickel, kann dieses Sorptionsverfahren nicht angewendet werden.

*ELLIS et al.* [47] veröffentlichten einen Vorschlag zur In-situ-Reinigung schwermetallkontaminierter Böden. Dieser sah vor, den Boden zuerst mit EDTA und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  zu reinigen und anschließend mit Citronensäure zu behandeln. Es wurde aber festgestellt, dass der Einsatz von Citronensäure nur einen geringen Anteil zur Reinigungsleistung beiträgt. Der alleinige Einsatz von EDTA führte zu einem geringfügig schlechteren Ergebnis.

Unter Verwendung von Citronensäure hat *FRANCIS* [48] einen Vorschlag zur Dekontamination von radioaktiven Abfällen unterbreitet. In einem ersten Schritt sollte Uran durch Komplexbildung mit Citronensäure mobilisiert werden, um das Gefährdungspotential des Abfalls zu verringern. In einem weiteren Schritt ist eine Rückgewinnung des Urans vorgesehen.

*BÖDEKER* [49] berichtete über Versuche zur Schwermetallentfernung mit Citronensäure aus Kompost und Biomüll. Hier zeigte sich eine relativ gute Eluierbarkeit der Schwermetalle und die Behandlung mit 2%iger Citronensäure trägt zu einer besseren Pflanzenverträglichkeit des Kompostes bei.

Ein integriertes Laugungsverfahren unter Einsatz von Citronensäure wurde von *PAPASSIOP et al.* [50] vorgestellt. Nach Mobilisierung der Schwermetalle durch 10%ige Citronensäurelösung erfolgt die Aufnahme der Metalle durch einen stark sauren Kationenaustauscher, der alle Metall- bzw. Kationen aus der Lösung unselektiv entfernt. Durch den hohen Calcit-Gehalt (20 Gew.%) des verwendeten Bodens wurde der Ionenaustauscher überwiegend mit Calcium-Ionen beladen, was zu einer raschen Erschöpfung der Austauschkapazität führte.

## 2.5.2 Komplex - und Chelatbildner

Komplexe sind Verbindungen, die direkt an ein Zentralatom oder - ion eine bestimmte Anzahl von Liganden (Ionen oder Moleküle) gebunden haben. Dieser Begriff umfasst bewusst nicht nur die anthropogenen, starken Komplexbildner (Ethylendiamin), sondern zieht auch die große Vielzahl natürlich vorkommender, komplexierender Stoffe (wie z.B. die Huminsäuren, die Fulvinsäuren, die Carbonsäuren, wie Zitronensäure, Weinsäure u.a, ein. Durch Komplexbildner können hohe Metallgehalte in Lösung gehalten werden oder schon gebundene bzw. adsorbierte Schwermetalle wieder in Lösung gelangen.

Als Beispiel von einem Komplex sei das Di-tartrato-cuprat(II)-Komplex genannt:

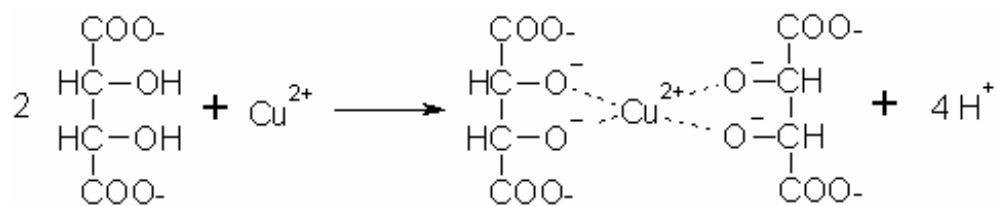


Abbildung 2.5-1: Di-tartrato-cuprat(II)-Komplex

Liganden (auch Komplexbildner genannt) können Moleküle oder Ionen sein. Die Anzahl der gebundenen Liganden in einem Komplex stellt eine charakteristische Zahl dar, die *Koordinationszahl* genannt wird und Werte von 2 bis 9 annehmen kann. Besonders häufig sind die Koordinationszahlen 2, 4 und 6.

Komplexe kennt man in Lösung und auch im festen Zustand. Die einfachen Metallionen liegen praktisch in wässriger Lösung als Aquakomplexe vor, z. B.  $\text{Al}^{3+}$  als  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ . Auch wird die blaue Farbe des Kupfersulfats  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  nicht durch das  $\text{Cu}^{2+}$ -Ion, sondern durch den Aquakomplex  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  hervorgerufen. Wasserfreies  $\text{CuSO}_4$  ist farblos.



Besonders stabile Komplexe sind die sog. *Chelatkomplexe*.

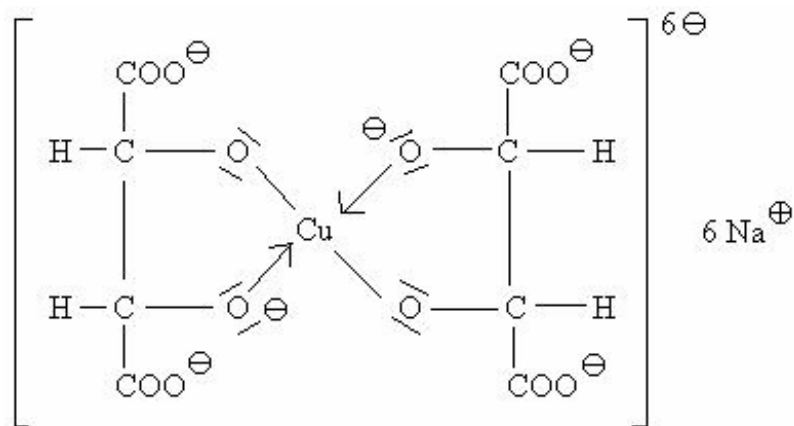


Abbildung 2.5-2: Natriumkupfertartrat

**Die Verbindungen**, in denen ein Molekül oder Metallion durch zwei oder mehr Koordinationsstellen mit einem mehrzähligen Liganden zu einem Ring (bevorzugt 5- oder 6-Ring) geschlossen ist, werden als **Chelate** bezeichnet.

Viele schwerlösliche Verbindungen und Elemente können durch Bildung von Komplexen in Lösung gebracht werden. Diese Tatsache wird bei der hier untersuchten Extraktion von Schwermetallen ausgenutzt. Ziel ist es, die Elemente Kupfer, Blei, Nickel, Cadmium und Zink durch Zugabe von Komplexbildner in Lösung zu bringen und auf diese Weise aus den Aschen zu entfernen.

### 2.5.3 Untersuchte Komplexbildner

Als Komplexbildner wurden in dieser Arbeit Citronensäure, Weinsäure einbezogen. Es wurde auch eine Extraktion von Schwermetallen mit dem Komplexbildner EDTA (*Summenformel* -  $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \times 2H_2O$ ) durchgeführt. Im Gegensatz zu den übrigen in dieser Arbeit beschriebenen und verwendeten Komplexbildnern ist EDTA in der Umwelt schwer biologisch abbaubar. Da EDTA jedoch sehr gute Eigenschaften als Komplexbildner besitzt, wurden die Untersuchungsergebnisse damit zum Vergleich herangezogen.

Die wichtigsten physikalischen und chemischen Eigenschaften der eingesetzten Säuren sind in den folgenden Abschnitten zusammengestellt.

### 2.5.3.1 Citronensäure

Citronensäure ist ein farbloser kristalliner Feststoff mit einer Molmasse von 192,12 g/mol. Nach IUPAC -Nomenklatur wird sie als 2-Hydroxy-propan-tricarbonsäure bezeichnet [51]. Ihre Formel ist in Abbildung 2.5-3 stereochemisch dargestellt.

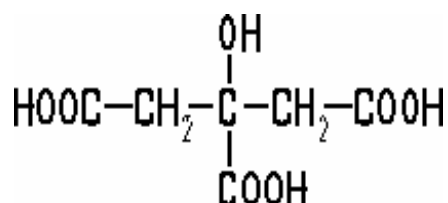


Abbildung 2.5-3: Formel von Citronensäure (stereochemisch)

.Die von der Citronensäure gebildeten Salze nennt man *Citrate*.

In der folgenden Tabelle 2.5-1 sind die Komplexstabilitätskonstanten für Metall – Citratkomplexe nach SMITH und MARTELL (1976) [52] dargestellt.

Tabelle 2.5-1: Komplexbildungsreaktionen mit Citronensäure und pK - Werte

Reaktion (L = Citratligand)	logK (25 °C)	Reaktion (L = Citratligand)	logK (25 °C)
$\text{Cu}^{2+} + \text{HL}^{2-} \leftrightarrow \text{CuHL}$	3,61	$\text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{L}^- \leftrightarrow \text{NiH}_2\text{L}^+$	1,8
$\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{L}^- \leftrightarrow \text{Cu H}_2\text{L}^+$	2,26	$\text{Ni}^{2+} + \text{HL}^{2-} \leftrightarrow \text{NiHL}$	3,25
$\text{Cu}^{2+} + \text{CuL}^- \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{L}^+$	2,2	$\text{Ni}^{2+} + \text{L}^{3-} \leftrightarrow \text{NiL}^-$	5,17
$\text{Cu}^{2+} + \text{L}^{3-} \leftrightarrow \text{CuL}^-$	5,9	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{L}^{3-} \leftrightarrow \text{NiL}_2^{4-}$	8,11
$2\text{Cu}^{2+} + 2\text{L}^{3-} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{L}_2^{2-}$	14,5	$\text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{L}^- \leftrightarrow \text{ZnH}_2\text{L}^+$	1,3
$\text{Cd}^{2+} + \text{L}^{3-} \leftrightarrow \text{CdL}^-$	3,75	$\text{Zn}^{2+} + \text{HL}^{2-} \leftrightarrow \text{ZnHL}$	2,49
$\text{Cd}^{2+} + \text{HL}^{2-} \leftrightarrow \text{CdHL}$	2,2	$\text{Zn}^{2+} + \text{L}^{3-} \leftrightarrow \text{ZnL}^-$	4,27
$\text{Cd}^{2+} + \text{H}_2\text{L}^- \leftrightarrow \text{CdH}_2\text{L}^+$	0,97	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{L}^{3-} \leftrightarrow \text{ZnL}_2^{4-}$	5,9

Die Stabilität von Metall – Citrat – Komplexen kann durch den pH-Wert verändert werden. Mit steigender Wasserstoffionenkonzentration konkurrieren die positiv geladenen Protonen mit den Metallionen um die Bindungsstelle des Citrats, so dass die Stabilität der Metall – Citrat – Komplexe abnimmt. Ab einem pH-Wert kleiner 4,5 nimmt die Protonierung aller drei Carboxylgruppen der Citronensäure sukzessiv zu, wodurch bei kleineren pH-Werten der Komplexiierungsgrad für Metallionen stark abnimmt und die Kationen bei pH- Werten niedriger 2 in der wässrigen Phase frei vorliegen. Das pH-Wert – Optimum einer Citronensäureapplikation liegt somit bei einem pH-Wert von etwa 4 [51].

### 2.5.3.2 Weinsäure

Weinsäure bildet farblose Kristalle, die in Wasser sehr gut löslich sind. Sie ist eine organische Säure (*Hydroxycarbonsäure*) mit einer Molmasse von 150,09 g/mol. Nach IUPAC - Nomenklatur wird sie als 1,2 - Dihydroxyethan - 1,2 - dicarbonsäure bezeichnet und tritt in 3 Modifikationen auf, wobei für die durchgeführten Versuche die in Abbildung 2.5-4 dargestellte L (+) - Form verwendet wurde [53].

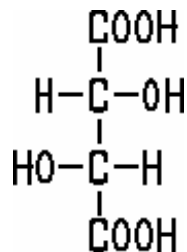


Abbildung 2.5-4: Formel von L (+) Weinsäure (stereochemisch)

Die von der Weinsäure gebildeten Salze nennt man Tartrate. Die Dissoziationskonstanten der Weinsäure betragen bei 20°C  $K_1 = 9,3 \cdot 10^{-4}$  und  $K_2 = 3,5 \cdot 10^{-5}$ . Die L(+) - Form kommt in vielen Pflanzen und Früchten vor. Verwendung findet die Weinsäure unter anderem in der Textilindustrie, in der Galvanotechnik sowie als Lebensmittelzusatz [54].

Durch die vier funktionellen Gruppen (zwei Carboxyl - und zwei Hydroxylgruppen) sind Tartrate in der Lage, mit Metallionen sehr stabile Chelatkomplexe zu bilden. Am stabilsten

sind die Chelate, wenn sich die beiden Hydroxylgruppen oder eine Hydroxyl- und Carboxylgruppe an der Bindung beteiligen.

In der folgenden Tabelle 2.5-2 sind eigene Komplexbildungsreaktionen der Weinsäure mit den Schwermetallionen sowie den dazugehörigen Stabilitätskonstanten aufgeführt.

Tabelle 2.5-2: *pK* – Werte der Komplexbildungsreaktionen mit Weinsäure [52, 55]

Reaktion (L = Tartratligand)	LogK (25 °C)	Reaktion (L = Tartratligand)	logK(25 °C)
$\text{Cu}^{2+} + \text{HL}^- \leftrightarrow \text{CuHL}^+$	1,84	$\text{Ni}^{2+} + \text{HL}^- \leftrightarrow \text{NiHL}^-$	1,01
$\text{Cu}^{2+} + \text{L}^- \leftrightarrow \text{CuL}$	2,65	$\text{Ni}^{2+} + \text{L}^{2-} \leftrightarrow \text{NiL}$	2,2
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{L}^{2-} \leftrightarrow \text{CuL}_2^{2-}$	4,38	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{L}^{2-} \leftrightarrow \text{NiL}_2^{2-}$	6,1
$2\text{Cu}^{2+} + 2\text{L}^{2-} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{L}_2$	8,24		
$2\text{Cu}^{2+} + 3\text{L}^{2-} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{L}_3^{2-}$	9,55	$\text{Zn}^{2+} + \text{HL}^- \leftrightarrow \text{ZnHL}^+$	1,0
$2\text{Cu}^{2+} + 4\text{L}^{2-} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{L}_4^{4-}$	11,32	$\text{Zn}^{2+} + \text{L}^{2-} \leftrightarrow \text{ZnL}$	2,66
$6\text{Cu}^{2+} + 5\text{L}^{2-} \leftrightarrow \text{Cu}_6\text{OH}_7\text{L}_5^{5-}$	2,04	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{L}^{2-} \leftrightarrow \text{ZnL}_2^{2-}$	4,4

Beim Vergleich der *pK* - Werte stellt man fest, dass Kupferkomplexe stabiler sind als die Komplexe der anderen Elemente. Eine besonders hohe Stabilität zeigt der 2:4 Cu - Tartrat - Komplex.

### 2.5.3.3 EDTA

Aufgrund ihrer sehr guten komplexierenden Eigenschaften und ihrer hohen chemischen und thermischen Stabilität haben von den Aminocarboxylaten die Komplexbildner EDTA (Ethylen-diamintetraacetat) und Nitrilotriacetat (NTA) weltweit große Bedeutung erlangt, wobei insbesondere EDTA universell in industriellen Branchen (Reinigung, Textil- und Papierbearbeitung) Verwendung findet [56, 57]. Diese Chelatbildner haben mindestens vier funktionelle Gruppen und können mit vielen Metallionen sehr stabile, wasserlösliche Komplexe bilden (in der Tabelle 2.5-3 sind Logarithmen der Stabilitätskonstanten verschiedener Metallkomplexe dargestellt). Die hohe Stabilität der Chelate ist maßgeblich von der Anzahl der gebildeten Che-

latringe und vom pH-Wert sowie von der jeweiligen Löslichkeit der Metallverbindung abhängig.

Tabelle 2.5-3: Logarithmen der Stabilitätskonstanten verschiedener Metallkomplexe ( $T = 25^{\circ}\text{C}$ ) [52]

Metall	$\text{Cd}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Pb}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}$
Log K <sub>MeEdta</sub>	16,4	16,4	17,9	18,5	18,7

Die in den entsprechenden Abwässern enthaltene EDTA ist in der Regel biologisch nicht abbaubar. Auch durch physikalische und chemische Methoden bei der Abwasserreinigung sowie der Trinkwasseraufbereitung erfolgt nur eine unzureichende Entfernung des Komplexbildners [58-60]. Der Einsatz von EDTA wird ökotoxikologisch als kritisch bewertet und unterliegt im zunehmenden Maße gesetzlichen Beschränkungen [61, 62]. Damit sollen die in die aquatische Umwelt gelangenden Mengen an EDTA drastisch verringert werden.

## 2.6 Die Atomabsorptionsspektrometrie

Die Atomabsorptionsspektrometrie [63-65] ist eine analytische Methode und dient zum quantitativen Nachweis verschiedener Metalle und ist einfach und mit kurzen Analysenzeiten einsetzbar.

Abbildung 2.6-1: Flamme-AAS Meßgerät



Im Prinzip lassen sich mit der AAS alle Elemente bestimmen, deren Resonanzlinien im Bereich der verwendeten Monochromatoren und Detektoren liegen. Hierzu gehören alle Metalle und Halbmetalle. Nicht direkt bestimmbar sind Halogene, Schwefel, Kohlenstoff und gasförmige Elemente, deren Resonanzwellenlängen unterhalb von 190 nm liegen. Dort absorbieren der Sauerstoff der Luft und die

heißen Flammengase bereits so stark, dass kein sinnvolles Arbeiten mehr möglich ist.

Die Atomabsorptionsspektrometrie beruht auf der Absorption von ultraviolettem oder sichtbarem Licht durch neutrale gasförmige Atome. Die zu untersuchende Probe wird vollständig gelöst und mit einem geeigneten Lösungsmittel verdünnt (Die sogenannte Matrix, in der die Metallionen gelöst sind, ist eine 1%-ige HNO<sub>3</sub>-Lösung).

In der *Flammen – Atomabsorptions- spektrometrie* erfolgt die Atomisierung der Probe in einer Flamme. Aus der Probe wird in der Regel ein Aerosol erzeugt und dieses wird in die Flamme eingebracht (Der Aufbau eines Atomabsorptionsspektrometers ist in Abb. 2.6-2 schematisch wiedergegeben). Dazu wird die Probenlösung mittels eines pneumatischen Zerstäubers zerstäubt und das Aerosol wird in der Mischkammer mit den Flammgasen vermischt. Je nach analytischer Problemstellung können unterschiedliche Flammen eingesetzt werden, die sich durch den Einsatz verschiedener Brenngase auszeichnen.

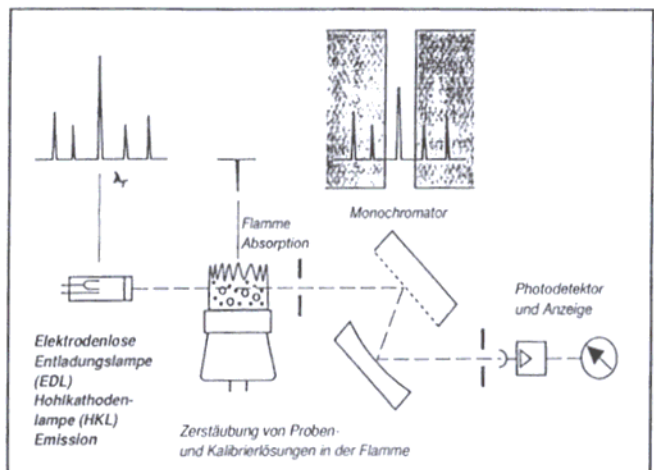


Abbildung 2.6-2: Aufbau Atomabsorptionsspektrometer

In Tabelle 2.6-1 sind die Charakteristika von Propan und Acetylen aufgelistet.

