

Institut für Wasserchemie und Chemische Balneologie  
Lehrstuhl für Hydrogeologie, Hydrochemie und Umweltanalytik  
der Technischen Universität München

## **Elektrokinetische Behandlung von Wasserwerksrückständen**

**Dagmar Spangenberg**

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität  
München zur Erlangung des akademischen Grades eines

**Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)**

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender:

Univ.-Prof. Dr. J. A. Lercher

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr. R. Nießner

2. Univ.-Prof. Dr. M. Schuster

Die Dissertation wurde am 03.02.2005 bei der Technischen Universität München eingereicht  
und durch die Fakultät für Chemie am 04.04.2005 angenommen.



„In meinem ganzen Leben bin ich niemandem  
begegnet, der so zum Glück begabt gewesen  
wäre wie ich – auch niemandem, der sich mit gleicher  
Hartnäckigkeit darauf versteift hätte.“

Simone de Beauvoir



## **Ein herzliches Dankeschön an alle, die zu dieser Arbeit beigetragen haben!**

An erster Stelle gilt mein Dank Herrn Prof. R. Nießner für das interessante Arbeitsthema, das ich frei gestalten durfte, für die finanzielle Unterstützung, die mir die Teilnahme an zahlreichen Tagungen ermöglichte und für so manchen Impuls im richtigen Moment.

Dr. Thomas Baumann möchte ich für die Betreuung des Forschungsprojektes danken.

Ein besonderer Dank gilt der Trinkwasseraufbereitungsanlage Flanitz, insbesondere Herrn Stöcker, der mir die Wasserwerksrückstände zur Verfügung stellte und mir einen Einblick in die Trinkwasseraufbereitung gewährte.

Ein großer Dank gilt auch Dr. Joachim Gerth vom Arbeitsbereich Umweltschutztechnik der TU Hamburg-Harburg, der die Röntgendiaffraktometriemessungen durchgeführt hat.

Sabine Volland vom Lehrstuhl für Ingenieurgeologie der TU München danke ich herzlich für die IR-Messungen.

Joachim Langer, Christine Sternkopf, Birgit Apel und Susi Mahler danke ich für die Hilfe bei der Einführung in die komplexe Welt der analytischen Chemie. Ferner möchte ich Joachim Langer, Christine Sternkopf und Birgit Apel für die Analytik der unzähligen Proben danken.

Den Arbeitsgruppenleitern Dr. habil. Michael Weller und Dr. habil. Ulrich Panne danke ich für viele interessante Diskussionen, denen so mancher fruchtbarer Gedanke entsprang.

Den lieben Kollegen am Institut, vor allem den ehemaligen Mitgliedern der „Geologenhöhle“ - Ralf, Matthias, Boris, Victoria, Niko, Owen - , danke ich für das angenehme Arbeitsklima, für die Hilfe bei Computerproblemen und für die vielen wissenschaftlichen Gespräche.

Dank an meine Freunde und Gerald, Tine, Sophie und Hias.



## Abkürzungsverzeichnis

### Formelzeichen

A	Querschnittsfläche
$e_r$	Dielektrizitätszahl
$e_o$	elektrische Feldkonstante
$h$	Viskosität der flüssigen Phase
$\rho_o$	spezifischer Widerstand
$Dp$	hydraulischer Gradient
R	Widerstand
$r$	Radius der Kapillare
U	elektrische Spannung
U/l	elektrische Feldstärke
$\zeta$	Zetapotenzial

### Sonstige Abkürzungen

AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
c	Konzentration
DVGW	Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e.V.
Gew.-%	Gewichtsprozent
GV	Glühverlust
IC	Ionenchromatografie
ICP-MS	Induktiv gekoppelte Plasma/Massenspektrometrie
IR	Infrarot-Spektrometrie
k.A.	keine Angabe
Lfk.	Leitfähigkeit
$m_T$	Trockenmasse
NOM	Natural Organic Matter
pH	Negativer dekadischer Logarithmus der Hydroxoniumionen-Konzentration
pv	Porenvolumen
REM	Rasterelektronenmikroskopie
TC	Gesamtkohlenstoff
TIC	Anorganischer Kohlenstoff
TOC	Organischer Kohlenstoff
TR	Trockenrückstand (bei 105°C)
TS	Trockensubstanz
Vol.	Volumen
$w_R$	Gesamttrockenmassenanteil
WWR	Wasserwerksrückstand
XRD	Röntgendiffraktometrie, engl. X-Ray-Diffraction



## Inhaltsverzeichnis

<b>I</b>	<b>Zusammenfassung</b> .....	<b>5</b>
<b>II</b>	<b>Einführung</b> .....	<b>9</b>
<b>1</b>	<b>Motivation für das Forschungsvorhaben</b> .....	<b>9</b>
<b>2</b>	<b>Stand der Technik</b> .....	<b>10</b>
2.1	Entstehung, Zusammensetzung und Entsorgung von Wasserwerksrückständen. 10	
2.1.1	Entstehung von Wasserwerksrückständen .....	10
2.1.1.1	Enteisung/Entmanganung.....	10
2.1.1.2	Fällungs-/Flockungsverfahren.....	11
2.1.1.3	Entcarbonisierung.....	12
2.1.2	Zusammensetzung der Wasserwerksrückstände .....	12
2.1.3	Anfallende Mengen und deren Entsorgung.....	14
2.2	Theoretische Grundlagen zur Elektrokinetik .....	18
2.2.1	Elektroosmose .....	18
2.2.2	Elektrophorese.....	19
2.2.3	Elektrochemische Prozesse an den Elektroden .....	21
2.3	Elektrokinetische Reinigung – Stand des Wissens .....	22
2.3.1	Charakterisierung der Stoffe im Hinblick auf ihr Verhalten im elektrischen Feld.....	22
2.3.1.1	Anorganische Kontaminanten .....	22
2.3.1.2	Organische Kontaminanten .....	25
2.3.2	Unterschiedliche Reinigungstechniken (auf elektrisch induzierter Migration beruhend).....	25
2.3.2.1	Elektrokinetische Reinigung .....	25
2.3.2.2	Elektrodialytische Reinigung .....	26
2.3.2.3	Lasagnaprozess.....	27
2.3.2.4	Kombination mit Chelat- oder Komplexbildnern.....	28
2.3.3	Elektrokinetische Versuche mit unterschiedlichen Materialien und Kontaminanten .....	28
2.3.3.1	Anorganische Kontaminanten .....	28
2.3.3.2	Organische Kontaminanten .....	39
2.3.4	Patente .....	43
<b>III</b>	<b>Materialien und Methoden</b> .....	<b>45</b>
<b>1</b>	<b>Verwendete Wasserwerksrückstände</b> .....	<b>45</b>
1.1	Synthetische Schlämme.....	45
1.2	Wasserwerksrückstand Flanitz.....	46
<b>2</b>	<b>Chemische Methoden</b> .....	<b>51</b>
2.1	Schlammzubereitung, Tests .....	51
2.1.1	Totalaufschluss.....	51

---

2.1.2	Elutionstest .....	53
2.1.3	Sequentielle Extraktion .....	54
2.1.4	Glühverlust .....	55
2.1.5	Zetapotenzialmessungen .....	55
2.1.6	Schlammaufbereitung für Messungen mittels IR-Spektrometrie, Rasterelektronenmikroskopie und Röntgendiffraktometrie .....	56
2.2	Mess- und Analysemethoden .....	56
<b>3</b>	<b>Versuchsaufbau und Ablauf der Versuche .....</b>	<b>58</b>
3.1	Elektrokinetische Zellen .....	58
3.1.1	Zelle 1 .....	58
3.1.2	Zelle 2 .....	59
3.2	Elektrolytlösungen .....	60
3.3	Stromversorgung .....	60
3.4	Messung der Leitfähigkeit .....	60
3.5	Messung des pH-Wertes .....	61
3.5.1	Zelle 1 .....	61
3.5.2	Zelle 2 .....	61
3.6	Probenahme .....	61
3.6.1	Zelle 1 .....	61
3.6.2	Zelle 2 .....	61
3.7	Ablauf der Versuche .....	62
<b>4</b>	<b>Verwendete Reagenzien .....</b>	<b>62</b>
<b>IV</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>65</b>
<b>1</b>	<b>Geochemische Charakterisierung des Schlamms .....</b>	<b>65</b>
1.1	Totalaufschluss .....	65
1.1.1	Zusammensetzung des Schlamms .....	65
1.1.2	Bestimmung der Wiederfindungen verschiedener Schlammstandards .....	66
1.1.2.1	Totalaufschluss mit Flusssäure .....	66
1.1.2.2	Königswasseraufschluss .....	67
1.1.2.3	Aufschlussmethode für das Element Arsen .....	69
1.2	Elutionstest .....	69
1.3	Sequentielle Extraktion .....	71
1.3.1	Hauptbestandteile .....	71
1.3.2	Schwermetalle und Arsen .....	74
1.4	Zetapotenzialmessungen .....	78
1.5	Glühverlust .....	80
1.6	Rasterelektronenmikroskopie (REM) .....	80
1.6.1	Qualitative Elementzusammensetzung .....	80
1.6.2	Phasencharakterisierung, Struktur .....	81
1.7	Röntgendiffraktometrie (XRD) .....	82
1.8	IR-Spektrometrie .....	83

<b>2</b>	<b>Elektrokinetische Versuche</b> .....	<b>84</b>
2.1	Versuchsbeschreibungen.....	84
2.1.1	Versuch 1.....	84
2.1.2	Versuch 2.....	84
2.1.3	Versuch 3.....	85
2.1.4	Versuch 4.....	87
2.1.5	Versuch 5.....	87
2.1.6	Versuch 6.....	90
2.1.7	Versuch 7.....	90
2.1.8	Versuch 8.....	92
2.1.9	Versuch 9.....	93
2.1.10	Diskussion.....	94
2.2	Elektrische Parameter.....	96
2.2.1	Versuch 1 bis Versuch 4.....	96
2.2.2	Versuch 5.....	97
2.2.3	Versuch 6.....	97
2.2.4	Versuch 7.....	98
2.2.5	Versuch 8.....	98
2.2.6	Versuch 9.....	99
2.2.7	Diskussion.....	99
2.3	pH-Profile.....	101
2.3.1	Versuch 3.....	101
2.3.2	Versuch 4.....	102
2.3.3	Versuch 5.....	103
2.3.4	Versuch 6.....	104
2.3.5	Versuch 9.....	104
2.3.6	Diskussion.....	105
2.4	Analytik.....	106
2.4.1	Rasterelektronenmikroskopie (REM).....	106
2.4.1.1	Ergebnisse.....	106
2.4.1.2	Diskussion.....	107
2.4.2	Röntgendiffraktometrie (XRD).....	107
2.4.2.1	Ergebnisse.....	107
2.4.2.2	Diskussion.....	107
2.4.3	IR-Spektrometrie.....	109
2.4.3.1	Ergebnisse.....	109
2.4.3.2	Diskussion.....	109
2.4.4	Elementanalytik mittels AAS und Flammenphotometrie.....	109
2.4.4.1	Ergebnisse.....	109
2.4.4.2	Diskussion.....	117
<b>3</b>	<b>Bewertung des Forschungsvorhabens</b> .....	<b>121</b>
<i>V</i>	<i>Literaturverzeichnis</i> .....	<i>123</i>



## I Zusammenfassung

Bei der Trinkwasseraufbereitung fallen Wasserwerksrückstände (WWR) an, die sich aus ausgefällten Flockungsmitteln und Wasserinhaltsstoffen zusammensetzen. Diese Schlämme werden von kommunalen Kläranlagen gerne angenommen, da sie die Phosphatfällung und Denitrifikation unterstützen und den biologischen Reinigungsanteil entlasten. Außerdem wird die Gasentwicklung positiv beeinflusst. Probleme bei dem Einleiten der WWR in Kläranlagen bereiten aber im Schlamm enthaltene toxische Stoffe wie Schwermetalle oder organische Kontaminanten.

Aus diesem Grund sollte bei dieser Arbeit, die von BayFORREST (Bayerischer Forschungsverband Abfallforschung und Reststoffverwertung) gefördert wurde, überprüft werden, ob es möglich ist, mittels eines elektrokinetischen Verfahrens die toxischen Stoffe im WWR zu entfernen. Die Behandlungsendprodukte sollten einerseits gereinigte WWR, die als Rohstoff in Kläranlagen eingesetzt werden können, sein, andererseits ein Konzentrat der Schwermetallionen und organischen Inhaltsstoffe, das der weiteren Aufbereitung oder gezielten Entsorgung zugeführt werden kann. Im Sinne des Kreislaufwirtschaftsgesetzes könnte damit die Entstehung von Abfall verringert und ein Rohstoff gesichert werden.

Der für diese Arbeit verwendete WWR stammt aus einer Trinkwasseraufbereitungsanlage für Oberflächenwasser, in der das Wasser über zwei Filterstufen aufbereitet wird. Bevor das Wasser über die erste Filterstufe läuft, wird ihm Aluminiumsulfat beigemischt. Diesem relativ sauren Wasser wird anschließend Kalkwasser zugegeben, um eine  $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Flockung zu erreichen. Vor der zweiten Filterstufe wird dem Wasser Kohlensäure zugesetzt, damit dort der

aus Marmor Kies bestehende Filter besser gelöst werden kann. Die Filtrerrückstände aus beiden Filtern bilden den WWR.

Im Rahmen der Arbeit wurden die grundlegenden chemischen, mineralogischen und physikalischen Parameter des WWR bestimmt und elektrokinetische Versuche durchgeführt.

Nach einem Totalaufschluss wurden die Elemente des WWR mittels AAS, ICP-MS und Flammenphotometrie bestimmt, die Anionen wurden mittels IC analysiert. REM-Messungen lieferten Ergebnisse zur qualitativen Elementzusammensetzung und Phasencharakterisierung, XRD-Messungen lieferten Ergebnisse zur Phasenidentifizierung. TC und TOC wurden mittels IR-Spektrometrie festgestellt. Um die Bindungsformen festzustellen, wurden sequentielle Extraktionen durchgeführt, die Mobilisierung verschiedener Elemente wurde mit Hilfe eines Elutionstests ermittelt. Das Zetapotential des Schlammes wurde mit einem Zetaphoremeters gemessen.

Hauptminerale im WWR, der einen Trockenrückstand (TR) von ca. 4 Gew.-% aufweist, sind nach XRD-Messungen Calciumcarbonat und Quarz. In diesem Schlamm muss mit weiteren Mineralen gerechnet werden, wie z.B. Eisenhydroxid, Gips, Gibbsite und amorphe Feststoffe wie Silikate, die aber wegen ihrer geringen Konzentrationen nicht nachgewiesen werden konnten. Die Hauptelemente im Schlamm stellen Calcium (ca. 15 TR-Gew.-%) und Aluminium (ca. 4 TR-Gew.-%) dar, in hohen Konzentrationen treten auch Eisen (ca. 10 g/kg TR), Mangan (ca. 2,4 g/kg TR) und Magnesium (ca. 2 g/kg TR) auf. Die Schwermetallgehalte schwanken zwischen 5 und 200 mg/kg TR. Die sequentielle Extraktion hat ergeben, dass die Bindungsfestigkeiten der Hauptelemente überwiegend gering sind, wohingegen die Schwermetalle sehr gut in die Matrix des WWR eingebaut sind.

Versuche mit einer elektrokinetischen Zelle, die keine spezielle Trennung zwischen Elektrode und dem zu reinigenden Material vorsah, stellten sich als nachteilig heraus, da dort eine gezielte pH-Kontrolle des WWR nicht möglich war. Aus diesem Grund wurde eine weitere elektrokinetische Zelle entwickelt, bei der das Schlammkompartiment durch Filterplatten von den Elektrolytkompartimenten getrennt wurde. Bei den Versuchen in dieser Zelle wurde der pH-Wert im Schlamm durch Zugabe von Säure in die Elektrolytlösungen niedrig gehalten. Dadurch sollte erreicht werden, dass ein Großteil der Schwermetalle in Lösung geht und sich im elektrischen Feld aus dem WWR in die Elektrolytlösungen bewegt. Es stellte sich aber heraus, dass vor allem Hauptbestandteile wie Calcium (bis zu 100%) und Mangan (bis zu 80%) in den Elektrolytlösungen aufkonzentriert wurden, Schwermetalle und Arsen dahingegen im Durchschnitt nur mit ca. 10% der ursprünglich im Schlamm befindlichen Masse (z.B. Arsen: 4%, Nickel; 8%, Cadmium 36%). Somit wurde ein dem Gewünschten gegenteiliger Effekt erzielt, da gerade die Hauptbestandteile für die weitere Verwendung in den Kläranlagen im gereinigten Schlamm enthalten sein sollten und die Schwermetalle und Arsen wegen ihrer Toxizität aus dem Schlamm entfernt werden sollten.