Tabelle 2.6-1: Brenngeschwindigkeit und Temperatur einiger in der FAAS eingesetzten Flammen.

Brenngas	Brenngeschwindigkeit [m/s]	Temperatur [°C]
Propan	0,8	1.930
Acetylen	1,6	2.300

Sehr häufig wird eine Acetylen – Luft – Flamme verwendet, da ihre Temperatur für die meisten Elemente ausreicht und nur selten Störungen durch Ionisation auftreten. Durch Variation

der Zusammensetzung des Flammengases lässt sich zudem ein oxidierendes oder reduzierendes Milieu in der Flamme schaffen. So können Edelmetalle mit Hilfe einer stark oxidierenden Flamme erheblich besser bestimmt werden. Für Alkalielemente eignet sich dagegen eher eine leicht reduzierende Flamme.

*Tabelle 2.6-2: Typische relative Nachweisgrenzen für atomspektrometrische Methoden*

<b>Element</b>	<b>Nachweisgrenze (µg/kg)</b>
Kupfer (Cu)	1,5
Cadmium (Cd)	3
Blei (Pb)	15
Nickel (Ni)	3
Zink (Zn)	1,5

Durch die Verbrennung einer Probenlösung mit einer Flamme eines definierten Gasgemisches wird die Probe in einen atomaren Dampf überführt. Dieser zeigt dann bei einer spezifischen Wellenlänge eine Absorption. Da ein Atom nur ein Photon mit genau definierter Energie absorbieren kann, ist die Atomabsorption nur bei bestimmten elementcharakteristischen Wellenlängen beobachtbar.

### 3 Experimentelle Ergebnisse

#### 3.1 Charakterisierung der eingesetzten Materialien

Die Asche aus Biomasseverbrennungsanlagen stellt typischerweise eine Multikomponentenmatrix aus verschiedenen mineralogischen Phasen und Elementen dar [66]. Die Zusammensetzung und das Schadstoffpotenzial werden von der Art des verbrannten Brennstoffs und des Verbrennungsprozesses beeinflusst. In Abbildung 3.1-1 ist die Zusammensetzung der Müllverbrennungsschlacke nach Bestandteilen in Gew.-% dargestellt [66].

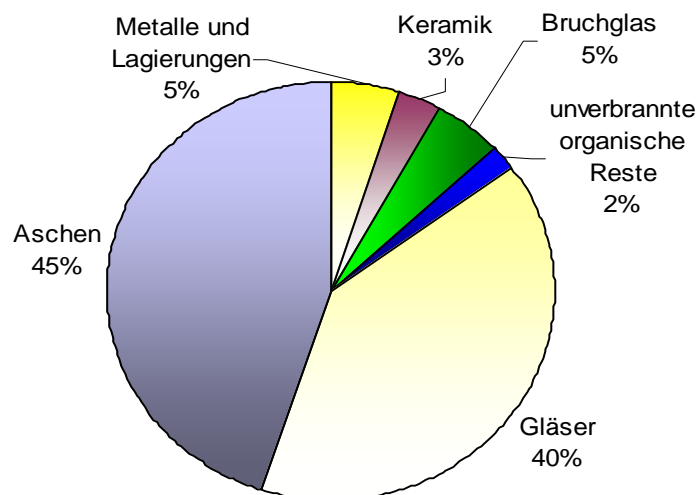


Abbildung 3.1-1: Zusammensetzung von Müllverbrennungsschlacke nach Bestandteilen in Gew.-%

Für die Durchführung der Versuche wurden als Untersuchungsmaterial Aschen aus verschiedenen Verbrennungsanlagen in Litauen und Deutschland verwendet:

- *Aschen aus Holzverbrennungsanlagen (Litauen)*
- *Aschen aus Tiermehlverbrennungsanlagen (Litauen)*
- *Aschen aus Altölverbrennungsanlagen (Litauen)*
- *Aschen aus Hausöfen (Litauen)*
- *Aschen aus Abfallverbrennungsanlagen (Kassel, Deutschland).*

Im Rahmen der Untersuchungen wurden Boden - und Flugaschen der o.g. Verbrennungsanlagen auf Schwermetalle analysiert.



### **Vorbereitung der Proben**

Eine wesentliche Voraussetzung für die reproduzierbare Durchführung von Eluationstests ist die sorgfältige Probenvorbereitung. Das Hauptproblem bei den vorliegenden Proben ist die hohe *Heterogenität* des eingesetzten Materials. Zur Durchführung der Untersuchungen mussten die Proben unter Verwendung von Sieben homogenisiert werden. Um sichtbare Agglomerate auszusortieren, wurde für die Eluation nur die in einem Gefäß gesammelte und umgerührte Durchgangsfraction verwendet. Der zurückbleibende Grobanteil wurde nicht weiter untersucht und verworfen.

Vor Beginn der Untersuchungen wurde der Wassergehalt in den Proben bestimmt. Von der Ascheprobe wurde 1 g bei einer Temperatur von 105°C für vier Stunden im Trockenschrank getrocknet. Der Wassergehalt wurde nach folgender Formel ermittelt:

$$y = \frac{m_f - m_t}{m_f} \quad (3.1)$$

mit:  $y$             Wassergehalt in Gew.-%  
       $m_f$             Masse feuchter Proben in kg  
       $m_t$             Masse trockener Boden in kg.

Die Korngrößen und Wassergehalte der Ascheproben sind in der Tabelle 3.1-1 aufgeführt.

Tabelle 3.1-1: Korngröße und Wassergehalte der Aschenproben

Die Probe		Korngröße mm	Wassergehalt in %
<i>Aschen aus Holzverbrennungsanlagen (Litauen)</i>	Bodenasche	0,5	0,01
	Flugasche		0,02
<i>Aschen aus Tiermehlverbrennungsanlagen (Litauen)</i>	Bodenasche	0,5	0,01
	Flugasche		0,01
<i>Aschen aus Altölverbrennungsanlagen (Litauen)</i>	Bodenasche	0,5	0,04
	Flugasche		0,02
<i>Aschen aus Hausöfen (Litauen)</i>	Bodenasche	0,5	0,01
	Flugasche		0,01
<i>Aschen aus Abfallverbrennungsanlagen (Kassel, Deutschland)</i>	Bodenasche	0,5	0,35
	Flugasche		0,05

Die Wassergehalte der Proben sind als gering einzustufen. Die Bodenasche aus den Abfallverbrennungsanlagen wurde sofort nach der Nasswäsche entnommen. Zur Trocknung musste diese Probe eine Woche in einem Esikkator bleiben. Im Anschluss daran wurde die Probe zusätzlich in einem Trockenschrank getrocknet. Danach wurde der Wassergehalt der Probe bestimmt.

Der nach dieser Methode bestimmte Wassergehalt ist möglicherweise fehlerbehaftet, da Kristallwasser teilweise gebunden bleibt. Mit dem Wasser im Trockenschrank können auch andere flüchtige Stoffe aus den Proben entfernt werden. Um die Belastung mit Feuchtigkeit aus der Luft möglichst gering zu halten, wurden die Proben unmittelbar nach der Entnahme aus dem Trockenschrank gewogen.

### 3.2 Darstellung der Untersuchungsergebnisse

Zur Ermittlung der Mobilisierbarkeit von Schwermetallen aus Aschen wurden in dieser Arbeit standardisierte Eluationsmethoden eingesetzt, die im Kapitel 2.3 beschrieben sind. Die Versuchsplanung ist in der nachfolgenden Abbildung 3.2-1 grafisch dargestellt.

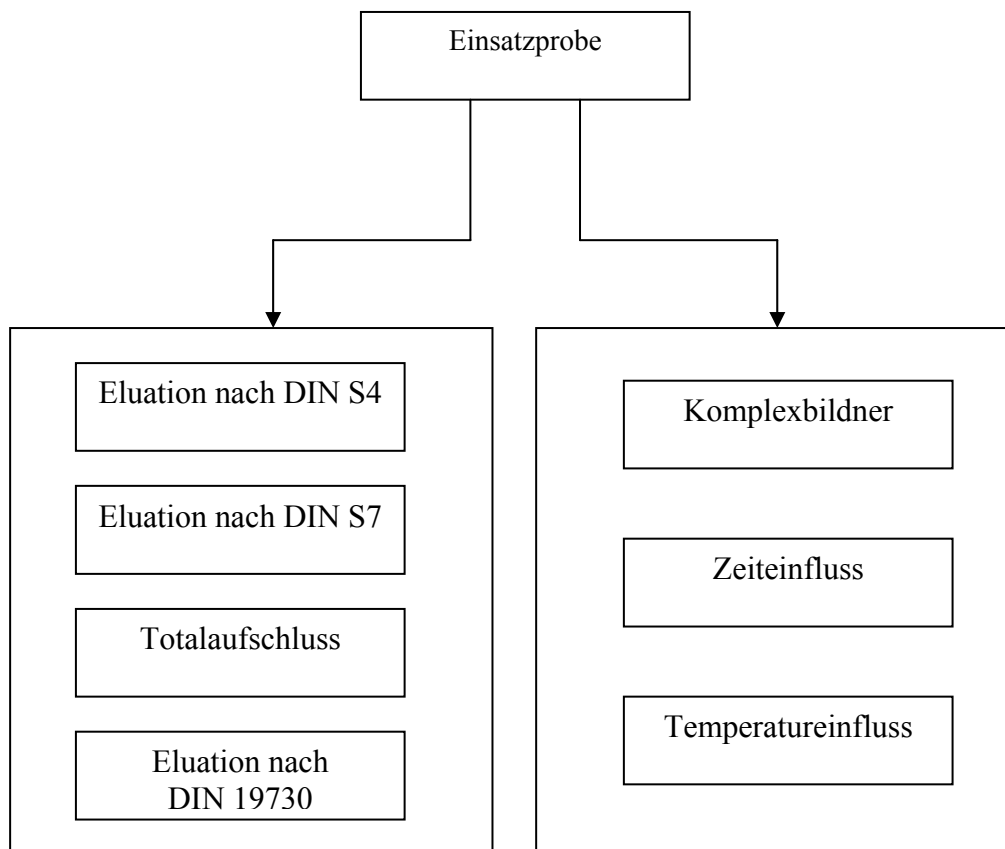


Abbildung 3.2-1: Versuchsplanung

Um die Mobilität von Schwermetallen besser und schneller (Hinweis: Die standardisierte Eluationsmethode dauert insgesamt 24 Stunden (DIN S4) bzw. 4 Stunden (DIN 19730)) beurteilen zu können, wurde die Eluation mittels Komplexbildner durchgeführt. Zur Durchführung eines schnellen Eluationsverfahrens wurde die Probe mit verschiedenen Komplexbildner bei verschiedenen Temperaturen und Zeiten eluiert (vgl. Kapitel 3.2.2). Die Ergebnisse der Eluation mit Komplexbildnern wurden mit den Ergebnissen der standardisierten Eluationsverfahren

verglichen. Die Konzentrationen an Schwermetallen wurden dabei mit Hilfe der Atom-Absorptions-Spektroskopie gemessen (Flammen-AAS).

### Probenbezeichnung

Zur Kennzeichnung der Proben erhielten die Bodenaschen die Bezeichnung "**B**"; die Flugaschen wurden mit "**F**" bezeichnet.

<b>H(B)</b>	<i>Aschen aus Holzverbrennungsanlagen (Litauen)</i>	<i>Bodenasche</i>
<b>H(F)</b>	<i>Aschen aus Holzverbrennungsanlagen (Litauen)</i>	<i>Flugasche</i>
<b>T(B)</b>	<i>Aschen aus Tiermehlverbrennungsanlagen (Litauen)</i>	<i>Bodenasche</i>
<b>T(F)</b>	<i>Aschen aus Tiermehlverbrennungsanlagen (Litauen)</i>	<i>Flugasche</i>
<b>Ö</b>	<i>Aschen aus Altölverbrennungsanlagen (Litauen)</i>	<i>Bodenasche</i>
<b>H(O)</b>	<i>Aschen aus Hausöfen (Litauen)</i>	<i>Bodenasche</i>
<b>A(B)</b>	<i>Aschen aus Abfallverbrennungsanlagen (Kassel, Deutschland)</i>	<i>Bodenasche</i>
<b>A(F)</b>	<i>Aschen aus Abfallverbrennungsanlagen (Kassel, Deutschland)</i>	<i>Flugasche</i>

## **3.2.1 Ergebnisse der Aschenuntersuchung nach DIN Verfahren**

### **3.2.1.1 Schwermetallkonzentrationen nach DIN-S4 und DIN 19730**

Alle Proben wurden nach dem DIN-S4 – Verfahren mit destilliertem Wasser 24 Stunden bei Raumtemperatur eluiert. Dabei wurde die Probe unter Verwendung eines Überkopfschüttlers geschüttelt.

In der nachfolgenden Abbildung 3.2.-2 ist das Versuchsfließbild (grafisch) dargestellt.

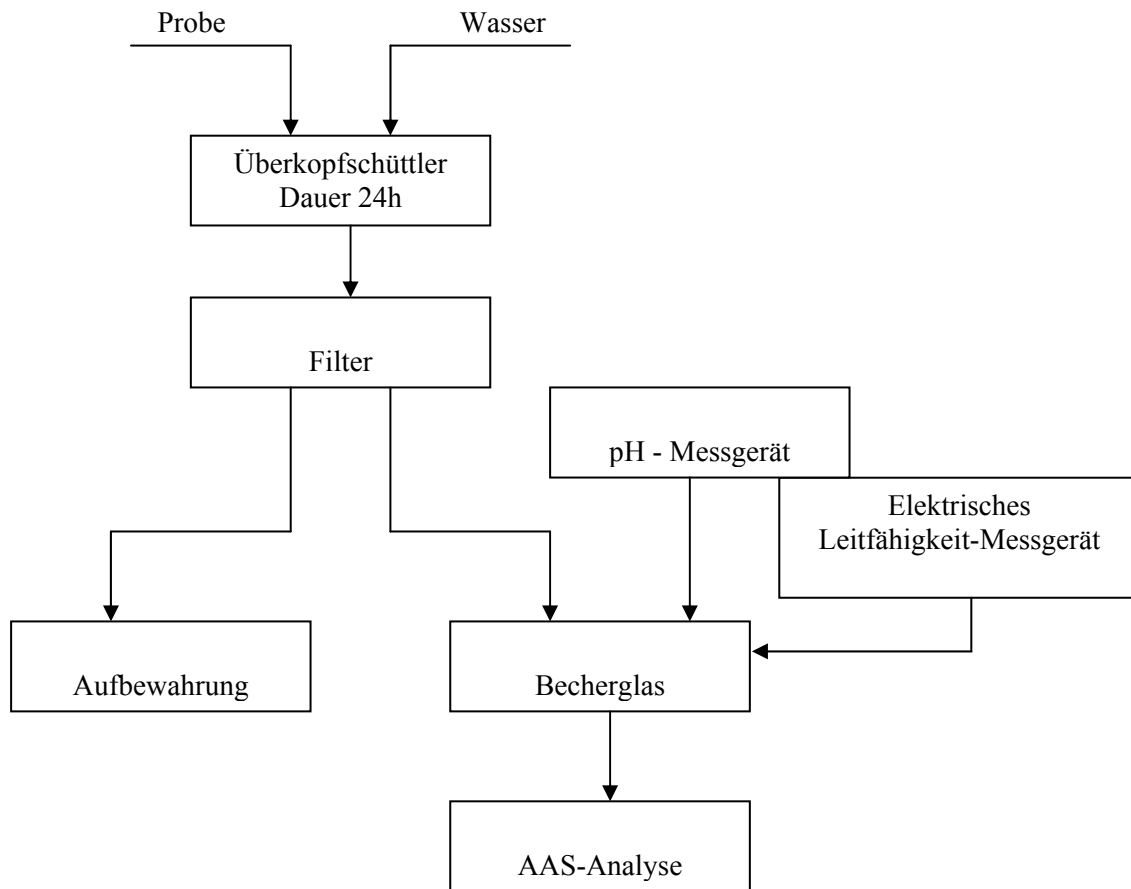


Abbildung 3.2-2: Versuchsfließbild für die Versuche nach DIN-S4

Insgesamt wurden acht Aschenproben eluiert und auf die Parameter pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit und Schwermetallkonzentration untersucht. Zur Ermittlung der Schwermetallkonzentration wurde Blei (Pb), Nickel (Ni), Kupfer (Cu), Cadmium (Cd) und Zink (Zn) mit der Flammen-AAS analysiert.

Der pH-Wert, die elektrische Leitfähigkeit und die Konzentrationen der Anionen  $\text{SO}_4^{2-}$  (gemessen mit DR. LANGE Küvetten-Test LCK 353),  $\text{Cl}^-$  (gemessen mit DR. LANGE Küvetten-Test LCK 153) und  $\text{NO}_3^-$  (gemessen mit DR. LANGE Küvetten-Test LCK 339) sind in der Tabelle 3.2-1 zusammengefasst:

Tabelle 3.2-1: pH-Werte, elektrische Leitfähigkeit und Anionenkonzentrationen der Eluate bei DIN-S4/S2

Probe	Leitfähigkeit in [mS/cm]	pH-Wert	T, °C	Anionen, mg/L		
				SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
H(F)	17,99	12,2	19	784	142	7,47
H(B)	18,19	12	22	737	199	126
T(F)	3,11	11	19,5	273	249	0,62
T(B)	3,62	11,7	19,5	256	188	2,75
A(F)	15,07	6,2	23	1.796	369	1,22
A(B)	2,11	10,1	20,5	510	204	5,81
Ö	15,81	7,7	23	1.769	356	3,03
H(O)	18,13	10,5	21	369	165	15,2

Der pH-Wert liegt für die Proben A(F) (pH=6,2) und Ö (pH=7,7) im neutralen Bereich, während die übrigen Proben stark alkalische Werte aufweisen (pH>10). Hohe elektrische Leitfähigkeit wird in den Eluaten der Proben A(F), Ö, H(F), H(B), H(O) gemessen. Die Proben H(B) und H(O) weisen hohe Konzentrationen an NO<sub>3</sub><sup>-</sup> auf. Die Löslichkeitsprodukte der basischen Salze sind kleiner als die der Hydroxide, wodurch die basischen Salze zuerst ausfallen.

Die Tabelle 3.2-2 gibt die Gesamtmenge, der aus den einzelnen Aschen jeweils mobilisierten Schwermetalle nach Eluation mit Wasser wieder.