Die Ursache dafür liegt in erster Linie in der hohen Bindungsfestigkeit der zu reinigenden Elemente. Wie die sequentielle Extraktion ergeben hat, weisen im WWR gerade die zu entfernenden Schwermetalle eine sehr hohe Bindungsfestigkeit auf, wohingegen die Hauptbestandteile des Schlammes relativ leicht löslich sind. Somit ist eine Reinigung des Schlammes erst dann möglich, wenn der WWR nahezu vollständig in Lösung ist. Dabei tritt aber das Problem auf, dass auch Hauptbestandteile des zu reinigenden Materials – wie im Fall dieser Arbeit

Calcium oder Mangan – unerwünschterweise transportiert werden. Zusätzlich erschweren Materialien mit einer instabilen Matrix – wie es der WWR auf Grund seines hohen Wasser- und Carbonatgehaltes ist – eine erfolgreiche elektrokinetische Behandlung. Als nachteilig für eine erfolgreiche Reinigung stellen sich auch die verhältnismäßig geringen Schwermetallkonzentrationen im WWR heraus.

Der Abfallwirtschaft kann die Nutzung elektrokinetischer Methoden zur Reinigung von WWR ungeachtet der publizierten Erfolge für Böden, Holzabfälle und Klärschlämme nicht empfohlen werden. In Böden ist diese Methode sinnvoll, in WWR, in denen die Schwermetalle meist in schwerlöslicher Form vorliegen und die meist einen hohen Wasser- und Carbonatgehalt aufweisen, stellt sich diese Methode als nicht gangbar heraus. Bei Schlämmen anderer Zusammensetzung (geringere Bindungsfestigkeit der Schwermetalle, höherer Trockenrückstandsgehalt, geringerer Carbonatgehalt, höhere Schwermetallkonzentration) wäre eine erneute Prüfung anzuraten.



## II Einführung

### 1 Motivation für das Forschungsvorhaben

Bei der Trinkwasseraufbereitung fallen Wasserwerksrückstände, bestehend aus ausgefallenen Flockungsmitteln und Wasserinhaltsstoffen, an. Diese Dünnschlämme werden von den Betreibern kommunaler Kläranlagen gerne angenommen, da durch sie die Phosphatfällung unterstützt und der biologische Reinigungsteil entlastet wird, sowie auf eine Kalkmilchzugabe zur Unterstützung der Denitrifikation und auf die Entschwefelung des Klärgases verzichtet werden kann. Durch den Verzicht auf Fällungsmittel wird der Aufsalzung der Vorflut vorgebeugt [1].

Im Wasserwerksrückstand (WWR) werden nicht nur unerwünschte Substanzen, wie z. B. Huminstoffe oder Trübstoffe, sondern auch toxische Wasserinhaltsstoffe akkumuliert. Speziell bei den kläranlagengängigen Schwermetallen bzw. organischen Kontaminanten tritt dadurch eine unerwünschte Erhöhung der Gesamtfracht auf. In der Abwasserverordnung [2] sind deshalb Grenzwerte angegeben, bei deren Überschreitung der Rückstand nicht mehr in die Vorflut eingeleitet werden darf. Für Wasserwerksrückstände sind Grenzwerte für Arsen und die mit dem Summenparameter AOX (adsorbierbare organisch gebundene Halogene) erfassten Schadstoffe festgelegt. In Ermangelung eines untergeordneten Regelwerks werden diese Grenzwerte häufig auch für die Einleitung in Kläranlagen angewandt. Bei einer Nichteinleitung geht dem Kläranlagenbetreiber ein Rohstoff verloren, während beim Wasserwerksbetreiber in nennenswertem Umfang Abfall entsteht. Dabei setzen die technischen Eigen-

schaften der Wasserwerksrückstände, wie etwa schlechte Entwässerbarkeit und geringer Feststoffanteil, der Behandlung und vor allem der Entsorgung Grenzen.

Ziel dieses Projektes war die Überprüfung der Anwendbarkeit eines elektrokinetischen Verfahrens zur Vorbehandlung der Wasserwerksrückstände, die zu einer Entfernung der Kontaminanten aus den Rückständen dient. Die Behandlungsendprodukte sollten einerseits gereinigte Wasserwerksrückstände, die als Rohstoff in Kläranlagen eingesetzt werden können, d.h. die Grenzwerte der Abwasserverordnung [2] unterschreiten, andererseits ein Konzentrat der Schwermetallionen und organischen Inhaltsstoffe, das der weiteren Aufbereitung oder der gezielten Entsorgung zugeführt werden kann, sein. Im Sinne des Kreislaufwirtschaftsgesetzes könnte damit die Entstehung von Abfall verringert und ein Rohstoff gesichert werden.

## 2 Stand der Technik

### 2.1 Entstehung, Zusammensetzung und Entsorgung von Wasserwerksrückständen

#### 2.1.1 Entstehung von Wasserwerksrückständen

Wasserwerksrückstände sind Schlämme, die bei der Trinkwasseraufbereitung anfallen. Es lassen sich prinzipiell 3 verschiedene Schlammgruppen unterscheiden: Schlämme, die bei der Enteisung/Entmanganung anfallen, Fällungs-/Flockungsschlämme, die dadurch entstehen, dass in das aufzubereitende Wasser Flockungsmitteln zugegeben werden und Schlämme, die bei der Entcarbonisierung anfallen. Zwischen diesen 3 Hauptgruppen gibt es viele Übergänge und Mischungen. Eine Unterteilung in diese 3 Hauptgruppen ist aber sinnvoll, da sich die Schlämme chemisch, mineralogisch und physikalisch z. T. stark unterscheiden.

##### 2.1.1.1 Enteisung/Entmanganung

In der Regel werden reduzierte Grundwässer mit dem Aufbereitungsschritt der Enteisung/Entmanganung behandelt [3, 4]. Da durch mikrobielle Aktivität der Sauerstoffgehalt im Aquifer sehr gering ist, herrschen im Grundwasser leicht reduzierende Bedingungen. Eisen und Mangan werden in ihre leicht lösliche zweiwertige Form überführt und sind in hohen Konzentrationen im Rohwasser enthalten. Um „Rostwasser“, das störend auf den Konsumenten wirkt und zu Ablagerungen in den Rohrsystemen führt, zu verhindern, muss dieses Wasser aufbereitet werden [5-7].

Das Wasser wird mittels Belüftung mit Sauerstoff versetzt und anschließend über Filter geleitet. Bei der Belüftung werden die reduzierten Metalle durch den Luftsauerstoff oxidiert und fallen aus. Folgende Gleichungen zeigen die ablaufenden Reaktionen bei der Entmanganung bzw. Enteisung. Für die Enteisung sind die chemischen Reaktionen beispielhaft an der Reaktion von Eisenhydrogencarbonat und Eisenchlorid dargestellt [8]:



Für die Entmanganung ist die Summe der chemischen Reaktionen beispielhaft an der Reaktion von Manganchlorid dargestellt [8]:

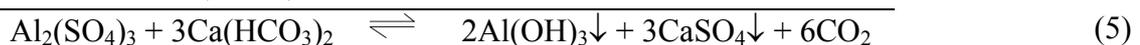
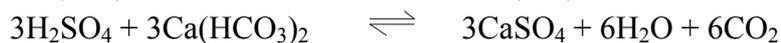
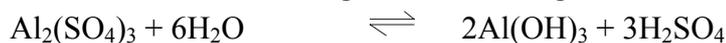


Das Gleichgewicht unter den bei der Belüftung gegebenen Bedingungen liegt stark auf der rechten Seite. Nach der Belüftung wird das Wasser über Filter geleitet, auf denen die ausgefällten, schwerlöslichen Eisen- und Manganoxide abgeschieden werden. In regelmäßigen Abständen werden die Filter rückgespült, der dabei anfallende Schlamm wird als Wasserwerksschlamm bezeichnet.