Tabelle 3.2-2: Gesamtgehalte von Schwermetallen in den Aschen nach DIN-S4

Probe	Ni	Pb	Zn	Cu	Cd
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
H(F)	0,16	0,46	7,89	0,02	****
H(B)	0,2	0,07	0,08	0,01	****
T(F)	0,12	0,06	****	0,01	****
T(B)	0,05	0,06	****	0,05	****
A(F)	1,17	6,21	591	0,08	99,3
A(B)	0,19	5,33	7,81	4,79	****
Ö	0,72	****	182	0,34	0,3
H(O)	****	0,06	0,44	0,05	****

\*\*\*\*unterhalb der Nachweisgrenze

Die untersuchten Aschen zeigen unter den Bedingungen des DIN-S4 – Verfahrens nur eine sehr geringe Mobilität der enthaltenen Schwermetalle. In der Originalsubstanz werden jedoch höhere Gesamtgehalte an Zink bei den Proben A(F) (591 mg/kg) und Ö (182 mg/kg) freige-

setzt. Der Cadmiumgehalt in den untersuchten Proben liegt mit Ausnahme der Proben **A(F)** (99,3 mg/kg) und **Ö** (0,3 mg/kg) unterhalb der Nachweisgrenzen. Der Einfluss des pH-Wertes auf die Auflösung von Schwermetallen konnte bei allen Metallen festgestellt werden: in den Eluaten mit höheren pH-Werten wurden geringere Konzentrationen an Schwermetallen analysiert, da deren Löslichkeit mit Zunahme der pH-Werte sinkt.

Als zweite Eluationsmethode wurde die Untersuchung nach DIN 19730 angewendet. Eine ein molare Ammoniumnitrat-Lösung wurde als Eluationsmittel verwendet. Das gelöste Ammoniumnitrat erhöht durch seine hohe Ionenstärke die Löslichkeit der Substanzen aus dem Probenmaterial. Vor allem aber werden hierbei Metallkationen zu basischen Nitraten gebunden. Je nach Element können zudem  $(\text{NH}_4)_x$  - Komplexe gebildet werden.

In Tabelle 3.2-3 sind die gemessenen Gehalte an Schwermetallen in mg/kg in Bezug auf die Masse an angesetzten Aschen angegeben.

Tabelle 3.2-3: Gesamtgehalte von Schwermetallen in den Aschen nach DIN 19730

Probe	Ni	Pb	Zn	Cu	Cd
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
<b>H(F)</b>	0,18	24,8	179	7,94	2,73
<b>H(B)</b>	0,23	0,27	8,11	2,07	0,37
<b>T(F)</b>	0,16	0,11	2,71	0,57	****
<b>T(B)</b>	0,16	0,12	0,28	0,1	****
<b>A(F)</b>	1,7	7	628	107	207
<b>A(B)</b>	0,46	5,4	186	719	2,5
<b>Ö</b>	1,91	0,28	1.180	41,7	2,87
<b>H(O)</b>	0,03	0,07	21,5	0,16	****

\*\*\*\*unterhalb der Nachweisgrenze

Wie den Werten der Tabelle 3.2-3 zu entnehmen ist, wird Zink bei allen Proben besser mit Ammoniumnitrat mobilisiert als mit Wasser (Tabelle 3.2-2). Eine Ausnahme bildet dabei die Probe **T(B)** (0,28 mg/kg). Die höchste Konzentration von Zink ist in den Proben **A(F)** (628 mg/kg) und **Ö** (1.180 mg/kg) enthalten. Auch Kupfer weist eine gute Mobilisierbarkeit auf: in der Probe **A(B)** liegt der Gehalt von Kupfer bei 719 mg/kg. Die Konzentration von Cadmium liegt bei den Proben **T(F)**, **T(B)** und **H(O)** unterhalb der Nachweisgrenzen.

Bei dieser Eluationsmethode liegt der pH-Wert der Eluate im neutralen Bereich (die Proben **H(F)**, **Ö** liegen im pH - Bereich von 10, andere Proben liegen im pH - Bereich von 7-9,5).

Die Ergebnisse der beiden untersuchten Verfahren belegen das unterschiedliche Lösungsverhalten von Schwermetallen in Aschen. Es kann festgehalten werden, dass die hier beschriebenen Verfahren den realen, im gesamten ökologischen Kreislauf existierenden Reaktionsbedingungen nicht entspricht.

### 3.2.1.2 Schwermetallkonzentrationen nach DIN S7 und Totalaufschlussverfahren

Im Versuch nach DIN S7 und Totalaufschluss ist unter sauren Bedingungen die Schwermetallmobilität in den Proben höher. Die dabei gefundenen Schwermetallkonzentrationen liegen deutlich über den Ergebnissen der Verfahren nach DIN-S4 und DIN 19730.

In Tabelle 3.2-4 sind die Gesamtgehalte der Schwermetalle in den untersuchten Aschen nach DIN S7 angegeben.

Tabelle 3.2-4: Gesamtgehalte von Schwermetallen in Aschen nach DIN S7

Probe	Ni	Pb	Zn	Cu	Cd
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
<b>H(F)</b>	55,3	1.293	3.178	336	26,1
<b>H(B)</b>	30	38,1	557	94	5
<b>T(F)</b>	34,1	11,4	206	41,7	****
<b>T(B)</b>	33,3	9,86	99,4	38,1	****
<b>A(F)</b>	86,1	9.829	37.500	2.257	686
<b>A(B)</b>	67	1.757	4.143	5.079	77,1
<b>Ö</b>	113	2.429	111.214	2.771	55,7
<b>H(O)</b>	8,57	22,3	1.171	106	****

\*\*\*\*unterhalb der Nachweisgrenze

Nach DIN S7 sind die Schwermetalle Kupfer, Nickel, Blei und Zink in hohen Konzentrationen in den Proben mobilisiert. Die größte Konzentration von Zink, Blei und Cadmium wurde bei der Probe **A(F)** festgestellt. Zink, Blei, Kupfer und Nickel sind in hohen Konzentrationen in der Probe **Ö** mobilisiert. In der Probe **A(B)** ist eine hohe Konzentration an Kupfer enthalten.



Der Schwermetallgehalt von Cadmium liegt bei den Proben **T(F)**, **T(B)** und **H(O)** unterhalb der Nachweisgrenzen der Flammen-AAS.

Durch den Königswasseraufschluss werden die Aschen nicht vollständig aufgelöst. Um genauere Ergebnisse zu erhalten, müssten die Aufschlüsse mit einer noch aggressiveren Säure (z. B. Flusssäure) erfolgen.

In Tabelle 3.2-5 sind die Gesamtgehalte der untersuchten Schwermetalle in den Aschen nach Totalaufschluss angegeben.

*Tabelle 3.2-5: Gesamtgehalte von Schwermetallen in Aschen nach Totalaufschlussverfahren*

Probe	Ni	Pb	Zn	Cu	Cd
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
<b>H(F)</b>	60,6	1.625	3.181	406	44,1
<b>H(B)</b>	53,1	45,7	563	90	5,88
<b>T(F)</b>	30,5	11	213	43	****
<b>T(B)</b>	36,6	10,6	100	36,5	****
<b>A(F)</b>	105	10.150	37.369	2.456	963
<b>A(B)</b>	89	3.313	5.008	7.744	108
<b>Ö</b>	121	2.450	121.800	2.750	57,4
<b>H(O)</b>	8,38	24,4	1175	123	****

\*\*\*\*unterhalb der Nachweisgrenze

Beim Totalaufschluss-Verfahren sind die Schwermetallkonzentrationen bei den untersuchten Proben **H(F)**, **A(F)** und **Ö** am höchsten.

### 3.2.1.3 Vergleich der Ergebnisse nach den DIN-Verfahren

Die Schwermetallgehalte der Ascheproben sind in den nachfolgenden Abbildungen 3.2-3; 3.2-4; 3.2-5; 3.2-6 und 3.2-7 dargestellt. Die Konzentrationen von Schwermetallen in Aschen wurden mit Metallnachweisgrenzen in Böden nach HN 60-1996 (Litauen) [67] verglichen.

Die nach den DIN-Verfahren ermittelte Nickelkonzentration von Aschen wird mit der Nickel-nachweisgrenze im Boden verglichen.

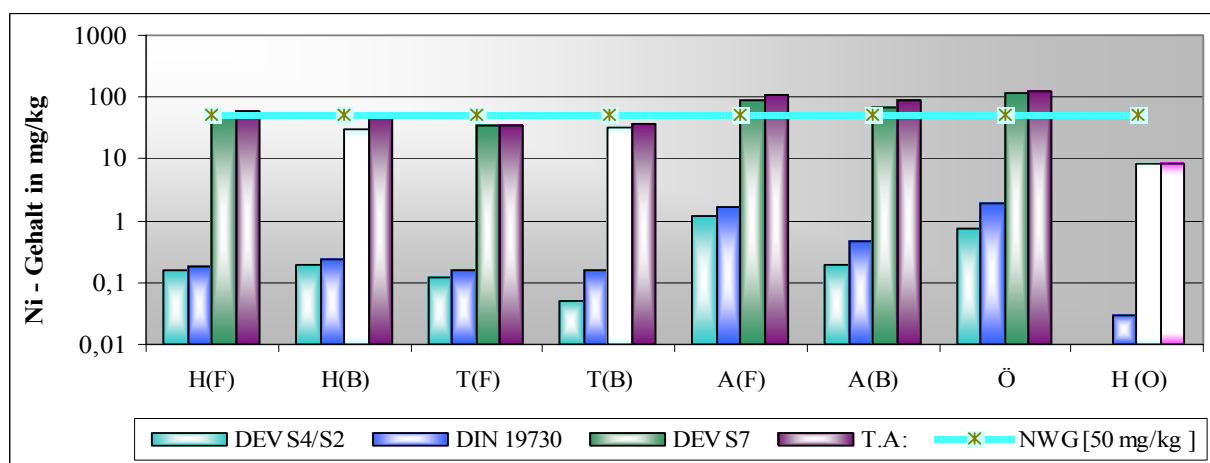


Abbildung 3.2-3: Gesamtgehalte an Nickel bei verschiedenen Eluationsverfahren

Die Nickelkonzentrationen liegen bei den Proben **A(F)**, **A(B)**, **H(F)** und **Ö** nach DIN S7- und Totalaufschluss-Verfahren über der Nickelnachweisgrenze im Boden (NWG: 50 mg/kg).

Die nach den DIN-Verfahren ermittelte Bleikonzentration von Aschen wird mit der Bleinachweisgrenze im Boden verglichen.

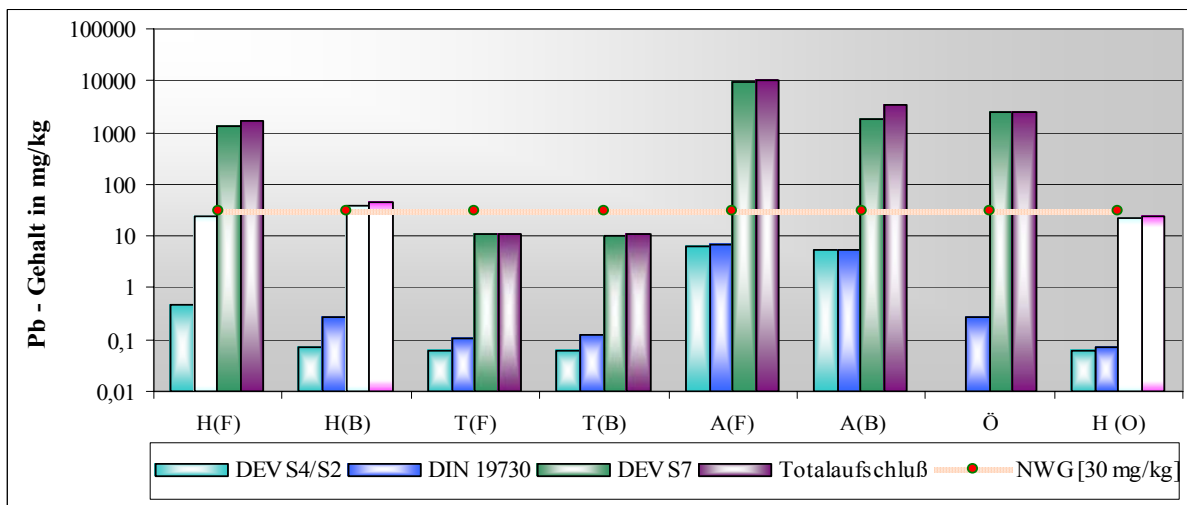


Abbildung 3.2-4: Gesamtgehalte an Blei bei verschiedenen Eluationsverfahren

Die Bleikonzentration überschreitet bei den Proben **H(F)**, **H(B)**, **A(F)**, **A(B)** und **Ö** nach DIN S7 und Totalaufschluss-Verfahren die Bleinachweisgrenze im Boden (NWG: 30 mg/kg).

Die nach den DIN-Verfahren ermittelte Kupferkonzentration von Aschen wird mit der Kupfer-nachweisgrenze im Boden verglichen.

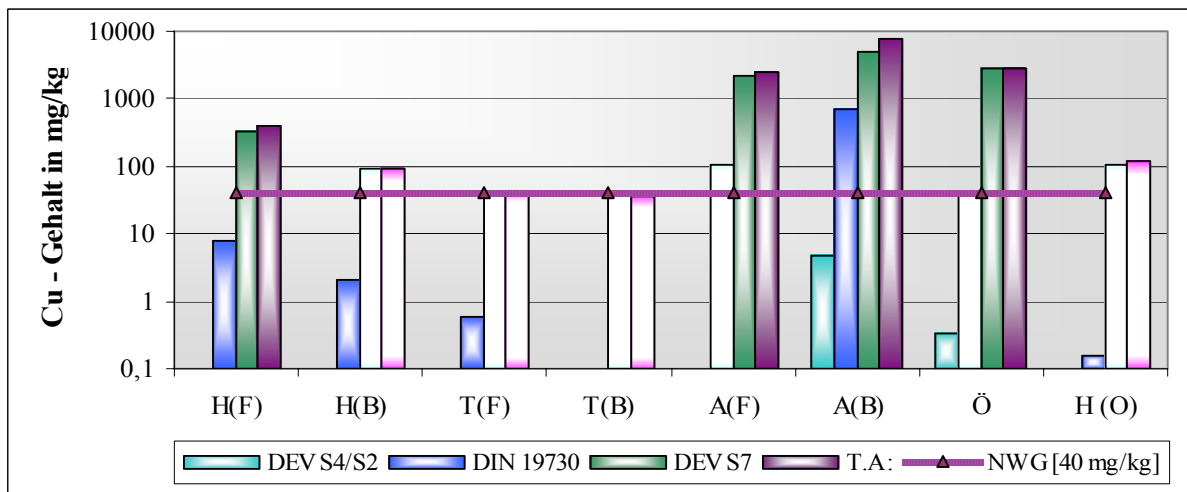


Abbildung 3.2-5: Gesamtgehalte an Kupfer bei verschiedenen Eluationsverfahren

Die Proben **H(F)**, **H(B)**, **A(F)**, **A(B)**, **Ö** und **H(O)** haben nach DIN S7 und Totalaufschluss-Verfahren große Kupferkonzentrationen. Die Gesamtgehalte an Kupfer überschritten die Kupfer-nachweisgrenze im Boden (NWG: 40 mg/kg). Bei den Proben **A(F)**, **A(B)** liegt die Kupfer-

konzentration nach Eluation mit Ammoniumnitrat (DIN 19730) über den Nachweisgrenzwerten im Boden.

Die nach den DIN-Verfahren ermittelte Zinkkonzentration von Aschen wird mit der Zinknachweisgrenze im Boden verglichen.

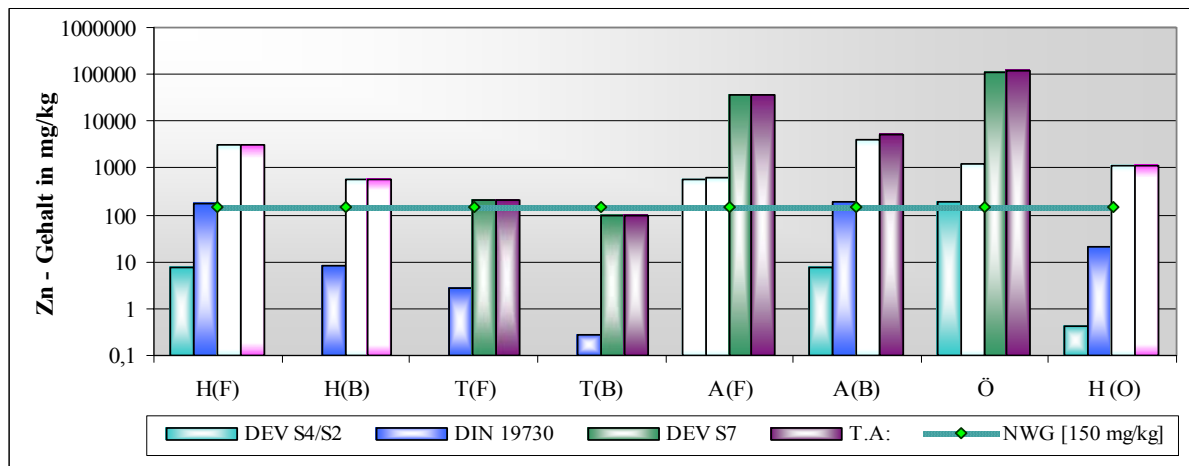


Abbildung 3.2-6: Gesamtgehalte an Zink bei verschiedenen Eluationsverfahren

Zink liegt bei fast allen Proben, mit Ausnahme von **T(B)**, nach der Eluation mittels DIN S7 und Totalaufschluss-Verfahren über der Zinknachweisgrenze im Boden (NWG: 150 mg/kg). Bei den Proben **A(F)** und **Ö** wurden hohe Konzentrationen an Zink in allen durchgeführten Eluationsverfahren nachgewiesen.

Die nach den DIN-Verfahren ermittelte Cadmiumkonzentration von Aschen wird mit der Cadmiumnachweisgrenze im Boden verglichen.

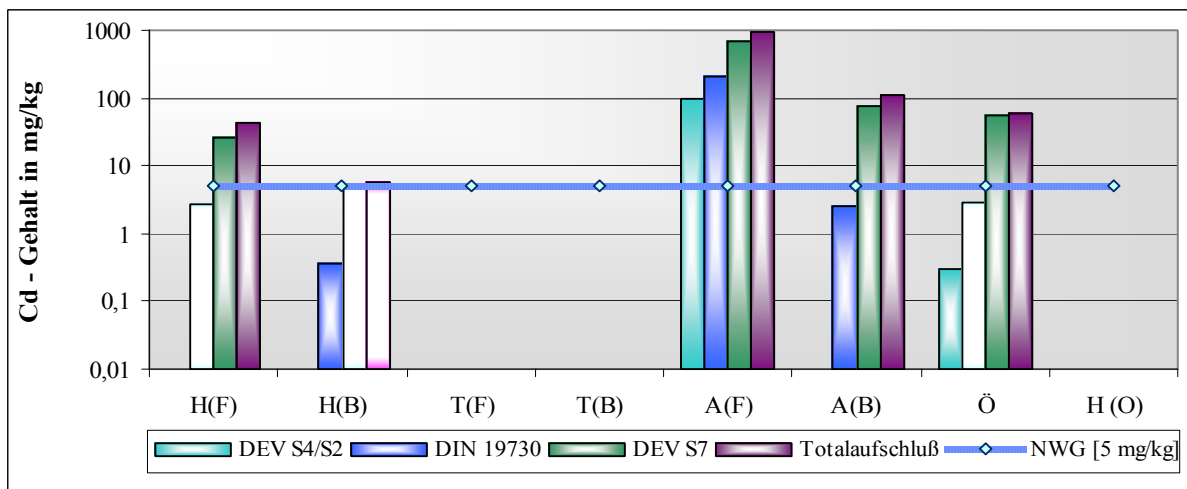


Abbildung 3.2-7: Gesamtgehalte an Cadmium bei verschiedenen Eluationsverfahren

Bei den Proben **T(F)**, **T(B)** und **H(O)** liegt Cadmium nach allen durchgeführten Eluationsmethoden unter den Nachweisgrenzen der Flammen-AAS. Cadmium überschreitet die Nachweisgrenzen im Boden bei der Probe **A(F)** nach allen Eluationsmethoden. Bei Proben **H(F)**, **A(B)** und **Ö** überschreitet die Cadmiumkonzentration die Cadmiumnachweisgrenze im Boden nach DIN S7 und Totalaufschluss.