Auch unerwünschte Spurenstoffe können sorptiv an die ausgefällten Flocken gebunden werden und mitausfallen. Typisch für die Eisen-/Manganschlämme ist ein Carbonatanteil im Prozentbereich, da die meisten Grundwässer gelöstes Carbonat enthalten, das durch die Reduzierung des  $\text{CO}_2$ -Partialdrucks bei der Belüftung ausfällt und ebenfalls im Filter abgeschieden wird. Zusätzlich enthalten diese Schlämme geringe Anteile von silikatischen Schwebstoffen und Stoffe, die das Wasserwerk zugesetzt hat [3].

### 2.1.1.2 Fällungs-/Flockungsverfahren

Meist werden Oberflächenwässer, die in ihrer chemischen Zusammensetzung z. T. starken jahreszeitlichen Schwankungen unterworfen sind, durch Zugabe von Fällungs- und Flockungsmitteln aufbereitet [3]. Bei diesem Aufbereitungsverfahren werden sehr feine, suspendierte Teilchen und kolloidal gelöste, störende Wasserinhaltsstoffe in abtrennbare Flocken überführt. Dabei werden Flockungsmittel und Flockungshilfsmittel eingesetzt. Die gebräuchlichsten Flockungsmittel sind Eisenchlorid, Eisensulfat und Aluminiumsulfat. Bei der Zugabe von Aluminiumsulfat als Flockungsmittel läuft folgende Reaktion ab [8]:



Der optimale Flockungs-pH-Wert bei der Aluminiumsulfat-Flockung liegt zwischen 6 und 7 (siehe Abbildung 1).

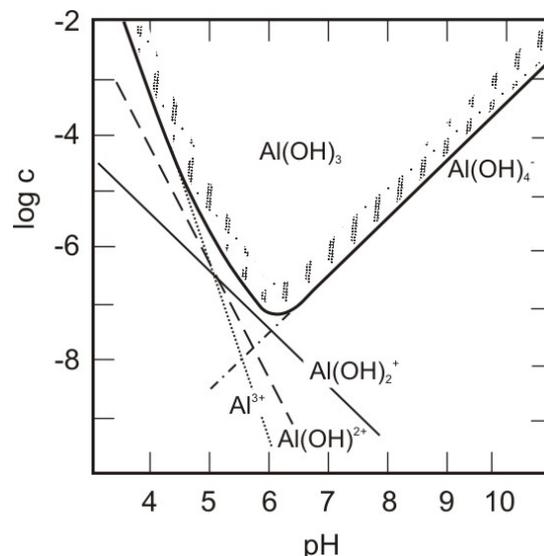


Abbildung 1: Löslichkeit von Aluminium als Funktion des pH [9].

Da die bei dem Einsatz von Flockungsmitteln entstehenden Metallhydroxidschlämme aufgrund ihres z. T. hohen Wassergehaltes ( $w(\text{H}_2\text{O}) > 0,99$ ) schlecht sedimentierbar sind, werden oftmals zur Beschwerung und Förderung der Agglomeration der Flocken Flockungshilfsmittel (wie ionogene Polymere und nichtionogene Polymere) eingesetzt [8]. Nach der Zugabe der Flockungs- und Flockungshilfsmittel wird das Wasser - wie bei der Enteisung/Entmanganung - über Filter geleitet, an denen die Flocken abgeschieden werden. Die Filter werden in regelmäßigen Abständen rückgespült. Die Wasserwerksschlämme weisen aufgrund der Zugabe von Eisenchlorid, Eisensulfat oder Aluminiumsulfat hohe Eisen- und Aluminiumgehalte auf.

### 2.1.1.3 Entcarbonisierung

Entcarbonisierungsverfahren werden angewendet, wenn die Äquivalentkonzentration an Hydrogencarbonationen eines Wassers bedeutend reduziert werden muss. Das kann bei Grundwässern, aber auch bei Oberflächenwässern der Fall sein. Man unterscheidet zwischen einer Entcarbonisierung durch Säureimpfung und einer Kalkentcarbonisierung. Bei der Entcarbonisierung durch Säureimpfung werden starke Mineralsäuren in hydrogencarbonathaltige Wässer zugegeben, die dann die Kohlensäure aus ihren Salzen verdrängt. Dabei werden der Gesamtsalzgehalt und die Härte des Wassers nicht verändert, die Äquivalentkonzentration an Hydrogencarbonationen (Carbonathärte) wird in andere Säurerestionen (Nichtcarbonathärte) überführt. Die zwei folgenden Gleichungen zeigen die Reaktionen, die bei der Zugabe von Salzsäure (HCl) oder Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) ablaufen [8]:



Bei der Kalkentcarbonisierung wird die Äquivalentkonzentration an Hydrogencarbonationen mittels Laugezusatz durch Reaktion zu wasserunlöslichen Carbonaten oder Hydroxiden reduziert. Diese Verfahren werden auch Fällungsverfahren genannt, da die Carbonate bzw. Hydroxide nach einer Zugabe einer Lauge ausgefällt werden. In der Praxis hat sich die Entcarbonisierung durch Calciumhydroxiddosierung – in Form von Kalkmilch oder Kalkwasser – durchgesetzt. Bei der Kalkentcarbonisierung laufen folgende Reaktionen ab [8]:



Bei der Aufbereitung entsteht je nach verfahrenstechnischer Auslegung der Anlagen ein wasserhaltiger Carbonatschlamm oder ein Carbonat-Hartkorn (Pellets). Da die anfallenden Mengen, bezogen auf die Wassermenge, deutlich höher sind als bei den beiden zuvor genannten Aufbereitungsverfahren, bestehen die Entcarbonisierungsschlämme zum größtem Teil aus Carbonaten, die mitgefällten Spurenstoffe treten nur in sehr geringen Konzentrationen auf [3].

### 2.1.2 Zusammensetzung der Wasserwerksrückstände

Zu dem Thema „Zusammensetzung und Entsorgung von Wasserwerksrückständen in Deutschland“ stehen Daten einer Untersuchung des DVGW (Deutscher Verein des Gas- und

Wasserfaches e.V.) aus dem Jahre 2001 zur Verfügung [10]. Aus diesem Grund wurde für dieses Forschungsvorhaben in Abstimmung mit dem Landesamt für Wasserwirtschaft auf eine Umfrage bei den Betreibern von Trinkwasseraufbereitungsanlagen zu Zusammensetzung und Entsorgung von Wasserwerksrückständen verzichtet. In Tabelle 1 sind die durchschnittlichen Konzentrationen der mengenmäßig bedeutendsten Inhaltsstoffe in Wasserwerksrückständen aufgelistet. Die Daten stammen von Untersuchungen und Umfragen, die in Deutschland gemacht wurden [3, 10, 11]. Schlämme, die bei der Enteisung/Entmanganung anfallen, werden in dieser Tabelle als Fe/Mn-Schlamm, Schlämme, die durch die Zugabe von Fällungs-/Flockungsmitteln entstehen, werden als F/F-Schlamm (Fe-F/F-Schlamm: Zugabe von eisenhaltigen Flockungsmitteln, Al-F/F-Schlamm: Zugabe von aluminiumhaltigen Flockungsmitteln), und Schlämme, die bei der Entcarbonisierung entstehen, werden als Kalkschlamm bezeichnet.

Tabelle 1: Wasserwerksschlämme in Deutschland - durchschnittliche Ca-, Al-, Fe-, Mn- und TOC-Konzentrationen, Angaben in g/kg TR.

Schlammart	Ca	Al	Fe	Mn	TOC	Quelle
Fe/Mn-Schlamm (n=71)	54	8,6	296	23	34,7	[10]
Fe/Mn-Schlamm (n=14)	43	5,4	286	62	39,6	[3]
Fe-F/F-Schlamm (n=17)	5,5	11,5	230	4	93	[10]
Al-F/F-Schlamm (n=12)	k. A.	27,2	k. A.	k. A.	k. A.	[10]
Al-F/F-Schlamm (n=13)	k. A.	91,6	26,2	11,2	k. A.	[11]
Kalkschlamm (n=48)	250	5,5	12,4	<1	18,5	[10]

Erwartungsgemäß liegen die Calciumkonzentrationen in dem Kalkschlamm um ein Vielfaches über den Konzentrationen der anderen Schlämme. Die Schlämme, die bei der Zugabe von aluminiumhaltigen Flockungsmitteln anfallen, enthalten etwas höhere Aluminiumkonzentrationen als alle anderen Schlämme. In Schlämmen, die bei der Zugabe von eisenhaltigen Flockungsmitteln entstehen, sind die Eisenkonzentrationen höher als in dem Kalkschlamm und in den Fällung-/Flockungsschlämmen, bei denen aluminiumhaltige Flockungsmittel zugesetzt werden. In Schlämmen, die bei der Enteisung/Entmanganung anfallen, liegen die Eisen- und Mangankonzentrationen in der Regel höher als in den anderen Schlämmen. Der TOC-Gehalt ist bei den Fällungs-/Flockungsschlämmen am höchsten, was daran liegt, dass diese überwiegend bei der Aufbereitung von Oberflächenwasser, das höhere Konzentrationen an organischen Trübstoffen (Algen etc.) enthalten kann, entstehen.