### 3.2.2 Die Entwicklung eines neuen Eluationsverfahrens

Um die Mobilisierung von Schwermetallen abzuschätzen, wurde in dieser Arbeit versucht durch Einsatz von Komplexbildnern die Mobilität von Schwermetallen in Aschen zu erhöhen und die Nachweiszeiten zu verringern.

#### 3.2.2.1 Versuchplanung

Zur Durchführung einer schnellen Eluation mittels Komplexbildner wurde eine Probe "Aschen aus Hausöfen" untersucht, da sie in ausreichender Menge zur Verfügung stand. Die nachfolgende Abbildung 3.2-8 gibt einen Überblick über die Planung des Versuchs mit Komplexbildnern.

Um abschätzen zu können, welcher der Komplexbildner (Citronensäure, Weinsäure) sich als geeigneter erweist oder ob alle in gleicher Weise geeignet sind, Schwermetalle zu mobilisieren, wurden die Eluationsversuche unter identischen Bedingungen durchgeführt.

Die Ascheprobe wurde mit 2%-ige Citronensäure, 2%-ige Weinsäure und 2%-ige EDTA im Verhältnis 1:10 versetzt und mittels eines Magnetrührers gerührt. In einer ersten Versuchsreihe wurde die Abhängigkeit der Eluatgehalte von der Zeit untersucht. In einer zweiten Versuchsreihe wurde der Temperatureinfluss auf die Schwermetallmobilität betrachtet.

In beiden Versuchsreihen wurden durch den Einsatz der Flammen-AAS die Gehalte an den Schwermetallen Blei, Kupfer und Nickel in der Probe bestimmt.

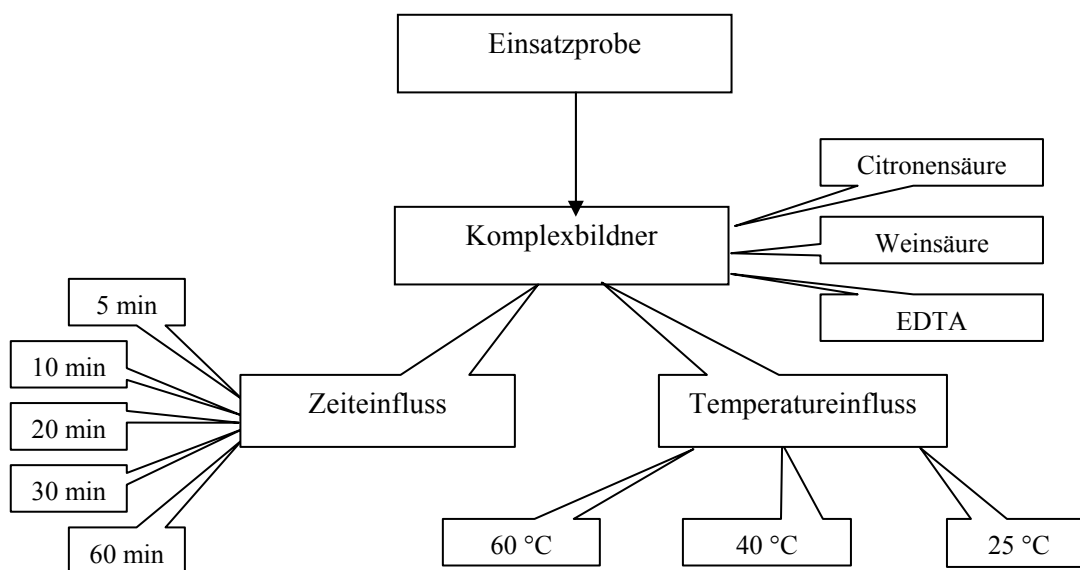


Abbildung 3.2-8: Planung des Versuchs mit Komplexbildnern

### 3.2.2.2 Zeiteinfluss

In einer ersten Versuchsreihe wurde die Abhängigkeit der Eluatgehalte von der Eluationzeit untersucht. Die ausgewählten Eluationsintervalle betragen 5, 10, 20, 30 und 60 Minuten. Als Komplexbildner wurde eine 2%-ige Citronensäure und eine 2%-ige Weinsäure verwendet. Die Versuche wurden bei Raumtemperatur (RT=19-24°C) durchgeführt.

In den Abbildungen 3.2-9 und 3.2-10 sind die Einflüsse der Schüttelzeit auf die Schwermetallkonzentrationen in den Aschen aufgeführt.

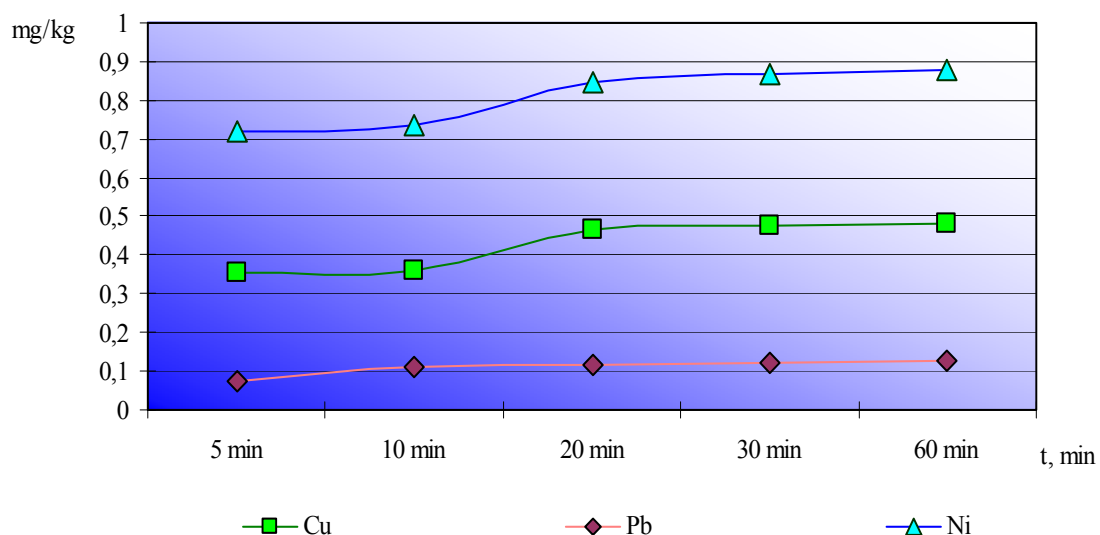


Abbildung 3.2-9: Zeiteinfluss auf die Mobilisierung von Schwermetallen durch 2% ige Citronensäure

Es ist zu erkennen, dass die Konzentration an den Schwermetallen Blei, Kupfer und Nickel gemäß Eluation mit 2%-iger Citronensäure zwischen 10 und 20 Minuten ansteigt und einen ersten Gleichgewichtszustand nach 20 Minuten erreicht.

Bei der untersuchten Probe **H(O)** wurde mit 2%-iger Citronensäure bei 20-Minuten Schüttelzeit und einer Raumtemperatur von 19-24°C die Konzentration von Kupfer 0,464 mg/kg, von Blei 0,118 mg/kg und von Nickel 0,847 mg/kg nachgewiesen. Der pH-Wert der Eluate liegt in alkalischem Bereich bei 8,2.

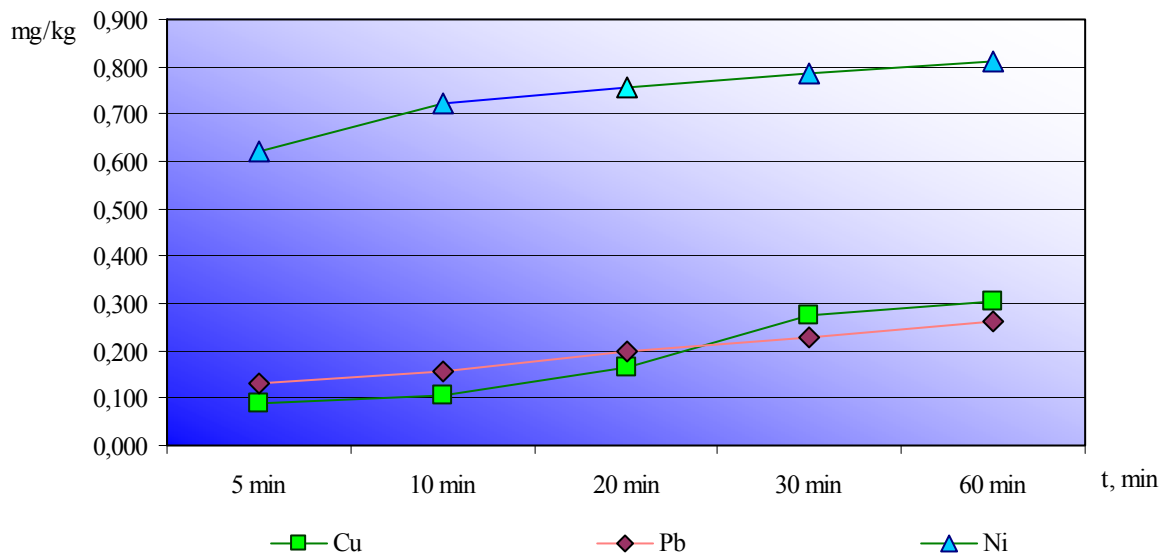


Abbildung 3.2-10: Zeiteinfluss auf die Mobilisierung von Schwermetallen mittels 2% iger Weinsäure

Bei den Versuchen mit 2%-iger Weinsäure lag nach einer Schüttelzeit von 20 Minuten der pH-Wert in alkalischem Bereich 8,6. Mit 2%-iger Weinsäure bei o.g. Bedingungen wurde Kupfer (0,164 mg/kg), Blei (0,198 mg/kg) und Nickel (0,755 mg/kg) in der Probe mobilisiert.

Zwischen 20 und 30 Minuten Schüttelzeit ist bei den meisten Metallen keine signifikante Erhöhung mehr zu verzeichnen. Damit stellt die gewählte Zeit von 20 Minuten einen guten Kompromiss zwischen einer vollständigen Eluation und einer kurzen Bearbeitungszeit dar.

### 3.2.2.3 Temperatureinfluss

In Abhängigkeit von exo- oder endotherm ablaufenden Lösungsreaktionen haben Temperaturänderungen des Systems sowohl positive als auch negative Auswirkungen auf die Reaktionsgeschwindigkeit und damit auf die zeitabhängige Freisetzung von Schadstoffen in die Lösungsphase. Ein Vergleich von drei Versuchsserien bei Raumtemperatur von 19-20°C, bei erhöhter Temperatur bis 40°C und bis 60°C (60-Minuten Schüttelzeit) mit 2%-iger Citronensäure und 2%-iger Weinsäure ist in den Abbildungen 3.2-11 und 3.2-12 dargestellt. Die Temperaturkon-



stanz der Eluationslösung wurde mittels eines Kontaktthermometers und einer Heizplatte realisiert.

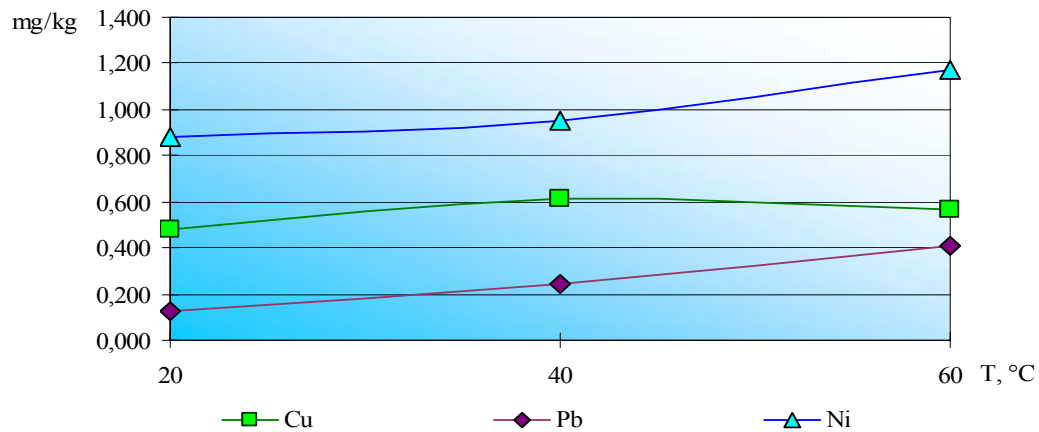


Abbildung 3.2-11: Temperatureinfluss auf die Mobilisierung von Schwermetallen mittels 2% iger Citronensäure

Während die Blei- und Nickelkonzentration mit der Zunahme der Temperatur stieg, erreichten die Konzentrationswerte von Kupfer ein Maximum bei 40°C (1,192 mg/kg) und sanken danach wieder ab. Die Konzentration von Cu sank auf 0,565 mg/kg. Bei höheren Temperaturen weist die Probe eine sehr alkalische Reaktion (pH=12,3) auf.

Der Kupferkonzentration. steigt rasch an, wenn der pH- Wert im Eluat unter pH 8 liegt. Ist der pH-Wert höher als 8,5, flacht die Eluationskurve von Kupfer langsam wieder ab.

Grundsätzlich schwer abschätzbar ist der Einfluss anderer Metallionen, die ebenfalls von Komplexbildnern komplexiert werden und so zu Kupfer in Konkurrenz treten. In Frage kommt hierfür z. B. Calcium. Calciumkomplexe sind zwar deutlich weniger stabil als die entsprechenden Kupferkomplexe, aber durch einen höheren Calciumüberschuss in den Eluaten können Konkurrenzreaktionen mit Calcium eine Rolle spielen.

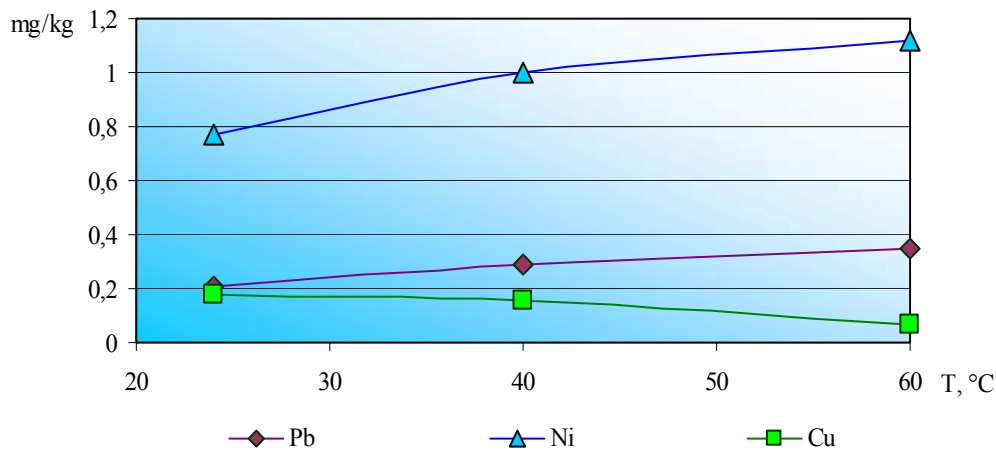


Abbildung 3.2-12: Temperatureinfluss auf die Mobilisierung von Schwermetallen durch 2% ige Weinsäure

Bei Raumtemperatur war die Konzentration der meisten Schwermetalle mit 2%-iger Weinsäure ansteigend. In folgendem Temperaturabschnitt (40-60°C) verringert sich die Konzentration von Kupfer. Bei einer Temperatur von 40°C und 60-Minuten Schüttelzeit beträgt die Konzentration an Kupfer 0,158 mg/kg, an Nickel 1,003 mg/kg und an Blei 0,289 mg/kg in der Probe. Bei einer Temperatur von 40°C liegt der pH-Wert im alkalischen Bereich (pH-Wert = 9,3). Bei einer Temperatur von 60°C steigt der pH-Wert über einen Wert von 12. Dabei sinkt die Konzentration von Kupfer auf 0,068 mg/kg.

Für die praktische Anwendung des Verfahrens empfiehlt sich eine Beschränkung auf die Eluierungstemperatur von 40°C.

### 3.2.2.4 EDTA als Komplexbildner

Bei dem Komplexbildner EDTA stellte sich die Situation im Vergleich zu 2%-iger Citronensäure und 2%-iger Weinsäure anders dar. Es soll hier lediglich als Referenz für den Vergleich der genannten Substanzen dienen. Die nachfolgenden Untersuchungsergebnisse beziehen auf einen Eluationsversuch mit der Dauer von 60 Minuten.

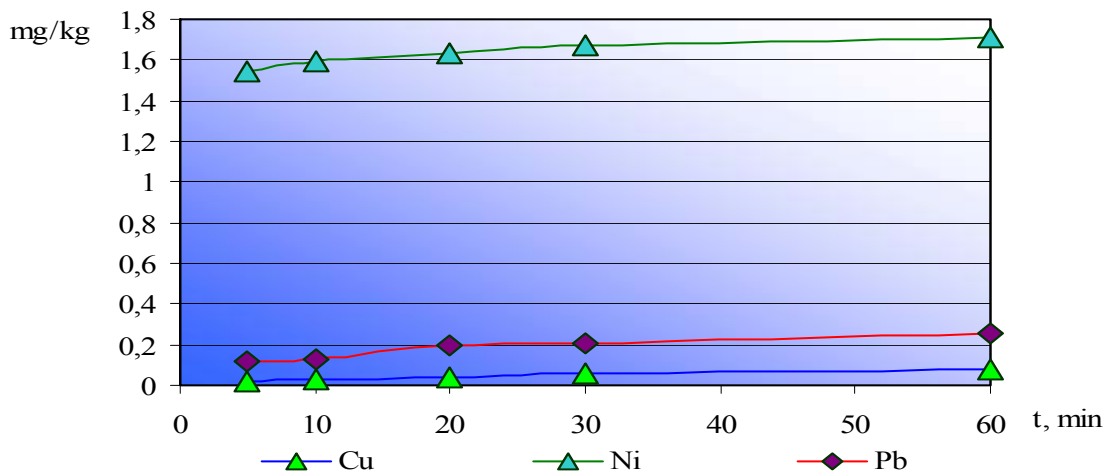


Abbildung 3.2-13: Zeiteinfluss auf die Mobilisierung von Schwermetallen mittels EDTA

Bis zu einer Eluationsdauer von maximal 20 Minuten stieg die Schwermetallkonzentration rasch an und bleibt danach nahezu fast konstant. Mit einer 2%-igen EDTA-Lösung wurden bei einer Schüttelzeit von 20 Minuten ( $T = 19^{\circ}\text{C}$ ) 0,194 mg/kg Blei, 1,635 mg/kg Nickel und 0,037 mg/kg Kupfer in der Probe mobilisiert. Die Asche zeigt relativ hohe pH-Werte ( $\text{pH} > 12$ ).