Auch Schwermetallkonzentrationen können stark schwanken. Tabelle 2 zeigt die Spannweite der Schwermetallkonzentrationen verschiedener Wasserwerksschlämme in Deutschland.

Alle Schwermetalle zeigen große Schwankungen in ihren Konzentrationen. Die maximalen Konzentrationen schwanken zwischen 417 mg/kg TR (Cadmium) und 11800 mg/kg TR (Barium). Die maximale Arsenkonzentration ist mit 1185 mg/kg TR sehr hoch.

In Tabelle 3 sind Arsenkonzentrationen in unterschiedlichen in Deutschland anfallenden Wasserwerksrückständen aufgelistet.

Tabelle 2: Wasserwerksschlämme in Deutschland, Schwermetallkonzentrationen in mg/kg TR (aus [3]).

Kontaminant	Minimum (mg/kg TR)	Maximum (mg/kg TR)	Kontaminant nachgewiesen (%)
Zn	<80	8200	79
Pb	<80	1062	16
Cd	<1	417	53
Cr	<40	1022	21
Ni	<40	1019	58
Cu	<40	1222	37
As	5	1185	100
Ba	51	11800	100
Co	<40	803	53

Tabelle 3: Wasserwerksschlämme in Deutschland - Arsenkonzentrationen, Angaben in mg/kg TR.

Schlammart	Min.	Max.	Mittel	Quelle
Fe-/Mn-Schlamm (n=101)	<1	1300	86	[10]
Fe-/Mn-Schlamm (n=14)	20	1185	330	[3]
Fe-F/F-Schlamm (n=25)	<1	11422	1052	[10]
Al-F/F-Schlamm (n=1)	k. A.	k. A.	6	[10]
Al-F/F-Schlamm (n=13)	2	251	59	[11]
Kalkschlamm (n=36)	<1	62	7	[10]
Kalkschlamm (n=13)	<1	26	7	[11]

Auffallend ist die im Gegensatz zu den Enteisungs-/Entmanganungsschlämmen und Fällungs-/Flockungsschlämmen geringe Arsenkonzentration in den Kalkschlämmen, sie liegen im Durchschnitt bei 7 mg/kg TR. Die Ursache liegt darin, dass die anfallenden Kalkschlamm-mengen, bezogen auf die Wassermenge, deutlich höher sind als bei anderen Schlämmen und somit die mitgefällten Spurenstoffe nur in sehr geringen Konzentrationen auftreten (siehe Kapitel II.2.1.1.3). Die höchste Arsenkonzentration wurde in einem Fällungs-/Flockungsschlamm nachgewiesen.

### 2.1.3 Anfallende Mengen und deren Entsorgung

Nach einer Umfrage des DVGW [10] aus dem Jahr 1998/1999 betrug die jährlich anfallende Schlammmenge in Deutschland schätzungsweise 123000 t Trockenmasse pro Jahr, bezogen auf eine aufbereitete Wassermenge von rund 5,4 Mrd. m<sup>3</sup> pro Jahr. Kalkschlämme stellen mit 73000 t TR/a mengenmäßig den größten Teil dar (60%). In diesen Schlämmen sind aber nicht so hohe Schadstoffgehalte wie in den anderen Schlämmen zu erwarten (siehe Kapitel II.2.1.1.3). Probleme in Bezug auf den Schadstoffgehalt bereiten eher Enteisungs-/Entmanganungsschlämme und Fällungs-/Flockungsschlämme. Pro Wasserwerk fallen im Durchschnitt deutlich höhere Mengen an Fällungs-/Flockungsschlämme als Enteisungs-/Entmanganungsschlämme an. Das Verfahren der Fällung/Flockung wird somit eher in großen Wasserwerken angewandt, das Verfahren der Enteisung/Entmanganung wird eher in kleineren Wasserwerken eingesetzt (Tabelle 4).

Vor der Entsorgung werden Wasserwerksschlämme zur Verringerung ihres Volumens vielfach in Absetzbecken sedimentiert und anschließend in Trockenbeeten entwässert, 10% der in Umfrage [10] befragten Wasserversorger haben die Schlämme über maschinelle Einrichtun-

gen – meist Kammerfilterpressen, mit denen durch Zugabe von Flockungshilfsmitteln bis zu 50 Gew.-% TR erreicht werden konnte – entwässert.

Tabelle 4: Wasserwerksschlämme in Deutschland - jährlich anfallende Mengen, Mengen pro Wasserwerk und mittlere Trockenrückstandsgehalte (aus [10]).

Schlammart	Gesamtmenge	Menge pro Wasserwerk	Menge pro Wasserwerk	TR
	t/a TR	Mittelwert t/a TR	Median t/a TR	Mittel Gew.-%
Fe-/Mn-Schlamm	26000	18,8	2,6	22,6
Fe-F/F-Schlamm	15000	530	144	28,9
Al-F/F-Schlamm	9000	262	95	8,0
Kalkschlamm	73000	k. A.	k. A.	41,3
Summe	123000			

Die Entsorgung der Wasserwerksrückstände stellt wegen des z. T. hohen Schadstoffgehalts ein Problem dar. Aus den vom DVGW publizierten Arbeitsblättern zu diesem Thema sind zahlreiche praktische Hinweise zu entnehmen [12-15].

Nach dem Kreislaufwirtschafts-/Abfallgesetz (KrW-/AbfG 1994, in [16]) sollen Abfälle in erster Linie vermieden, in zweiter Linie verwertet und wenn das nicht möglich ist, beseitigt werden. Unter „Verwertung“ versteht man die Zuführung des Abfalls zu einem bestimmten Nutzen, unter „Beseitigung“ wird im Regelfall die geordnete Ablagerung auf einer Deponie verstanden. Die Begriffe „Verwertung“ und „Beseitigung“ werden unter dem Überbegriff „Entsorgung“ zusammengefasst. Der Abfallbesitzer ist zu einer Verwertung des Abfalls verpflichtet, sofern dies wirtschaftlich zumutbar, technisch möglich und im Vergleich zur Beseitigung umweltverträglicher ist.

Bei einer Umfrage aus dem Jahre 1998/1999 [10] gaben 27% der 780 befragten Trinkwasseraufbereitungsanlagen an, dass sie ihre Wasserwerksschlämme der Verwertung zuführen, 73% der Betriebe gaben an, dass sie die Rückstände beseitigen. Tabelle 5 zeigt die unterschiedlichen Verwertungs- und Entsorgungswege.

Tabelle 5: Entsorgung von Wasserwerksrückständen (aus [10]).

	Verwertung	Beseitigung
Vorfluter		7%
Deponie		35%
Kläranlage	5%	31%
Forst-/Landwirtschaft	9%	
Gewerbliche Wirtschaft	7%	
Umweltechnik	6%	
Summe	27%	73%

Zu den unterschiedlichen Verwertungsmöglichkeiten liegen zahlreiche Untersuchungen vor.

Im Prinzip können Wasserwerksschlämme gut in der Zement- und Ziegelindustrie verwendet werden, da ihre stofflichen Eigenschaften ähnlich denen der Ziegeltone und Tonkomponenten des Zementrohstoffs sind. Vor der Zugabe müssen die Schlämme entwässert werden [17, 18].

Wenn Eisen- und Aluminiumschlämme mit Säuren behandelt werden, können z. T. die Flockungsmittel rückgewonnen werden. Auch hierfür müssen die Schlämme zuerst entwässert

werden. Zusätzlich müssen sie thermisch auf mindestens 80% TR getrocknet werden und können dann bei der Aluminiumchloridherstellung nach dem Freiburger Verfahren genutzte Tonerdehydrat ersetzen [19, 20]. Da mit der Entwässerung und der thermischen Behandlung der Wasserwerksschlämme ein erheblicher Kostenaufwand verbunden ist, wurde ein neues Verfahren zur Flockungsmittelherstellung aus Wasserwerksrückständen entwickelt. Dabei wird der nicht vorbehandelte Wasserwerksschlamm mit einer Zugabe von Schwefelsäure auf pH 3,5 angesäuert und das dabei gelöste Aluminium mittels eines Ionenaustauschers konzentriert, das Regenerat des Ionenaustauschers kann als Fällungs-/Flockungsmittel eingesetzt werden [21].

Bei der Aufbringung von Wasserwerksschlämmen auf land- und forstwirtschaftliche Flächen ist auf die Zusammensetzung der Wasserwerksschlämme zu achten. Eisenhaltige Wasserwerksschlämme sind für das Aufbringen auf Grünflächen ungeeignet, für Waldböden bedingt geeignet. Für das Aufbringen auf Ackerflächen können eisenhaltige Schlämme geeignet sein, unter der Voraussetzung, dass die Grenzwerte der Klärschlammverordnung eingehalten werden. Für kalkhaltige Rückstände konnte eine Nutzbarmachung für Waldböden aufgezeigt werden [22].

Ein weiterer Entsorgungsweg ist die Zudosierung der Wasserwerksschlämme in die Kanalisation und Abwasser-/Kläranlagen. Zum Einsatz kommen eisen- und kalkhaltige Wasserwerksschlämme. Eisenhaltige Wasserwerksschlämme bieten wegen ihres Bindevermögens für Phosphor und Sulfid unterschiedliche Nutzungsmöglichkeiten. Sie können an unterschiedlichen Stellen in der Kanalisation und in Abwasseranlagen eingesetzt werden. Bei einem Einleiten in die Kanalisation kann der hohe Eisengehalt in den Wasserwerksschlämmen zur Sulfidbindung eingesetzt werden, wodurch die biogene Schwefelsäurekorrosion und die Geruchsbelästigung im Kanalnetz verringert werden kann [1]. Bei der mechanischen und biologischen Behandlung in Kläranlagen kann der hohe Eisengehalt in den Wasserwerksrückständen zur Phosphatelimination verwendet werden. Auf die Zugabe von eisenhaltigen Fällungsmitteln kann verzichtet werden [1, 23-25]. In einer Untersuchung zeigte sich aber, dass bei einem alleinigen Einsatz von Wasserwerksschlämmen wesentlich größere Eisenmengen benötigt werden, weshalb nur ein Teilersatz von Fällungsmitteln vorgeschlagen wurde [23]. Die effektivste Ausnutzung des Eisengehaltes in den Wasserwerksschlämmen wird beim Einsatz in Kläranlagen zur Sulfidbindung erzielt. Bei der Schlammfäulung wird das Faulgas oft zur Eigenstromerzeugung oder zur Kraft-Wärme-Kopplung benutzt. Große Schwefelwasserstoffgehalte in dem Klärgas stören und werden deshalb außerhalb des Faulturmes behandelt oder Sulfid wird durch eine Zugabe von Eisensalzen im Faulbehälter ausgefällt. Bei einem Einsatz von Wasserwerksschlämmen ist die Zugabe von Fällungsmitteln nicht mehr notwendig [1, 25, 26]. Vorteile bietet auch die Zugabe von kalkhaltigen Schlämmen, da dadurch auf die Zugabe von Entsäuerungsmitteln und auf Zusätze der Denitrifikation bei der Abwasserbehandlung verzichtet werden kann [27]. Bei einer Nichteinleitung von Wasserwerksschlämmen geht somit dem Kläranlagenbetreiber ein Rohstoff verloren, während beim Wasserwerksbetreiber in nennenswertem Umfang Abfall entsteht. Bei einer Einleitung der Wasserwerksschlämme kann in der Kläranlage auf die Zugabe von bestimmten Zusatzmitteln verzichtet werden, es wird der Aufsalzung der Vorflut vorgebeugt [1].

Am Fallbeispiel der Trinkwasseraufbereitungsanlage Flanitz und der Kläranlage in Zwiesel zeigt sich deutlich der Vorteil bei einem Einleiten eines Wasserwerksrückstandes in eine Kläranlage:

Wegen des hohen Eisengehaltes im Wasserwerksrückstand werden im Jahr 100 t Eisenchlorid gespart, die normalerweise für die Phosphatfällung aufgewendet und der Kläranlage zusätzlich zugeleitet werden müssten. Aufgrund der Fällungsreaktionen im mechanischen Reinigungsteil ist eine Entlastung des biologischen Teils zu verzeichnen, wobei weiterhin eine ausreichende Denitrifikationsleistung vorhanden bleibt. Auch ist es nicht mehr nötig, im Aufbereitungsgang Kalkmilch hinzuzufügen, wodurch im Fall Zwiesel auf 30 t Carbonat im Jahr verzichtet werden könnte. Eine Entschwefelung des Klärgases ist aufgrund des hohen Eisengehaltes im Wasserwerksrückstand nicht mehr notwendig. Der gemeinsam angefaulte Schlamm kann auf der betriebseigenen Kammerfilterpresse mit unveränderten Betriebskennwerten und Konditionierungsmittelmengen bis zu einem Trockenrückstandsgehalt von über 40% entwässert werden. Außerdem ist die Ausbringung des entwässerten Klärschlammes in der Landwirtschaft bei unveränderter Akzeptanz gesichert, in einigen Schwermetallparametern ist bei Zugabe von Wasserwerksrückständen eine Konzentrationsverminderung zu verzeichnen, der hohe Kalkgehalt bei den Abnehmern erwünscht. Eine dosierte Zugabe von Wasserwerksrückständen aus der Trinkwasseraufbereitungsanlage Flanitz bedeuten für das Klärwerk Zwiesel also keine Betriebsbeeinträchtigung, sondern die Dosierung von erwünschten Hilfsstoffen [27].

Bei weiteren Untersuchungen stellte sich heraus, dass die für den Betrieb der Kläranlage wichtigen Parameter im Belebungsbecken wie Trockenrückstand, Säurekapazität, Schlammvolumen und Schlammindex nicht nachhaltig beeinträchtigt werden. Auch die Arsen- und AOX-Konzentrationen werden nicht nachteilig verändert [28]. Bei einem Nicht-Einleiten der Wasserwerksschlämme in das Klärwerk Zwiesel muss im Klärwerk eine chemische Phosphatfällung und ein Ausgleich fehlender Alkalinität erfolgen, zusätzlich müssten die Wasserwerksrückstände getrennt entwässert werden, was einen ungleich hohen Mehraufwand bedeuten würde [27]. Insgesamt also scheint eine Entsorgung der Wasserwerksrückstände über die Kläranlage Zwiesel gesamtökologisch günstiger [27, 28].

Für die Einleitung von Wasserwerksschlämmen in Abwasser- bzw. Kläranlagen wurde von der ATV-ad-hoc-Arbeitsgruppe „Rechtliche Abgrenzungsfragen Abwasser – Abfall“ eine Zusammenfassung zu wasserrechtlichen und abfallrechtlichen Voraussetzungen erstellt [29, 30]. Für die bei der Wasseraufbereitung anfallenden wasserhaltigen Rückstände gibt es keine speziellen gesetzlichen Vorgaben. Demnach können Wasserwerksrückstände aus rechtlicher Sicht als Abfall und/oder als Abwasser gelten und unterliegen dementsprechend dem Abfall- und/oder dem Wasserrecht. „Abfall“ i. S. d. §3 Abs. 1 KrW-/AbfG sind bewegliche Sachen, deren sich der Besitzer entledigt, entledigen will oder entledigen muss und die zudem unter die in Anhang 1 zum KrW-/AbfG aufgeführten Gruppen fallen. „Abwasser“ i. S. d. §§7a, 18a, 21a WHG (Wasserhaushaltsgesetz), 2 Abs. 1 S.1 [31] AbwAG (Abwasserabgabengesetz) [32] und etwa §51 Abs. 1 S.1 Landeswassergesetz NW [33] sind das durch häuslichen, gewerblichen, landwirtschaftlichen oder sonstigen Gebrauch in seinen Eigenschaften veränderte und das bei Trockenwetter damit zusammen abfließende Wasser (Schmutzwasser) sowie das von

Niederschlägen aus dem Bereich von bebauten oder befestigten Flächen abfließende und gesammelte Wasser (Niederschlagswasser).