Bei einer Schüttelzeit von 60 Minuten kommt es nicht mehr zu wesentlichen Veränderungen. Die Konzentration an Schwermetallen ergab bei Kupfer 0,081 mg/kg, bei Nickel 1,714 mg/kg und bei Blei 0,254 mg/kg.

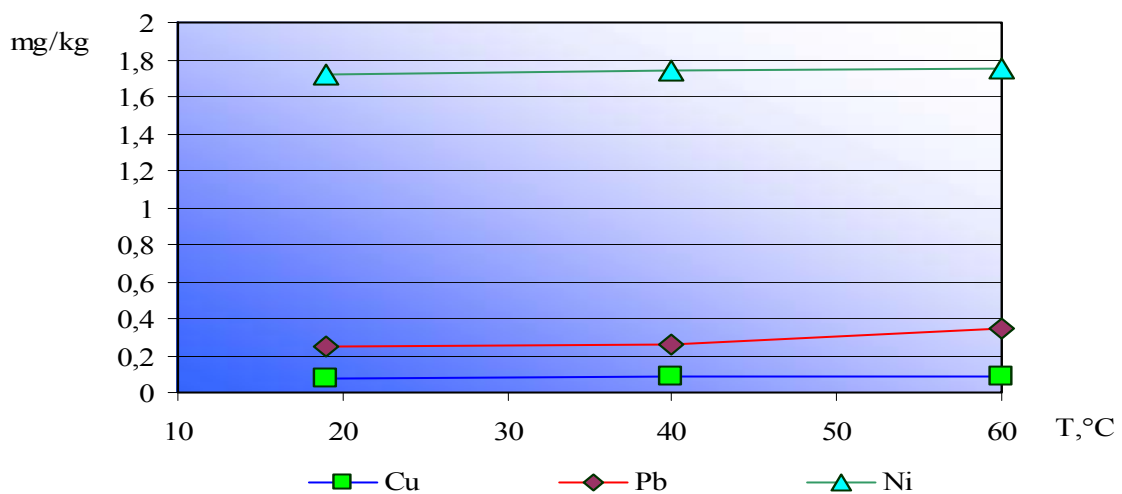


Abbildung 3.2-14: Temperatureinfluss auf die Mobilisierung von Schwermetallen mittels EDTA

Bei einer Temperatur von 40°C liegt der pH-Wert in einem sehr alkalischen Bereich (pH>12). Dabei wurden in den Proben Konzentrationen von Kupfer 0,082 mg/kg, von Blei 0,256 mg/kg und von Nickel 1,736 mg/kg mobilisiert. Bei einer Temperatur von 60°C (pH > 12) wurden bei diesem Versuch 0,087 mg/kg von Kupfer, 0,343 mg/kg von Blei und von Nickel 1,747 mg/kg mobilisiert.

### 3.2.2.5 Zusammenfassung der mobilisierten Elementgehalte aus den Aschen mittels Komplexbildnern

Mit den 2%igen Lösungen der Komplexbildner Citronensäure, Weinsäure und EDTA wurden unterschiedliche Konzentrationen von Schwermetallen in Aschen aus Hausöfen nachgewiesen. In den vorstehenden Kapiteln 3.2.2.1 bis 3.2.2.4 ist die Versuchsplanung zur Mobilisierung von Schwermetallen (Nickel, Kupfer und Blei) aus der Probe *H(O)* erläutert.

Die Ergebnisse der Schwermetallkonzentrationen durch Mobilisierung mit organischen Säuren in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur sind in den Abbildungen 3.2-15; 3.2-16; 3.2-17; 3.2-18; 3.2-19 und 3.2-20 zusammengestellt.

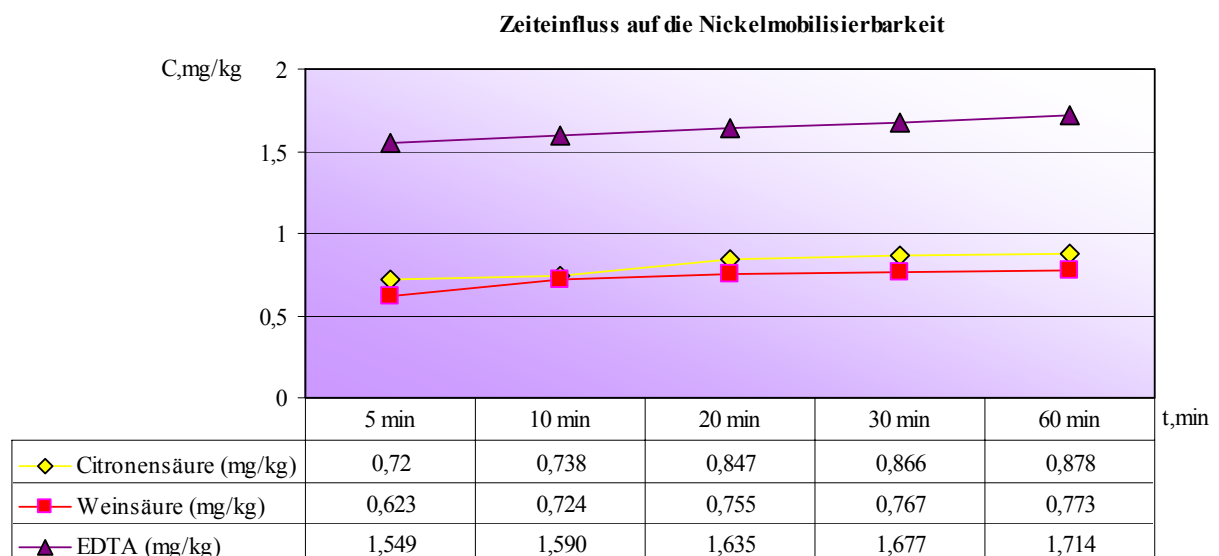


Abbildung 3.2-15: Zeiteinfluss auf die Nickelmobilisierung mit Komplexbildner (T=20°C)

Nickel zeigt in den betrachteten Proben unter Einfluss von Komplexbildnern eine gute Mobilisierbarkeit. Wie der zeitliche Konzentrationsverlauf zeigt, kann eine erhöhte Konzentration von Nickel unter Verwendung des Komplexbildners EDTA beobachtet werden. Bei einer Schüttelzeit von 20 Minuten wird mit einer 2%-igen Citronensäure mehr Nickel mobilisiert als mit einer 2%-igen Weinsäure.

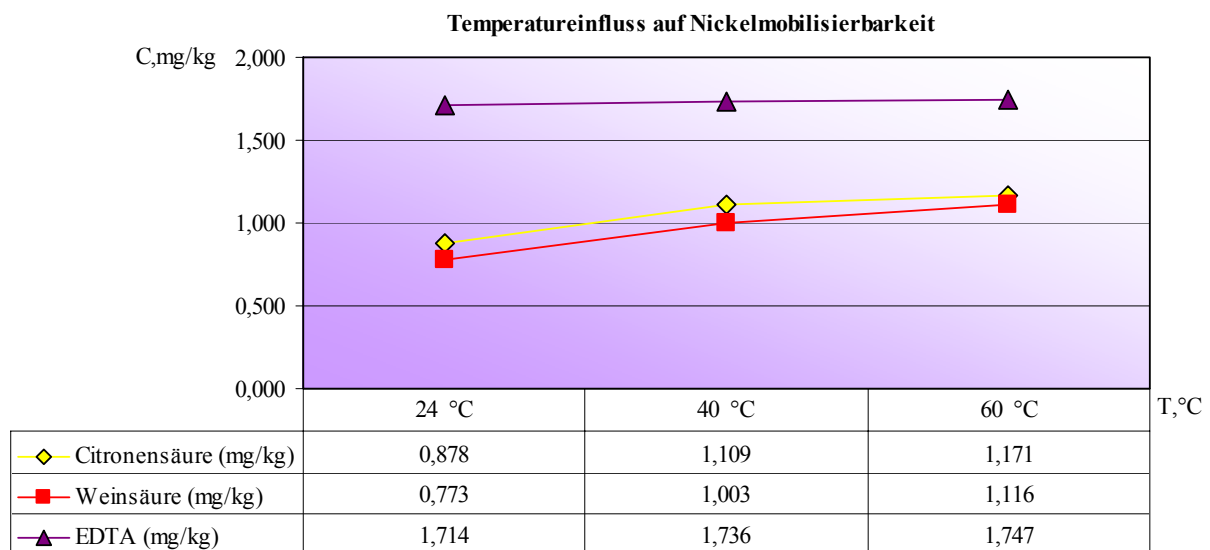


Abbildung 3.2-16: Temperatureinfluss auf die Nickelmobilisierung mit Komplexbildner

Eine gute Mobilisierbarkeit zeigt Nickel bei der Eluation mit EDTA und Citronensäure bei einer Temperatur von 40°C und einer Schüttelzeit von 60 Minuten.

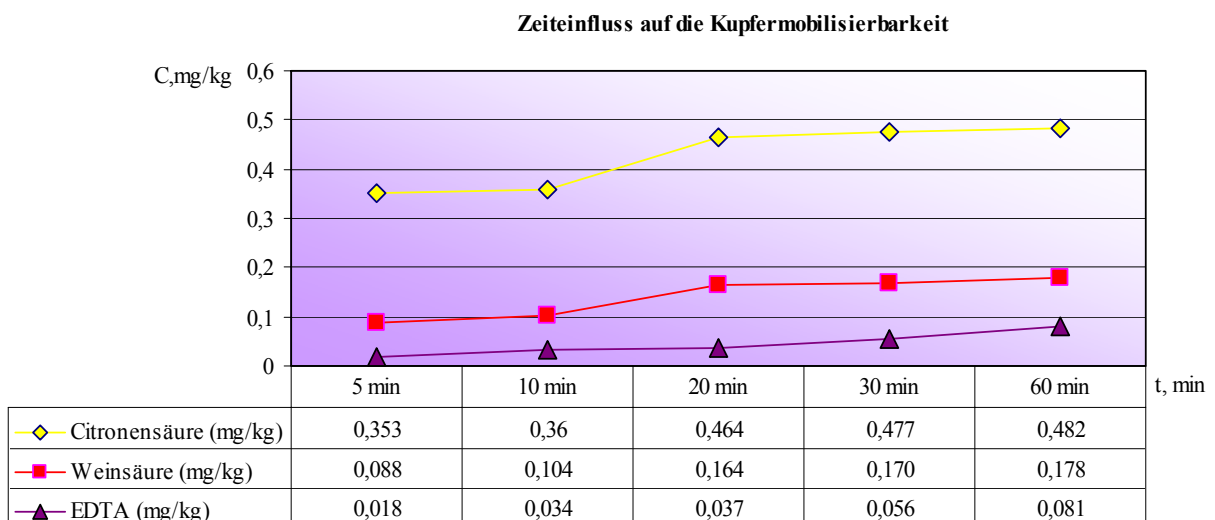


Abbildung 3.2-17: Zeiteinfluss auf die Kupfermobilisierung mit Komplexbildner (T=20°C)

Mit 2%-iger Citronensäure wird die größte Menge an Kupfer bei gleichen Bedingungen wie mit Weinsäure und EDTA mobilisiert.

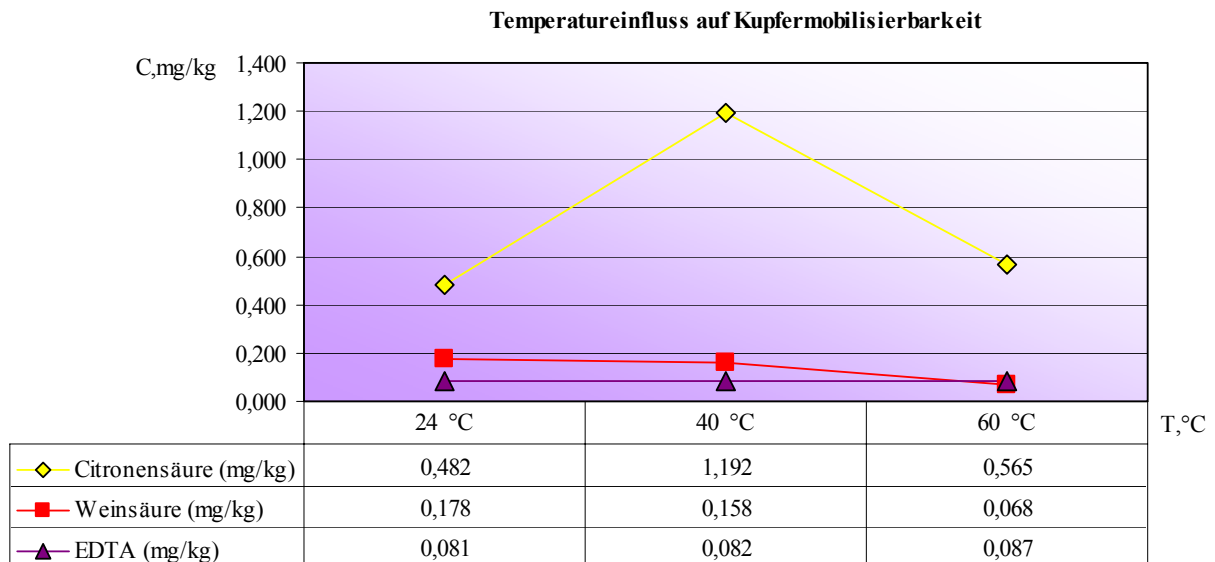


Abbildung 3.2-18: Temperatureinfluss auf die Kupfermobilisierung mit Komplexbildner

Bei einer Temperatur von 40°C und einer Schüttelzeit von 60 Minuten wird die höchste Konzentration von Kupfer bei Verwendung einer 2%-igen Citronensäure nachgewiesen.

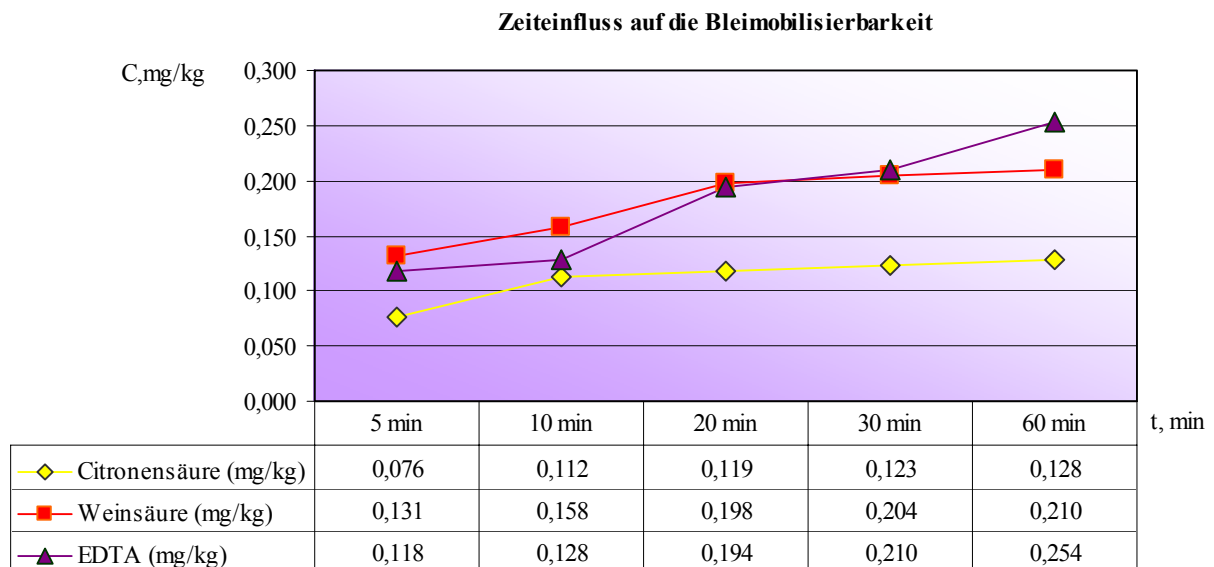


Abbildung 3.2-19: Zeiteinfluss auf die Bleimobilisierung mit Komplexbildner (T=20°C)

Im Gegensatz zu den anderen Schwermetallen wird für Blei unter Verwendung einer 2%-igen Weinsäure das beste Mobilisierungsergebnis erzielt.

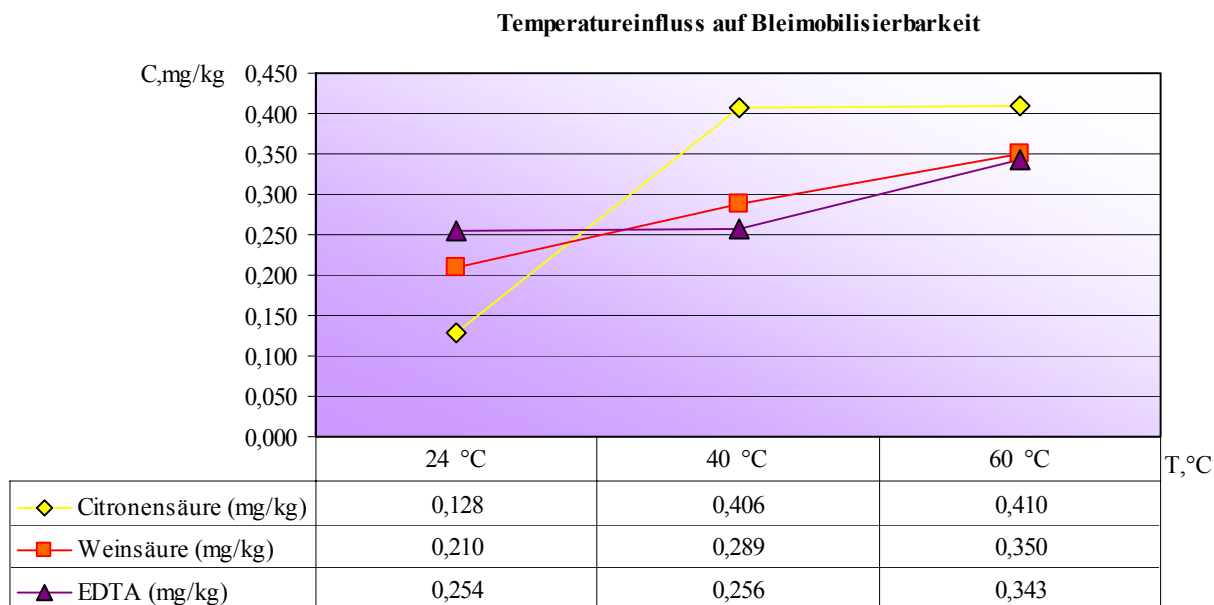


Abbildung 3.2-20: Temperatureinfluss auf die Bleimobilisierung mit Komplexbildner

Bei einer Temperatur von 40°C und einer Schüttelzeit von 60 Minuten wird das beste Mobilisierungsergebnis unter Einsatz einer 2%-igen Citronensäure erzielt.

Aus den oben dargestellten Ergebnissen kann geschlossen werden, dass die in dieser Arbeit verwendeten organischen Säuren sehr gut in der Lage sind, die betrachteten Schwermetalle aus den vorliegenden Proben zu entfernen.

### 3.2.2.6 Mobilisierte Elementgehalte aus den Aschen mittels 2%-ige Citronensäure

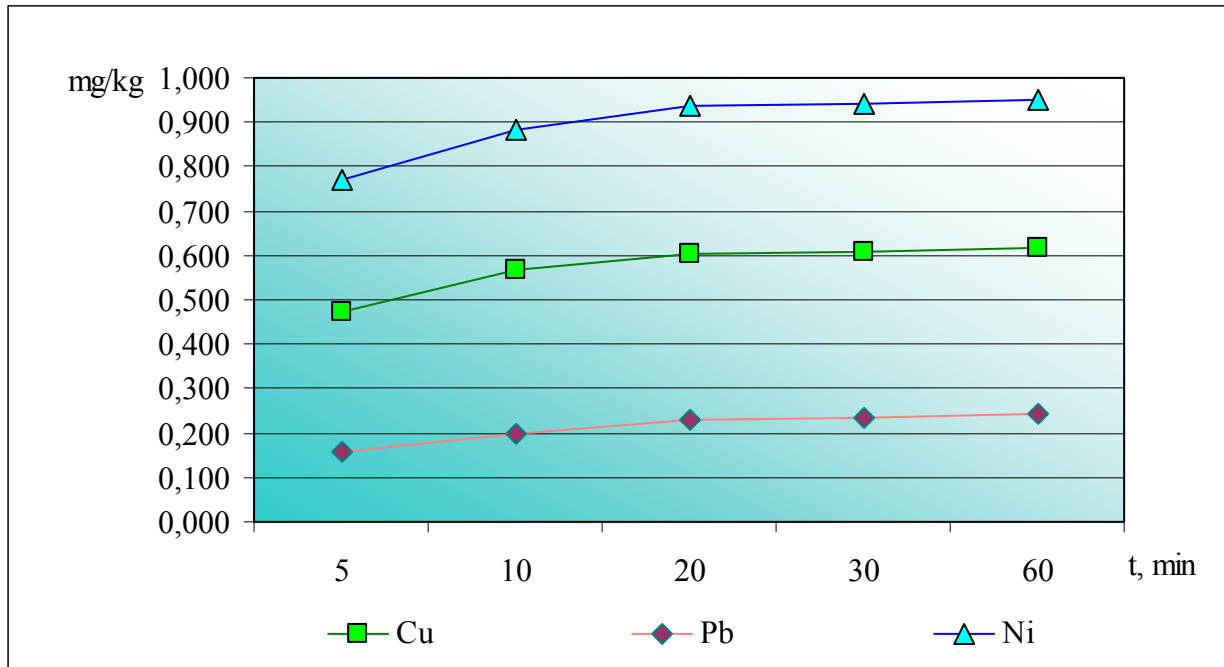


Abbildung 3.2-21: Mobilisierte Elementgehalte aus Aschen mit Hilfe des Schnelleluationsverfahrens

Unter Verwendung einer 2%-ige Citronensäure wird bei einer Temperatur von 40°C und einer Schüttelzeit von 20 Minuten im Eluat ein pH-Wert von 8,5 erreicht. Die Löslichkeit von Nickel und Kupfer ist unter diesen Bedingungen am größten. Im Gegensatz zu diesen Schwermetallen ist Blei im alkalischen Bereich nur sehr gering wasserlöslich.

### 3.2.2.7 Vergleich mit der anorganischen Säure HNO<sub>3</sub>

In dieser Arbeit wurde eine Elution mit anorganischer Säure HNO<sub>3</sub> bei einer Temperatur von 40°C und einer Schüttelzeit von 20 Minuten durchgeführt. Die Eluatergebnisse sind in den Abbildungen 3.2-22; 3.2-23; 3.2-24 dargestellt:



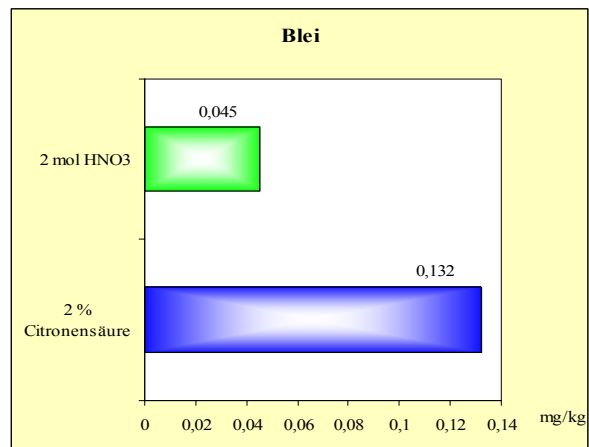


Abbildung 3.2-22: Vergleich der mobilisierten Konzentration von Pb nach der Eluation mit HNO<sub>3</sub> und 2%iger Citronensäure

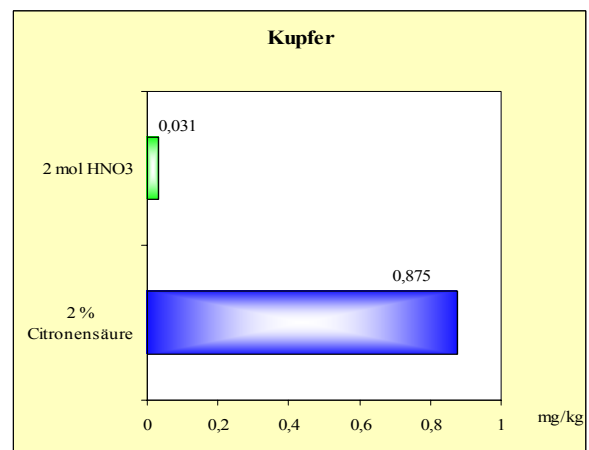


Abbildung 3.2-23: Vergleich der mobilisierten Konzentration von Cu nach der Eluation mit HNO<sub>3</sub> und 2%iger Citronensäure

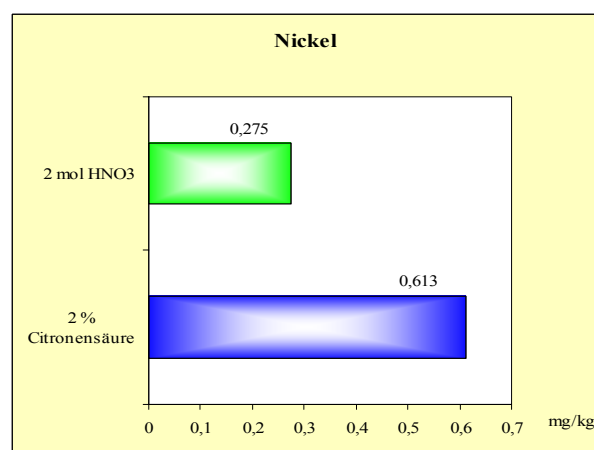


Abbildung 3.2-24: Vergleich der mobilisierten Konzentration von Ni nach der Eluation mit HNO<sub>3</sub> und 2%iger Citronensäure

Der Vergleich der Ergebnisse zeigt, dass organische Säure einen starken Einfluss auf die Mobilisierung der betrachteten Schwermetalle hat. Die Löslichkeit von Schwermetallen unter Ver-

wendung von Citronensäure gegenüber Salpetersäure ist bei gleichen Bedingungen am größten.

### 3.2.2.8 Vergleich der Eluationsergebnisse mit 2%-ige Citronensäure mit Ergebnissen der standardisierten Eluationsverfahren

Tabelle 3.2-6: Gesamtgehalte an Spurenelementen in den Aschen aus Holzverbrennungsanlagen (Flugasche)

	<b>Cu</b>	<b>Pb</b>	<b>Ni</b>	<b>Zn</b>	<b>Cd</b>
<b>DIN S4/S2</b>	0,02	0,46	0,16	7,89	-
<b>DIN 19730</b>	7,94	24,8	0,18	179	2,73
<b>DIN S7</b>	336	1293	55,3	3179	26,1
<b>T.A</b>	406	1625	60,6	3181	44,1
<b>2 % Citronensäure</b>	5,55	1,73	0,435	92,1	-

Tabelle 3.2-7: Gesamtgehalte an Spurenelementen in den Aschen aus Holzverbrennungsanlagen (Bodenasche)

	<b>Cu</b>	<b>Pb</b>	<b>Ni</b>	<b>Zn</b>	<b>Cd</b>
<b>DIN S4/S2</b>	0,01	0,07	0,2	0,08	-
<b>DIN 19730</b>	2,07	0,27	0,23	8,11	0,37
<b>DIN S7</b>	94	38,1	30	557	5,0
<b>T.A</b>	90	45,7	53,1	563	5,88
<b>2 % Citronensäure</b>	1,015	0,07	1,104	71,7	-

Tabelle 3.2-8: Gesamtgehalte an Spurenelementen in Aschen aus Tiermehlverbrennungsanlagen (Flugasche)

	<b>Cu</b>	<b>Pb</b>	<b>Ni</b>	<b>Zn</b>	<b>Cd</b>
<b>DIN S4/S2</b>	0,01	0,06	0,12	-	-
<b>DIN 19730</b>	0,57	0,11	0,16	2,71	-
<b>DIN S7</b>	41,7	11,0	34,1	206	-
<b>T.A</b>	43	11,1	34,2	213	-
<b>2 % Citronensäure</b>	0,053	0,115	0,727	0,881	-

Tabelle 3.2-9: Gesamtgehalte an Spurenelementen in Aschen aus Tiermehlverbrennungsanlagen (Bodenasche)

	<b>Cu</b>	<b>Pb</b>	<b>Ni</b>	<b>Zn</b>	<b>Cd</b>
<b>DIN S4/S2</b>	0,05	0,06	0,05	-	-
<b>DIN 19730</b>	0,1	0,12	0,16	0,28	-
<b>DIN S7</b>	38,1	9,86	33,3	99,4	-
<b>T.A</b>	36,5	10,6	36,6	100	-
<b>2 % Citronensäure</b>	0,051	0,127	0,627	0,039	-

Tabelle 3.2-10: Gesamtgehalte an Spurenelementen in Aschen aus Altölverbrennungsanlagen

	<b>Cu</b>	<b>Pb</b>	<b>Ni</b>	<b>Zn</b>	<b>Cd</b>
<b>DIN S4/S2</b>	0,34		0,72	182,3	0,3
<b>DIN 19730</b>	41,7	0,28	1,91	1.180	2,87
<b>DIN S7</b>	2.771	2.429	113	111.214	55,7
<b>T.A</b>	2.750	2.450	121	121.800	57,4
<b>2 % Citronensäure</b>	6,4	70,8	28,9	-	8,6

Tabelle 3.2-11: Gesamtgehalte an Spurenelementen in Aschen aus Abfallverbrennungsanlagen (Flugasche)

	<b>Cu</b>	<b>Pb</b>	<b>Ni</b>	<b>Zn</b>	<b>Cd</b>
<b>DIN S4/S2</b>	0,08	6,21	1,17	591	99,3
<b>DIN 19730</b>	107	7	1,7	628	207
<b>DIN S7</b>	2.257	9.829	86,1	37.500	686
<b>T.A</b>	2.456	10.150	105	37.369	963
<b>2 % Citronensäure</b>	66,6	236,2	1,437	101	3.702

Tabelle 3.2-12: Gesamtgehalte an Spurenelementen in Aschen aus Abfallverbrennungsanlagen (Bodenasche)

	<b>Cu</b>	<b>Pb</b>	<b>Ni</b>	<b>Zn</b>	<b>Cd</b>
<b>DIN S4/S2</b>	4,79	5,33	0,19	7,81	-
<b>DIN 19730</b>	719	5,4	0,46	186	2,5
<b>DIN S7</b>	5.079	1.757	67	4.143	77,1
<b>T.A</b>	7.744	3.313	88,9	5.008	108
<b>2 % Citronensäure</b>	146,6	176	1,262	0,864	0,881

Tabelle 3.2-13: Gesamtgehalte an Spurenelementen in Aschen aus Hausöfen

	<b>Cu</b>	<b>Pb</b>	<b>Ni</b>	<b>Zn</b>	<b>Cd</b>
<b>DIN S4/S2</b>	0,05	0,06	-	0,44	-
<b>DIN 19730</b>	0,16	0,07	0,03	21,5	-
<b>DIN S7</b>	106	22,3	8,57	1.171	-
<b>T.A</b>	123	24,4	8,38	1.175	-
<b>2 % Citronensäure</b>	1,481	0,46	0,408	25,75	-

Eine deutliche Steigerung aller Parameter ist bei der Eluation mit 2% Citronensäure zum 24 Stunden - Eluat gemäß DIN 38141 S4 und gemäß 4 Stunden - Eluat nach DIN 19730 zu beobachten. Eine Überschreitung der DIN - Königswasseraufschluss - Werte tritt nicht auf. In saurer Lösung ist die relative Verfügbarkeit und die Mobilität von Schwermetallen größer als unter neutralen Bedingungen.

## 4 Zusammenfassung

Um die Freisetzung der Schwermetalle aus Aschen zu simulieren, wurden im Rahmen dieser Arbeit verschiedene DIN-Eluationsverfahren verwendet. Dabei wurden die Verfahren zur Eluation mit Wasser nach DIN 38 414- S4, die Extraktion mit Ammoniumnitratlösung nach DIN 19730 und die Eluation mit Königswasser nach DIN 38414-S7/Säureaufschluss detailliert untersucht und bewertet. Die daraus resultierenden Ergebnisse wurden mit einem Schnelleluationsverfahren, basierend auf dem Einsatz von Komplexbildnern, verglichen.

Aus einer Vielzahl organischer Komplexbildner (u.a. Citronensäure, Weinsäure, EDTA), die in vielfältiger Weise die Löslichkeit und die Verteilung von Schwermetallen in Schlacken beeinflussen, hat sich die Verwendung von Citronensäure als die zuverlässigste Methode herausgestellt. Die Citronensäure bildet mit Schwermetallionen stabile Chelatkomplexe.

Für die durchzuführenden Versuche wurde die Schlackenprobe u.a. mit einer 2%-igen Citronensäure im Verhältnis 1:10 versetzt und unter Verwendung eines Magnetrührers gerührt. In einer ersten Versuchsreihe wurde die Abhängigkeit der Eluatgehalte von der Schüttelzeit untersucht. Dazu wurden Parallelversuche mit einer Schütteldauer von 10, 20, 30 und 60 Minuten durchgeführt.

Bei den meisten in die Untersuchung einbezogenen Parameter ergaben sich bei einer Schütteldauer zwischen 20 und 60 Minuten keine signifikanten Veränderungen von Schwermetallkonzentrationen mehr. Die Schütteldauer von 20 Minuten stellt daher einen Kompromiss zwischen weitgehender Eluation und möglichst kurzer Mobilisierungszeit von Schwermetallen dar.

Für die weiteren Versuche wurde eine einheitliche Zeit von 20 Minuten gewählt. Die Temperaturkonstanz der Eluationslösung wurde mittels eines Kontaktthermometers realisiert und betrug 40°C. Das Filtrat wurde mittels Flammen-AAS auf den Gehalt von Kupfer, Nickel und Blei untersucht.

Die Stabilität der Metall - Komplexe ist von Redoxbedingungen und dem pH-Wert der Lösung abhängig. Mit 2%-ige Citronensäure wird bei Temperatur 40°C ein pH-Wert von 8,5 erreicht. Die Löslichkeit von Nickel und Kupfer ist unter diesen Bedingungen am größten. Im Gegensatz zu diesen Metallen ist Blei bei pH-Werten  $> 5$  nur sehr gering wasserlöslich.

Ebenso wurde in dieser Arbeit eine Elution mit anorganischer Säure (Salpetersäure) unter Bedingungen des Schnelleluationsverfahrens durchgeführt.

Ein Vergleich der Ergebnisse hat gezeigt, dass organische Säuren einen starken Einfluss auf die Mobilisierung von Schwermetallen haben. So vermag die Citronensäure gegenüber anorganischen Säuren bei gleichen Bedingungen mehr Schwermetalle durch Komplexierung zu lösen.

Eine deutliche Steigerung von Schwermetallkonzentrationen wurde bei der Elution mit 2%iger Citronensäure beobachtet. Die Verfahren nach DIN 38141 S4 und nach DIN 19730 ergaben hierzu im Vergleich wesentlich geringe Schwermetallkonzentrationen. Eine Überschreitung der nach DIN (Königswasseraufschluss) ermittelten Werte tritt nicht auf.