Der abfallrechtliche Entsorgungsweg unterscheidet zwischen „Verwertung“ und „Beseitigung“. Wenn der Wasserwerksrückstand in der Abwasseranlage einer stofflichen „Verwertung“ zugeführt wird (z.B. als Mittel zur H<sub>2</sub>S- oder Phosphorfixierung), gilt grundsätzlich das Abfallrecht. Kriterien für eine Einordnung des Wasserwerksrückstandes zur Verwertung sind die subjektive Erwartungshaltung des Annehmenden und die objektive Eignung des Rückstandes zur Verwertung. Die abfallrechtliche „Beseitigung“ von Wasserwerksschlämmen unterliegt besonderen Regelungen des Kreislauf- und Abfallwirtschaftsrechts. Nach dem Wasserrecht sind bei einem Einleiten von wasserhaltigen Stoffen aus der Wasseraufbereitung in öffentliche Abwasseranlagen die Indirekteinleitungsgenehmigung, die Zustimmung des Betreibers der öffentlichen Kanalisation bzw. Kläranlage und die Erfassung der zusätzlichen Benutzung der öffentlichen Abwasseranlagen durch die Anlageneinleitungsgenehmigung und Direkteinleitungserlaubnis zu beachten.

Eine Methode, geladene Inhaltsstoffe selektiv aus einer flüssigen bzw. festen Matrix zu entfernen, sind elektrokinetische Verfahren. Im Forschungsvorhaben wurde die Anwendbarkeit für die Entfernung von Schwermetallen und AOX aus Wasserwerksrückständen untersucht.

## 2.2 Theoretische Grundlagen zur Elektrokinetik

Die Elektrokinetik wird durch die 3 physikalisch-chemischen Phänomene Elektroosmose, Elektrophorese und die Redox-Prozesse an den Elektroden beschrieben. Schon Anfang des 20. Jahrhunderts gab es erste Beobachtungen zu diesen Prozessen [34-38].

### 2.2.1 Elektroosmose

Der Begriff Elektroosmose beschreibt den Wasserfluss, also die Wanderung der flüssigen Phase im elektrischen Feld. Bei der Elektroosmose bildet sich im elektrischen Feld eine elektrostatische Doppelschicht an der Matrixoberfläche aus. In der Folge wird das Porenwasser zur Kathode bewegt. Der dadurch induzierte hydraulische Gradient  $\Delta p$  wird durch die folgende Gleichung [39] beschrieben:

$$\Delta p = \frac{8 \cdot \zeta \cdot \varepsilon_r \cdot \varepsilon_o \cdot U}{r^2} \quad (12)$$

mit dem Zetapotenzial  $\zeta$ , der Dielektrizitätszahl  $\varepsilon_r$ , der elektrischen Feldkonstante  $\varepsilon_o$ , dem Radius  $r$  der Kapillare und der elektrischen Spannung  $U$ . Es ist offensichtlich, dass der hydraulische Gradient maßgeblich vom Radius der Kapillare und damit von der Verteilung der Porengeometrie des Schlammes abhängen wird.

Bei nicht stark sauren Bedingungen (pH > 3,5) sind Boden- bzw. Schlammteilchen wegen ihrer silikatischen oder oxidischen Struktur in der Regel negativ geladen [40]. Positiv geladene Gegenionen adsorbieren an den negativen Oberflächen, werden aber nicht in das Mineralgitter eingebaut (siehe Abbildung 2). Diese positiv geladenen Teilchen sind im Boden- bzw. Überstandswasser mobil [41]. Wird ein elektrisches Feld angelegt, bewegen sich alle im Boden mobilen geladenen Teilchen. Dabei ist die Anzahl der im Boden mobilen positiven

Partikel – aufgrund der Anlagerung an die negativ geladenen Bodenpartikel - größer als die der negativen Partikel. Da alle im Bodenwasser gelösten Ionen von einer Hydrathülle umgeben sind, ergibt sich daraus ein Nettofluss des Bodenwassers in Richtung Kathode (siehe Abbildung 3). Bei positiver Partikeloberflächenladung dahingegen findet ein elektroosmotischer Fluss in Richtung Anode statt [42]. Der elektroosmotische Fluss kann die Elektrophorese einerseits unterstützen (bei der Wanderung der Ionen und geladenen Partikel in Richtung des elektroosmotischen Flusses), andererseits aber verzögern (bei einer Bewegung der Ionen und Partikel entgegengesetzt zum elektroosmotischen Fluss) [43].

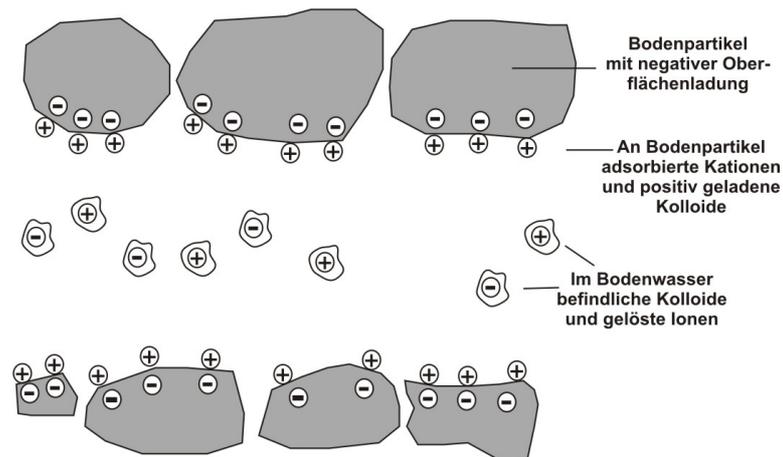


Abbildung 2: Verteilung der Ladung an der Oberfläche von Bodenpartikeln (Schema).

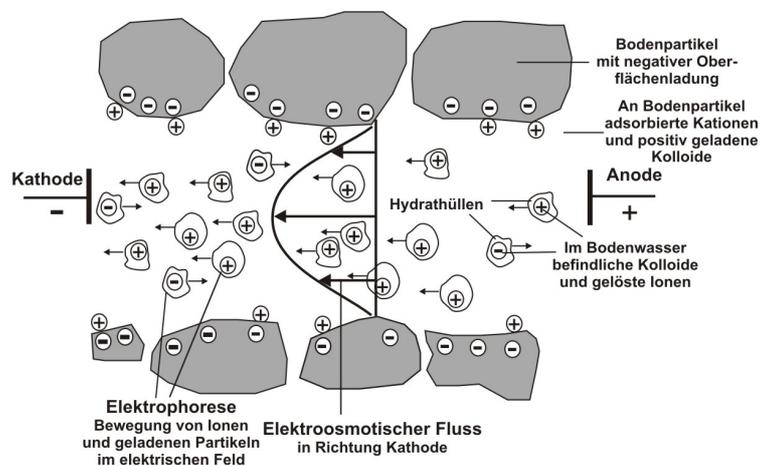


Abbildung 3: Elektrophorese und elektroosmotischer Fluss im Boden (Schema).

## 2.2.2 Elektrophorese

Die Elektrophorese beschreibt die Bewegung von geladenen Inhaltsstoffen (Ionen, Makromoleküle oder Kolloide) im elektrischen Feld zur korrespondierenden Elektrode (siehe Abbildung 3). Die Geschwindigkeit in einer Versuchssäule kann mit folgender Gleichung [39]

$$v = \frac{2 \cdot \varepsilon_r \cdot \varepsilon_o \cdot \zeta \cdot U}{3 \cdot \eta \cdot l} \quad (13)$$

beschrieben werden. Hier steht  $\eta$  für die Viskosität der flüssigen Phase.  $U/l$  beschreibt die elektrische Feldstärke. Der elektrophoretische Transport wird wesentlich von der elektrischen Feldstärke  $U/l$ , der Dielektrizitätszahl  $\varepsilon_r$  und der elektrischen Feldkonstante  $\varepsilon_0$  beeinflusst.