## 5 Literaturverzeichnis

- [1] **HARTLEN, J., T. LUNDGREN, T.:** Waste Materials in Konstruktion , Elsevier Science Publishers B. V., 263-338, 1991
  
- [2] **OBERNBERGER, I.:** Nutzung fester Biomasse in Verbrennungsanlagen unter besonderer Berücksichtigung des Verhaltens aschebildender Elemente - Habilitation am Institut für Verfahrenstechnik der TU-Graz. Schriftenreihe Thermische Biomassenutzung (1). dbv-Verlag, Graz, 349, 1997
  
- [3] **VOGG, H. :** Chem. Ing. Technik, 740-744, 1984
  
- [4] **SCHNEIDER, D., HORCH, K.:** in: K. J. Thome – Kozmiensky (Hrsg.) Müllverbrennung und Umwelt, 5, EF – Verlag Berlin, 341 - 356, 1991
  
- [5] **BUNDESMINISTERIUM FÜR LAND- UND FORSTWIRTSCHAFT, Fachbereich für Bodenfruchtbarkeit und Bodenschutz:** Der sachgerechte Einsatz von Pflanzenaschen im Acker- und Grünland. Geschäftsstelle: Bundesamt und Forschungszentrum für Landwirtschaft, Wien, 1997
  
- [6] **SCHMOECKEL, G.:** **Aschequalität von Biomasse-Heizkraftwerken** - Ausbringung in der Land- und Forstwirtschaft, Bayer. Landesamt für Umweltschutz (LfU), Augsburg, 1999
  
- [7] **NELL, U., WILPERT, K.V.:** Einsatz von Holzaschen in Wäldern, Ministerium für Ernährung und Ländlichen Raum, Forstliche Versuchs- und Forschungsanstalt, Abteilung Bodenkunde und Waldernährung, Freiburg, 1996 – 1998

- [8] **LOSI, M.E., AMRHEIN, C., FRANKENBERGER, W.T.:** Factors affecting chemical and biological reduction of hexavalent chromium in soil. Environ. Tox. Chem., 13. Aufl., 1727-1735, 1994
- [9] **HEIN, H., KLAUS, S., MEYER, A., SCHWEDT, G.:** Richt- und Grenzwerte - Wasser - Boden - Abfall - Gefahrstoffe - Luft. 5. Auflage, Ein Arbeitsmittel des Umweltmagazins, Vogel Verlag, Würzburg, August 2004
- [10] **RIEDEL, E.:** Anorganische Chemie. de Gruyter, Berlin, New York, 2004
- [11] **BUNDESMINISTERIUM FÜR UMWELT, NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT:**  
<http://www.umweltbundesamt.de>
- [12] **BRÜMMER, G., HORNBERG, V., HILLER, D. A.:** Schwermetallbelastung von Böden Mitt. dt. bodenkdl. Ges., 63: 31-42, 1991
- [13] **SIGG, L., STUMM, W.:** Aquatische Chemie. Teubner-Verlag, Stuttgart, 1991
- [14] **HABEKOST, A., WAGNER, M.:** Immobilisierung. Hrsg.: Weber, Neumaier et al., Springer, Berlin, Heidelberg, 1996
- [15] **CONNER, J.R.:** Chemical Fixation and Solidification of Hazardous Wastes. Van Nostrand Reinhold, New York, ISBN 0-442-20511-2, 1990
- [16] **CALMANO, C. W., FÖRSTNER, U.:** Grundlagen der Erfassung, Bewertung und Sanierung schwermetallbelasteter Standorte. In: STEGMANN (Hrsg.): Bodenreinigung. Dokumentation des 2. SFB 188-Seminars in Hamburg, Economica Verlag, Hamburg, 1993
- [17] **ZEIEN, H., BRÜMMER, G.:** Chemische Extraktion zur Bestimmung der Bindungsformen von Schwermetallen. Ber. ökologische Forsch., 6: 63-91: Forschungszentrum Jülich, 1991

- [18] **HOLLEMAN, A. F.; WIBERG, N.:** *Lehrbuch der anorganischen Chemie* 91.-100. Aufl. de Gruyter, Berlin, 3-11-007511-3, 1985
- [19] **DVWK-Schriften. Bd. 116. Deutscher Verband für Wasserwirtschaft und Kulturbau e.V.,** Sanierung kontaminierter Böden, 3-89554-056-0, 1996
- [20] **SCHEFFER, F., SCHACHTSCHNABEL, P.:** Lehrbuch der Bodenkunde 13. Aufl. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 3-432-84773-4, 1992
- [21] **DIN 38414 DEUTSCHE EINHEITSVERFAHREN ZUR WASSER-, ABWASSER UND SCHLAMMUNTERSUCHUNG - Schlamm und Sedimente (Gruppe S)**  
Verfahren S4: **Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser**  
Verfahren S7: **Aufschluß mit Königswasser** zur nachfolgenden Bestimmung des säurelöslichen Anteils von Metallen, Berlin 2000
- [22] **GOETZ, D.:** Neue Auslaugverfahren für Rückstände, in: Faulstich, F.: Rückstände aus der Müllverbrennung und Rauchgasreinigung, Berlin EF- Verlag für Energie und Umwelttechnik, 887-899 , Berlin 1992
- [23] **DIN 19730 BODENBESCHAFFENHEIT - Extraktion von Spurenelementen mit Ammoniumnitratlösung,** Berlin 1997
- [24] **CAMMANN K.:** Instrumentelle Analytische Chemie – Verfahren, Anwendung und Qualitätssicherung, Spektrum Akademischer Verlag GmbH Heidelberg / Berlin 2001
- [25] **CREMER, S., OBERMANN, P.:** Mobilisierung von Schwermetallen in Porenwässern von belasteten Böden und Deponien: Entwicklung eines aussagekräftigen Eluationsverfahren, in Materialien zur Ermittlung und Sanierung von Altlasten, Bd. 6, Nordrhein-Westfalen, 1992



- [26] **NEDERLANDSE NORM NEN 7343**: Leaching characteristics of solid earthy and stony buildings and waste materials. Leaching tests. Determination of the leaching of inorganic components from granular materials with the column test.  
1st edition, February 1995
- [27] **BIALUCHA, R., SPANKA, G.**: Trogverfahren zur Auslaugung von Mineralstoffen – Bericht des A.K. 6.4.1. „Eluationsverfahren für Mineralstoffe“ der Forschungsgesellschaft für Straßen- und Verkehrswesen, Straße + Autobahn 5/93, 297-300, 1993
- [28] **SCHWEIZER TECHNISCHE VERORDNUNG ÜBER ABFÄLLE (TVA) vom 10.12.1990**, SR 814.015, Bern 1990 (zitiert nach U. Förstner, in: Alloway, B.J. and Ayres, D.C.: *Schadstoffe in der Umwelt*), Spektrum Akadem. Verlag, Heidelberg, 1996
- [29] **JAKOB, G., BRASSER, T.**: Schwermetallverbindungsformen in ausgewählten Abfallarten. Müll und Abfall, Nr.1/92, 17-22 S, 1992
- [30] **WASTEWATER TECHNOLOGY CENTRE, Environment Canada**: Investigation of test methods for solidified waste evaluation, Report EPS 3/HA/8, 1991
- [31] **TILLER, K.G., GERTH, J. & BRÜMMER, G.**: The sorption of Cd, Zn, and Ni by soil fractions: Procedures for partition of bound forms and their interpretation. *Geoderma*, 34,1 – 16, Elsevier, Amsterdam, 1984
- [32] **PAPADOPULOS, P. & ROWELL, D.L.**: The reactions of cadmium with calcium carbonate surfaces. *J. Soil Sci.*, 39, 23 – 36, 1988
- [33] **SCHACHTSCHNABEL, P., BLUME, H.-P., BRÜMMER, G., HARTGE, K.-H. & SCHWERTMANN, U.**: Lehrbuch der Bodenkunde (Scheffer/Schachtschabel). 13. Aufl.491, Enke, Stuttgart, 1992
- [34] **SCHWERTMANN, U., SÜSSER, P., & NÄTSCHER, L.**: Protonenpuffersubstanzen in Böden. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.*, 150, 174 – 178, Weinheim, 1987

- [35] **DEHNAD, F.** : Das Dehnad-Verfahren. In: *TIS Tiefbau Ingenieurbau Straßenbau*. Nr. 2, 72-75, 1993
- [36] **DEHNAD, F.:** Verfahren zur Entfernung von Schwermetallen aus Baggergut und anderen Korngütern unter Kreislaufführung der Prozesswässer. In: *Wasser/Abwasser Praxis*. Nr. 1, 48-50, 1993
- [37] **BUNDESMINISTERIUM FÜR FORSCHUNG UND TECHNOLOGIE:** „Entwicklung eines umweltfreundlichen Verfahrens zur Entfernung von Schwermetallen aus Baggergut unter Kreislaufführung der Prozesswässer“. Abschlußbericht F-&E – Projekt 02WS8843. Inst. Für Wasser- und Umweltschutztechnologie. Hamburg, 1992
- [38] **BROWN, G. A., ELLIOTT, H. A.:** Influence of electrolytes on EDTA Extraction of Pb from polluted soil. In: *Water, Air and Soil Pollution* 62, 157-165, 1992
- [39] **NORVELL, W. A.:** Comparison of Chelating Agents as Extractants for Metals in Diverse Soil Materials. In: *Soil Sci. Soc. Am. J.* 48, 1285-1292 , 1984
- [40] **PETERS, R. W., SHEM, L.:** Environmental Remediation Removing Organic and Metal Ion Pollution. In: **V. ANDEGRIFT, G. F.; REDD, D. T. und TASKER, I. R.:** ACS Symposium Series. Bd. 509, American Chemical Society, Washington DC, 70-84, 1992
- [41] **WAGNER, V., FISCHER, K., WEISS, A., KETTRUP, A.:** Freisetzung von Schwermetallen aus dem bodenbildenden Tonmineral Illit durch Aminosäuren. In: *UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox.* 7, Nr. 2, 63-68 S, 1995
- [42] **FISCHER, K., REIMSCHNEIDER, P., BIENIEK, D., KETTRUP, A.:** Food engineering residues: amino acids composition of hydrolysates and application for the decontamination of metal polluted soils. In: *Fresenius J. Anal. Chem.* 350, 520 – 527, 1994
- [43] **FISCHER, K., LEIDMANN, P., BIENIEK, D., KETTRUP, A.:** Chemical characterization of silage effluents and their influence on soil bound heavy metals. In: *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 59, 303 – 316 S. 1995

- [44] **THÖMING, J., CALMANO, W.:** Remediation of heavy metal contaminated soils by acid leaching and electrolytic metal separation. In: **VAN DEN BRINK, W. J.; BOSMAN, R. UND ARENDT, F.** (eds.): Contaminated Soil '95, Kluwer Academic Publishers, 895-902, 1995
- [45] **THÖMING, J., CALMANO, W., BORGWARDT, S.:** Reinigung schwermetallkontaminierter Böden durch saure Extraktion und elektrolytische Metallabscheidung. In: *Wasser und Boden* 47, Nr. 2, 8- 11, 1995
- [46] **WÖMMEL, S., CALMANO, W.:** Sorption von Schwermetallen durch Eisenphosphat-Kolloide in essigsäuren Bodenextrakten. In: *Acta hydrochim. hydrobiol.* 23, Nr. 2. 76-79, 1995
- [47] **ELLIS, W. D.; FOGG, T. R.; T. AFURI, A. N.:** Treatment of soils contaminated with Heavy Metals. Land Disposal, Remedial Action. Incineration and Treatment of Hazardous Waste Proceedings of the Twelfth Annual Research Symposium, 201-207, 1986
- [48] **FRANCIS, A. J.:** Microbial transformations of radioactive wastes and environmental restoration through bioremediation. In: *Journal of Alloys and Compounds*, 226-231, 1994
- [49] **BODEKER, H., SCHLAAK, M., SIEFERT, E., DE VRIES, J.:** Eluation von Schwermetallen aus Biomüll und Kompost durch schwache organische Säuren. In: *Müll und Abfall*, Nr. 12, 816-827, 1994
- [50] **PAPASSIOPI, N., TAMBOURIS, S., SKOUFADIS, C., KONTOPOULOS, A.:** Integrated Leaching Processes for the Removal of Heavy Metals form Heavily Contaminated Soils, Contaminated Soil'98, Thomas Telford, London, 461-470, 1998

- [51] **VERHOFF, F. H.:** Citrat Acid. Ullmann's Encyklopedia of Industrial Chemistry. Bd. A  
7. 5. Aufl. Wiley- VCH., Weinheim, 103 – 108, 1995
- [52] **SMITH, R. M., MARTELL, A. E.:** Critical Stability Constants Bd. 6. a. a. O., 356, 1976
- [53] **HARTINGER, L.:** Taschenbuch der Abwasserbehandlung für die Metall-verarbeitende  
Industrie, 244, 1994
- [54] **netlexikon von akademie.de**
- [55] **PERRIN, D.D.:** Stability constants of metal - ion complexes. Part B Organic Ligands 2.  
Aufl. Pergamon Press, Oxford, 0 - 08 - 020958 -0, 17, 1979
- [56] **GÖCKEL, U.:** EDTA-Verwendungsmengen, Stand der Entwicklung von Ersatzstoffen  
und Alternativen - Umweltverträglichkeit aus Sicht des Herstellers.  
Umweltprogramm für den Bodensee. Umweltministerium Baden-Württemberg 1994
- [57] **JÄGER, H.-U., SCHUL, W.:** Alternativen zu EDTA. In: Moderne Wasch- und  
Reinigungsmittel - Umweltwirkungen und Entwicklungstendenzen. Hrsg.: Bayrisches  
Landesamt für Wasserwirtschaft, München. Münchener Beiträge zur Abwasser-,  
Fischerei- und Flussbiologie 54, 207-232, 2001
- [58] **BRAUCH, H.-J., SCHULLERER, S.:** Verhalten von Ethylendiamintetraacetat (EDTA) und  
Nitrilotriacetat (NTA) bei der Trinkwasseraufbereitung. Vom Wasser 69, 155-164,  
1987
- [59] **SCHULLERER, S., BRAUCH, H.-J.:** Oxidative und adsorptive Behandlung EDTA- und  
NTA-haltiger Wässer. Vom Wasser 72, 21-29, 1989
- [60] **SIEGRIST, H., ALDER, A., GUJER, W., GIGER, W.:** Verhalten der organischen  
Komplexbildner NTA und EDTA in Belebungsanlagen, gwf Wasser Abwasser 68,  
101-109, 1988

- [61] **AMTSBLATT DER EUROPÄISCHEN GEMEINSCHAFTEN:** Rechtsvorschriften L 61/28 DE, 18.03.1995.
- [62] **BMU (BUNDESMINISTER FÜR UMWELT, NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT):** Anhang 40 zur Allgemeinen Rahmen-Verwaltungsvorschrift über Mindestanforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer, Gemeinsames Ministerialblatt I 25, 523-525, 1989.
- [63] **WELZ B.:** Atom-Absorptions - Spektroskopie, Verlag Chemie, GmbH, Weinheim, 1975
- [64] **LESIENĖ J.:** Skysčių chromatografijos pagrindai. Kaunas, Technologija, 2002
- [65] **SCHWEDT G.:** Chromatografische Trennmethoden, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1979
- [66] **EIGHMY, T.T., GRESS, D., ZHANG, X., TARR, S.:** **WHITEHEAD I BOTTOM ASH UTILIZATION EVALUATION FÜR THE CONCORD, NEW HAMPSHIRE WASTE TO ENERGY FACILITY,** *Environmental Research Group Interim Report*, UNH Durham, NH, 1992
- [67] **LIETUVOS HIGIENOS NORMA HN 60-1996:** Kenksmingos medžiagos. Didžiausia leidžiama ir laikinai leidžiama koncentracija dirvožemyje. V. 1996

## 6 Anhang

### Inhaltsverzeichnis

Tabellenverzeichnis	85
Anhang A: Ergebnisse der Aschenuntersuchungen nach den DIN – Verfahren	86
Anhang B: Ergebnisse der Aschenuntersuchungen mit verschiedenen organischen Säuren	91
Anhang B1: Zusammenfassung der mobilisierten Elementgehalte aus den Aschen mittels 2%iger Citronensäure	91
Anhang B2: Zusammenfassung der mobilisierten Elementgehalte aus den Aschen mittels 2%iger Weinsäure	92
Anhang B3: Zusammenfassung der mobilisierten Elementgehalte aus den Aschen mittels 2%iger EDTA	93

## Tabellenverzeichnis

Tabelle A1.1:	Einwaagen der Aschen bei verschiedenen Eluationsmethoden	86
Tabelle A1.2:	Massenkonzentration des eluierten Stoffes im Eluat der Aschen aus Holzverbrennungsanlagen (F) in mg/L	86
Tabelle A1.3:	Massenkonzentration des eluierten Stoffes im Eluat der Aschen aus Holzverbrennungsanlagen (B) in [mg/L]	86
Tabelle A1.4:	Massenkonzentration des eluierten Stoffes im Eluat der Aschen aus Tiermehlverbrennungsanlagen (F) in [mg/L]	86
Tabelle A1.5:	Massenkonzentration des eluierten Stoffes im Eluat der Aschen aus Tiermehlverbrennungsanlagen (B) in [mg/L]	87
Tabelle A1.6:	Massenkonzentration des eluierten Stoffes im Eluat der Aschen aus Altölverbrennungsanlagen in [mg/L]	87
Tabelle A1.7:	Massenkonzentration des eluierten Stoffes im Eluat der Aschen aus Abfallverbrennungsanlagen (F) in [mg/L]	87
Tabelle A1.8:	Massenkonzentration des eluierten Stoffes im Eluat der Aschen aus Abfallverbrennungsanlagen (B) in [mg/L]	87
Tabelle A1.9:	Massenkonzentration des eluierten Stoffes im Eluat der Aschen aus Hausöfen in [mg/L]	87
Tabelle A1.10:	Gesamtgehalte an Spurenelementen in den Aschen aus Holzverbrennungsanlagen(F)in [mg/kg]	88
Tabelle A1.11:	Gesamtgehalte an Spurenelementen in der Aschen aus Holzverbrennungsanlagen (B) in [mg/kg]	88
Tabelle A1.12:	Gesamtgehalte an Spurenelementen in den Aschen aus Tiermehlverbrennungsanlagen (F) in [mg/kg]	88
Tabelle A1.13:	Gesamtgehalte an Spurenelementen in den Aschen aus Tiermehlverbrennungsanlagen (B) in [mg/kg]	88
Tabelle A1.14:	Gesamtgehalte an Spurenelementen in den Aschen aus Altölverbrennungsanlagen in [mg/kg]	88
Tabelle A1.15	Gesamtgehalte an Spurenelementen in den Aschen aus Hausöfen in [mg/kg]	89
Tabelle A1.16:	Gesamtgehalte an Spurenelementen in den Aschen aus Abfallverbrennungsanlagen (F) in [mg/kg]	89
Tabelle A1.17:	Gesamtgehalte an Spurenelementen in den Aschen aus Abfallverbrennungsanlagen (B) in [mg/kg]	89
Tabelle A1.18:	pH - Werte der Eluaten nach der DIN 19730-Eluationsmethode	89
Tabelle B1.1:	Gesamtgehalte an Spurenelementen in den Eluaten und in den Aschen aus Hausöfen in einem 60-Minuten-Eluationsversuch. Der Versuch wird im Umgebungstemperaturbereich von 19-24°C durchgeführt	91
Tabelle B1.2:	Temperatureinfluss auf das Eluationsverhalten einer Asche aus Hausöfen in einem 60-Minuten-Eluationsversuch	91
Tabelle B1.3:	Massenkonzentration des eluierten Stoffes im Eluat. Für die praktische Anwendung des Verfahrens ist eine Beschränkung auf den Temperaturbereich von mindestens 40 - 45°C empfehlenswert	91
Tabelle B1.4:	Durch Eluationsversuch mit 2% Citronensäure mobilisierte Elementgehalte aus den Aschen aus Hausöfen. Dieser Versuch wird im Temperaturbereich von 40-45°C durchgeführt	91
Tabelle B2.1:	Gesamtgehalte an Spurenelementen in den Eluaten und in den Aschen aus Hausöfen in einem 60-Minuten-Eluationsversuch. Der Versuch wird im Umgebungstemperaturbereich von 19-24°C durchgeführt	92
Tabelle B2.2:	Temperatureinfluss auf das Eluationsverhalten einer Asche aus Hausöfen in einem 60-Minuten-Eluationsversuch	92
Tabelle B3.1:	Gesamtgehalte an Spurenelementen in den Eluaten und in den Aschen aus Hausöfen in einem 60-Minuten-Eluationsversuch. Das Versuch wird im Umgebungstemperaturbereich von 19-24°C durchgeführt	93
Tabelle B3.2:	Temperatureinfluss auf das Eluationsverhalten einer Asche aus Hausöfen in einem 60-Minuten-Eluationsversuch	93

## Anhang A:

### Ergebnisse der Aschenuntersuchungen nach den DIN-Verfahren

Tabelle A1.1: Einwaagen der Aschen für die verschiedenen Eluationsmethoden

	DIN 38141 S4		DIN 19730		DEV S7		Totalaufschluss	
	V <sub>E</sub> <sup>*</sup> , in l	m <sub>s</sub> <sup>**</sup> , kg	V <sub>E</sub> , in l	m <sub>s</sub> , kg	V <sub>E</sub> , in l	m <sub>s</sub> , kg	V <sub>E</sub> , in l	m <sub>s</sub> , kg
H(F)	0,2	0,07	0,08	0,05	0,05	0,0004	0,05	0,0004
H(B)	0,2	0,07	0,08	0,05	0,05	0,0004	0,05	0,0004
T(F)	0,1	0,07	0,08	0,05	0,05	0,0004	0,05	0,0004
T(B)	0,1	0,07	0,08	0,05	0,05	0,0004	0,05	0,0004
A(F)	0,15	0,05	0,055	0,03	0,05	0,0004	0,05	0,0004
A(B)	0,2	0,03	0,05	0,02	0,05	0,0004	0,05	0,0004
Ö	0,2	0,07	0,044	0,03	0,05	0,0004	0,05	0,0004
H(O)	0,15	0,05	0,04	0,03	0,05	0,0004	0,05	0,0004

\* Volumen des Eluenten für die Eluation; \*\* Masse des Feststoffes für die Eluation

### Gehalte an Spurenelementen in den Eluaten und in den Proben

Tabelle A1.2: Massenkonzentration des eluierten Stoffes im Eluat der Aschen aus Holzverbrennungsanlagen (F) in [mg/L]

	Ni	Pb	Zn	Cu	Cd
DEV S4/S2	<0,056>	<0,16>	<2,76>	<0,006>	****
DIN 19730	<0,112>	<14,8>	<112,14>	<4,96>	<1,64>
DEV S7	<0,387>	<9,05>	<22,25>	<2,35>	<0,183>
T.A	<0,485>	<13>	<25,45>	<3,25>	<0,353>

\*\*\*\*unterhalb Nachweisgrenze Flammen-AAS

Tabelle A1.3: Massenkonzentration des eluierten Stoffes im Eluat der Aschen aus Holzverbrennungsanlagen (B) in [mg/L]

	Ni	Pb	Zn	Cu	Cd
DEV S4/S2	<0,071>	<0,025>	<0,027>	<0,004>	****
DIN 19730	<0,142>	<0,159>	<5,07>	<1,296>	<0,231>
DEV S7	<0,214>	<0,267>	<3,9>	<0,658>	<0,035>
T.A	<0,425>	<0,366>	<4,5>	<0,719>	<0,047>

\*\*\*\*unterhalb Nachweisgrenze Flammen-AAS

Tabelle A1.4: Massenkonzentration des eluierten Stoffes im Eluat der Aschen aus Tiermehlverbrennungsanlagen (F) in [mg/L]

	Ni	Pb	Zn	Cu	Cd
DEV S4/S2	<0,086>	<0,044>	****	<0,004>	****
DIN 19730	<0,097>	<0,066>	<1,695>	<0,355>	****
DEV S7	<0,239>	<0,077>	<1,442>	<0,292>	****
T.A	<0,274>	<0,089>	<1,7>	<0,344>	****

\*\*\*\*unterhalb Nachweisgrenze Flammen-AAS



Tabelle A1.5: Massenkonzentration des eluierten Stoffes im Eluat der Aschen aus Tiermehlverbrennungsanlagen (B) in [mg/L]

	Ni	Pb	Zn	Cu	Cd
<b>DEV S4/S2</b>	<0,035>	<0,039>	****	<0,033>	****
<b>DIN 19730</b>	<0,099>	<0,07>	<0,172>	<0,06>	****
<b>DEV S7</b>	<0,233>	<0,069>	<0,695>	<0,267>	****
<b>T.A</b>	<0,293>	<0,085>	<0,801>	<0,292>	****

\*\*\*\*unterhalb Nachweisgrenze Flammen-AAS

Tabelle A1.6: Massenkonzentration des eluierten Stoffes im Eluat der Aschen aus Altölverbrennungsanlagen in [mg/L]

	Ni	Pb	Zn	Cu	Cd
<b>DEV S4/S2</b>	<0,251>	****	<63,8>	<0,12>	<0,205>
<b>DIN 19730</b>	<1,299>	<0,188>	<804,6>	<28,44>	<1,96>
<b>DEV S7</b>	<0,791>	<17>	<778,5>	<19,4>	<0,39>
<b>T.A</b>	<0,97>	<19,6>	<974,4>	<22>	<0,459>

\*\*\*\*unterhalb Nachweisgrenze Flammen-AAS

Tabelle A1.7: Massenkonzentration des eluierten Stoffes im Eluat der Aschen aus Abfallverbrennungsanlagen (F) in [mg/L]

	Ni	Pb	Zn	Cu	Cd
<b>DEV S4/S2</b>	<0,389>	<2,07>	<196,95>	<0,028>	<33,09>
<b>DIN 19730</b>	<0,929>	<3,75>	<342,25>	<58,1>	<113>
<b>DEV S7</b>	<0,603>	<68,8>	<262,5>	<15,8>	<4,8>
<b>T.A</b>	<0,842>	<81,2>	<298,95>	<19,65>	<7,7>

\*\*\*\*unterhalb Nachweisgrenze Flammen-AAS

Tabelle A1.8: Massenkonzentration des eluierten Stoffes im Eluat der Aschen aus Abfallverbrennungsanlagen (B) in [mg/L]

	Ni	Pb	Zn	Cu	Cd
<b>DEV S4/S2</b>	<0,028>	<0,8>	<1,171>	<0,719>	****
<b>DIN 19730</b>	<0,182>	<2,16>	<74,3>	<287,5>	<1>
<b>DEV S7</b>	<0,469>	<12,3>	<29>	<35,55>	<0,54>
<b>T.A</b>	<0,647>	<26,5>	<40,06>	<61,95>	<0,86>

\*\*\*\*unterhalb Nachweisgrenze Flammen-AAS

Tabelle A1.9: Massenkonzentration des eluierten Stoffes im Eluat der Aschen aus Hausöfen in [mg/L]

	Ni	Pb	Zn	Cu	Cd
<b>DEV S4/S2</b>	****	<0,019>	<0,148>	<0,016>	****
<b>DIN 19730</b>	<0,024>	<0,055>	<16,1>	<0,121>	****
<b>DEV S7</b>	<0,06>	<0,156>	<8,2>	<0,739>	****
<b>T.A</b>	<0,067>	<0,195>	<9,4>	<0,986>	****

\*\*\*\*unter Nachweisgrenze Flammen-AAS

Tabelle A1.10: Gesamtgehalte an Spurenelementen in den Aschen aus Holzverbrennungsanlagen (F)  
in [mg/kg]

	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>	<b>Cu</b>	<b>Cd</b>
<b>DEV S4/S2</b>	0,16	0,46	7,89	0,02	****
<b>DIN 19730</b>	0,18	24,8	179	7,94	2,73
<b>DEV S7</b>	55,3	1.293	3.179	336	26,1
<b>T.A</b>	60,6	1.625	3.181	406	44,1

\*\*\*\*unterhalb Nachweisgrenze Flammen-AAS

Tabelle A1.11: Gesamtgehalte an Spurenelementen in der Aschen aus Holzverbrennungsanlagen (B)  
in [mg/kg]

	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>	<b>Cu</b>	<b>Cd</b>
<b>DEV S4/S2</b>	0,20	0,07	0,08	0,01	****
<b>DIN 19730</b>	0,23	0,27	8,11	2,07	0,37
<b>DEV S7</b>	30	38,1	557	94	5
<b>T.A</b>	53,1	45,7	563	90	5,88

\*\*\*\*unterhalb Nachweisgrenze Flammen-AAS

Tabelle A1.12: Gesamtgehalte an Spurenelementen in den Aschen aus Tiermehlverbrennungsanlagen (F)  
in [mg/kg]

	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>	<b>Cu</b>	<b>Cd</b>
<b>DEV S4/S2</b>	0,12	0,06	****	0,01	****
<b>DIN 19730</b>	0,16	0,11	2,71	0,57	****
<b>DEV S7</b>	34,1	11,4	206	41,7	****
<b>T.A</b>	30,5	11	213	43	****

\*\*\*\*unterhalb Nachweisgrenze Flammen-AAS

Tabelle A1.13: Gesamtgehalte an Spurenelementen in den Aschen aus Tiermehlverbrennungsanlagen (B)  
in [mg/kg]

	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>	<b>Cu</b>	<b>Cd</b>
<b>DEV S4/S2</b>	0,05	0,06	****	0,05	****
<b>DIN 19730</b>	0,16	0,12	0,28	0,10	****
<b>DEV S7</b>	33,3	9,86	99,4	38,1	****
<b>T.A</b>	36,6	10,6	100	36,5	****

\*\*\*\*unterhalb Nachweisgrenze Flammen-AAS

Tabelle A1.14: Gesamtgehalte an Spurenelementen in den Aschen aus Altölverbrennungsanlagen in [mg/kg]

	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>	<b>Cu</b>	<b>Cd</b>
<b>DEV S4/S2</b>	0,72	****	182,3	0,34	0,30
<b>DIN 19730</b>	1,91	0,28	1180	41,7	2,87
<b>DEV S7</b>	113	2429	111214	2771	55,7
<b>T.A</b>	121	2450	121800	2750	57,4

\*\*\*\*unterhalb Nachweisgrenze Flammen-AAS

Tabelle A1.15: Gesamtgehalte an Spurenelementen in den Aschen aus Hausöfen in [mg/kg]

	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>	<b>Cu</b>	<b>Cd</b>
<b>DEV S4/S2</b>	****	0,06	0,44	0,05	****
<b>DIN 19730</b>	0,03	0,07	21,5	0,16	****
<b>DEV S7</b>	8,57	22,3	1171	106	****
<b>T.A</b>	8,38	24,4	1175	123	****

\*\*\*\*unterhalb Nachweisgrenze Flammen-AAS

Tabelle A1.16: Gesamtgehalte an Spurenelementen in den Aschen aus Abfallverbrennungsanlagen (F)  
in [mg/kg]

	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>	<b>Cu</b>	<b>Cd</b>
<b>DEV S4/S2</b>	1,17	6,21	591	0,08	99,3
<b>DIN 19730</b>	1,7	7	628	107	207
<b>DEV S7</b>	86,1	9829	37500	2257	686
<b>T.A</b>	105	10150	37369	2456	963

\*\*\*\*unterhalb Nachweisgrenze Flammen-AAS

Tabelle A1.17: Gesamtgehalte an Spurenelementen in den Aschen aus Abfallverbrennungsanlagen (B)  
in [mg/kg]

	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>	<b>Cu</b>	<b>Cd</b>
<b>DEV S4/S2</b>	0,19	5,33	7,81	4,79	****
<b>DIN 19730</b>	0,46	5,40	186	719	2,50
<b>DEV S7</b>	67	1757	4143	5079	77,1
<b>T.A</b>	89	3313	5008	7744	108

\*\*\*\*unterhalb Nachweisgrenze Flammen-AAS

Tabelle A1.18: pH - Werte der Eluaten nach der DIN 19730-Eluatiionsmethode

<b>Probe</b>	<b>pH-Wert</b>
<b>H(F)</b>	10,2
<b>H(B)</b>	9,5
<b>T(F)</b>	8,7
<b>T(B)</b>	8,8
<b>A(F)</b>	8,2
<b>A(B)</b>	9,0
<b>Ö</b>	12,3
<b>H(O)</b>	8,0

## **Anionenmessung**

Die Konzentrationen von Anionen wurden photometrisch bestimmt.

### **SULFAT**

Sulfationen reagieren mit Bariumchlorid in wässrigen Lösungen zum schwerlöslichen Bariumsulfat. Die dadurch hervorgerufene Trübung wird photometriert.

*Messbereich: 150 – 900 mg/L  $SO_4^{2-}$*

### **CLORID**

Durch Umsetzung von Chloridionen mit Quecksilberthiocyanat entsteht das wenig dissoziierte Quecksilber (II)-chlorid. Gleichzeitig wird eine äquivalente Menge Thiocyanationen freigesetzt, die mit Eisen (III)-Salzen zu Eisen (III)-thiocyanat reagieren.

*Messbereich: 1 – 70 mg/L  $Cl$*

### **NITRAT**

In schwefel- und phosphorsauren Lösungen reagieren Nitrationen mit 2,6-Dimethylphenol zu 4-Nitro-2,6-dimethylphenol.

*Messbereich: 1- 60 mg/L  $NO_3^-$*

## Anhang B: Ergebnisse der Aschenuntersuchungen mit verschiedenen organischen Säuren

### Anhang B1: Zusammenfassung der mobilisierten Elementgehalte aus den Aschen mittels 2%iger Citronensäure

Tabelle B1.1: Gesamtgehalte an Spurenelementen in den Eluaten und in den Aschen aus Hausöfen in einem 60-Minuten-Eluationsversuch. Der Versuch wird im Umgebungstemperaturbereich von 19-24°C durchgeführt

	5 min		10 min		20 min		30 min		60 min	
	pH=8		pH=8,07		pH=8,2		pH=8,7		pH=9,54	
	mg/L	mg/kg	mg/L	mg/kg	mg/L	mg/kg	mg/L	mg/kg	mg/L	mg/kg
<b>Kupfer</b>	0,141	0,353	0,144	0,36	0,186	0,464	0,191	0,477	0,193	0,482
<b>Blei</b>	0,030	0,076	0,045	0,112	0,047	0,118	0,049	0,123	0,051	0,128
<b>Nickel</b>	0,288	0,72	0,295	0,738	0,339	0,847	0,346	0,866	0,351	0,878

Tabelle B1.2: Temperatureinfluss auf das Eluationsverhalten einer Asche aus Hausöfen in einem 60-Minuten-Eluationsversuch

	19 – 24°C		40°C		60°C	
	pH=9,54		pH=9,92		pH=12,3	
	mg/L	mg/kg	mg/L	mg/kg	mg/L	mg/kg
<b>Kupfer</b>	0,193	0,482	0,277	0,615	0,226	0,565
<b>Blei</b>	0,051	0,128	0,110	0,245	0,164	0,410
<b>Nickel</b>	0,351	0,878	0,428	0,951	0,468	1,171

Tabelle B1.3: Massenkonzentration des eluierten Stoffes im Eluat. Für die praktische Anwendung des Verfahrens ist eine Beschränkung auf den Temperaturbereich von mindestens 40 - 45°C empfehlenswert (mg/L)

	5 min	10 min	20 min	30 min	60 min
	ph=8,34	pH=8,48	pH=8,5	pH=8,71	pH=9,92
<b>Kupfer</b>	0,225	0,256	0,271	0,273	0,277
<b>Blei</b>	0,071	0,090	0,104	0,106	0,110
<b>Nickel</b>	0,348	0,398	0,423	0,424	0,428

Tabelle B1.4: Durch Eluationsversuch mit 2% Citronensäure mobilisierte Elementgehalte aus den Aschen aus Hausöfen. Dieser Versuch wird im Temperaturbereich von 40-45°C durchgeführt (mg/kg)

	5 min	10 min	20 min	30 min	60 min
	pH=8,34	pH=8,48	pH=8,5	pH=8,71	pH=9,96
<b>Kupfer</b>	0,473	0,568	0,603	0,607	0,615
<b>Blei</b>	0,158	0,200	0,231	0,236	0,245
<b>Nickel</b>	0,769	0,885	0,935	0,942	0,951

**Anhang B2:**

**Zusammenfassung der mobilisierten Elementgehalte aus den Aschen  
mittels 2%iger Weinsäure**

*Tabelle B2.1: Gesamtgehalte an Spurenelementen in den Eluaten und in den Aschen aus Hausöfen in einem 60-Minuten-Eluationsversuch. Der Versuch wird im Umgebungstemperaturbereich von 19-24°C durchgeführt*

	<b>5 min</b>		<b>10 min</b>		<b>20 min</b>		<b>30 min</b>		<b>60 min</b>	
	<b>pH=8,28</b>		<b>pH=8,4</b>		<b>pH=8,6</b>		<b>pH=8,83</b>		<b>pH=9,1</b>	
	<b>mg/L</b>	<b>mg/kg</b>	<b>mg/L</b>	<b>mg/kg</b>	<b>mg/L</b>	<b>mg/kg</b>	<b>mg/L</b>	<b>mg/kg</b>	<b>mg/L</b>	<b>mg/kg</b>
<b>Kupfer</b>	0,039	0,088	0,047	0,104	0,074	0,164	0,077	0,170	0,077	0,178
<b>Blei</b>	0,059	0,131	0,071	0,158	0,089	0,198	0,092	0,204	0,094	0,210
<b>Nickel</b>	0,279	0,623	0,326	0,724	0,340	0,755	0,345	0,767	0,348	0,773

*Tabelle B2.2: Temperatureinfluss auf das Eluationsverhalten einer Asche aus Hausöfen in einem 60-Minuten-Eluationsversuch*

	<b>24°C</b>		<b>40°C</b>		<b>60 C</b>	
	<b>pH=9,1</b>		<b>pH=9,3</b>		<b>pH=12,3</b>	
	<b>mg/L</b>	<b>mg/kg</b>	<b>mg/L</b>	<b>mg/kg</b>	<b>mg/L</b>	<b>mg/kg</b>
<b>Kupfer</b>	0,077	0,178	0,071	0,158	0,031	0,068
<b>Blei</b>	0,094	0,210	0,130	0,289	0,158	0,350
<b>Nickel</b>	0,348	0,773	0,451	1,003	0,502	1,115

**Anhang B3:**

**Zusammenfassung der mobilisierten Elementgehalte aus den Aschen  
mittels 2%iger EDTA**

*Tabelle B3.1: Gesamtgehalte an Spurenelementen in den Eluaten und in den Aschen aus Hausöfen in einem 60-Minuten-Eluationsversuch. Das Versuch wird im Umgebungstemperaturbereich von 19-24°C durchgeführt*

	5 min		10 min		20 min		30 min		60 min	
	pH=12,66		pH=12,68		pH=12,8		pH=12,85		pH=12,83	
	mg/L	mg/kg	mg/L	mg/kg	mg/L	mg/kg	mg/L	mg/kg	mg/L	mg/kg
<b>Kupfer</b>	0,007	0,018	0,013	0,034	0,015	0,037	0,022	0,056	0,032	0,081
<b>Blei</b>	0,047	0,118	0,051	0,127	0,077	0,193	0,084	0,211	0,101	0,254
<b>Nickel</b>	0,618	1,544	0,637	1,593	0,654	1,635	0,671	1,677	0,686	1,714

*Tabelle B3.2: Temperatureinfluss auf das Eluationsverhalten einer Asche aus Hausöfen in einem 60-Minuten-Eluationsversuch*

	19 °C		40 °C		60 °C	
	pH=12,83		pH=12,9		pH=12,93	
	mg/L	mg/kg	mg/L	mg/kg	mg/L	mg/kg
<b>Kupfer</b>	0,032	0,081	0,033	0,082	0,035	0,087
<b>Blei</b>	0,101	0,254	0,102	0,256	0,137	0,344
<b>Nickel</b>	0,686	1,714	0,694	1,736	0,699	1,747