Das Zetapotenzial stellt die Potenzialdifferenz zwischen dem Potenzial an der äußeren Helmholtzfläche und dem Potenzial im Lösungsinneren dar (siehe Abbildung 4). Der Schichtabstand der äußeren Helmholtzfläche von der geladenen Oberfläche entspricht dem halben Durchmesser der solvatisierten Überschussionen. Zwischen der äußeren Helmholtzfläche und dem Potenzial im Lösungsinneren befindet sich eine diffuse Doppelschicht, deren Potenzial nach Gouy-Chapman in Richtung Lösungsinneres abnimmt [44]. Das Zetapotenzial ist stark vom pH-Wert und von der Lösung, in der sich die Partikel befinden, abhängig.

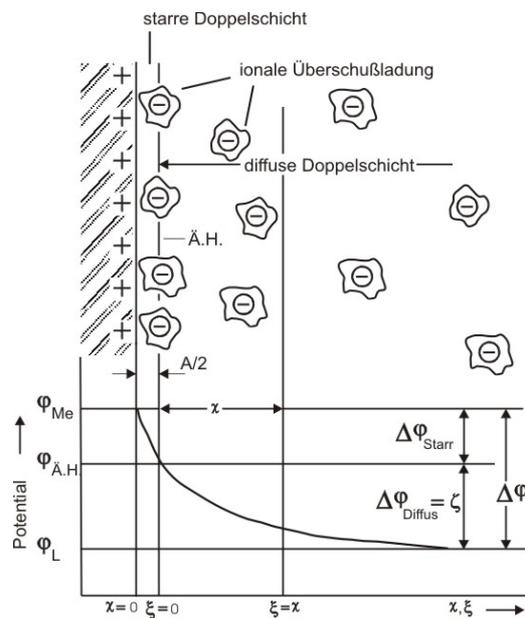


Abbildung 4: Potenzialverlauf durch die elektrolytische Doppelschicht. - Me: Partikeloberfläche, ä. H.: äußere Helmholtzfläche, L: Lösung,  $a/2$ : Radius der solvatisierten Überschussionen,  $x$ : „Dicke der diffusen Doppelschicht“,  $\zeta$ : Zetapotenzial, nach [44].

Bei einer Zugabe von z.B.  $\text{Ni}^{2+}$ -Ionen (als  $\text{NiCl}_2$  oder  $\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$ ) in eine wässrige Lösung adsorbieren diese Ionen an der Oberfläche von SiC-Partikeln und ändern die Polarität dieser Partikel von negativ zu positiv. Bei pH-Werten größer 7 fällt  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  aus, wodurch die Oberflächenladung der SiC-Partikel mit zunehmenden pH-Wert abnimmt. Bei Zugabe von  $\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$  in diese Lösung adsorbiert der dreiwertig negative  $\text{Co}(\text{NO}_2)_6^{3-}$ -Komplex an der Oberfläche des positiven SiC-Partikels und ändert somit die Oberflächenladung des Partikels von negativ zu positiv [45].

Zetapotenzialmessungen an drei unterschiedlichen Tönen (kaolinitreicher Ton, Smektit-kaolinitreicher Ton und Illit-kaolinitreicher Ton) in verschiedenen Elektrolytlösungen ( $\text{KNO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ) zeigten unterschiedliche pH-Abhängigkeiten. Während das Zetapotenzial des Smektit-kaolinitreichen und des Illit-kaolinitreichen Tons bei pH-Werten zwischen 4 und 11 fast konstant war, schwankte es relativ stark bei dem kaolinitreichen Ton.

In der  $\text{KNO}_3$ -Lösung lag es beim kaolinitreichen Ton bei pH 4 bei  $-20$  mV und bei pH 11 bei  $-70$  mV. Insgesamt lag das Zetapotenzial bei allen drei Tonen im negativen Bereich [46].

Abbildung 5 zeigt die Ladungsnullpunkte ( $\text{pH}_{(\text{PZC})}$ ) für verschiedene Suspensionen. Für eine Calcitsuspension, die sich im Gleichgewicht mit Luft befindet, wird der Ladungsnullpunkt bei pH 8,5 angegeben, wohingegen bei einer silikatischen Suspension der Ladungsnullpunkt bei knapp 2 liegt [9].

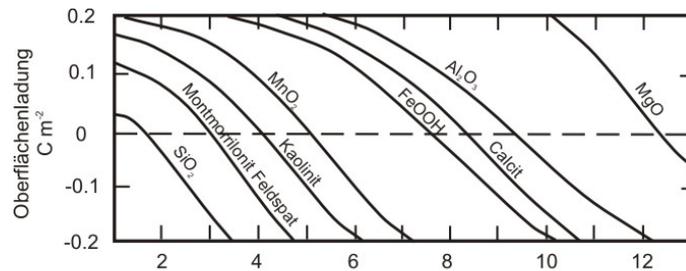
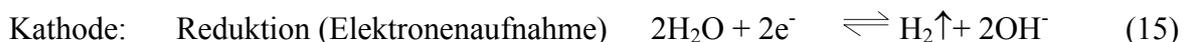


Abbildung 5: Der Einfluss des pH auf die Oberflächenladung ( $\text{Coulomb/m}^2$ ) einiger repräsentativer Kolloide. Die Messungen der Oberflächenladungen hängen von der Lösungszusammensetzung ab. Die Kurve für Calcit gilt für eine Suspension von  $\text{CaCO}_3$  im Gleichgewicht mit Luft [9].

In zahlreichen Veröffentlichungen wird die Elektrophorese als die Wanderung kolloidaler Teilchen beschrieben, wohingegen die Wanderung der Ionen als Elektromigration/Ionenmigration bezeichnet wird [43, 47-50]. In dieser Arbeit wird die Elektrophorese als Wanderung von Ionen und kolloidalen Teilchen bezeichnet.

### 2.2.3 Elektrochemische Prozesse an den Elektroden

An den Oberflächen der Elektroden wird der angelegte elektrische Strom in das wässrige Medium übertragen. An der Anode findet dabei eine Oxidation von Wasser statt, wobei die Elektrode Elektronen aus der Lösung aufnimmt. An der Kathode findet eine Reduktion von Wasser statt, die Kathode gibt dabei Elektronen an die Lösung ab:



Durch die Produktion von  $\text{H}^+$ -Ionen an der Anode nehmen die pH-Werte im Bereich der Anode ab (bis zu pH-Werten unter 2), an der Kathode ist durch die Bildung von  $\text{OH}^-$ -Ionen eine Zunahme des pH-Wertes zu verzeichnen (bis über 10) [51, 52]. Die Ausbildung dieses pH-Gradienten spielt für die Mobilität der Schwermetalle eine große Rolle, da die meisten Schwermetalle bei niedrigen pH-Werten eine hohe Löslichkeit aufweisen, bei hohen pH-Werten dahingegen ausfallen. Die Ausbildung der Säurefront an der Anode unterstützt die Mobilisierung der Schwermetalle und damit den elektrokinetischen Reinigungseffekt, die Ausbildung der Basenfront beeinflusst den Prozess nachteilig [42, 53-57]. Die Ausbreitung der Säurefront in Richtung Kathode ist schneller als die der Basefront in Richtung Anode, da die  $\text{H}^+$ -Ionen eine 1,76 mal größere Ionenmobilität als die  $\text{OH}^-$ -Ionen aufweisen. Bei einem elektroosmotischen Fluss in Richtung Kathode wird die schnellere Ausbreitung der Säurefront in Richtung Kathode unterstützt [51, 54, 58]. Die gezielte Kontrolle und Beeinflussung des

pH-Wertes ist von hoher Wichtigkeit, da der pH-Wert eine große Rolle bei geochemischen Prozessen wie Lösung/Ausfällung, Sorption, Redoxverhalten und Komplexbildung spielt.

## 2.3 Elektrokinetische Reinigung – Stand des Wissens

In jüngerer Zeit erlebten die elektrochemischen Behandlungsmethoden einen Aufschwung im Bereich umweltrelevanter Fragestellungen. Vor allem im Bereich der elektrochemischen Reinigung kontaminierter Böden und Sedimente wurden viele Untersuchungen durchgeführt und publiziert [47, 52, 59-87].

### 2.3.1 Charakterisierung der Stoffe im Hinblick auf ihr Verhalten im elektrischen Feld

#### 2.3.1.1 Anorganische Kontaminanten

##### 2.3.1.1.1 Schwermetalle

Wenn sich Schwermetalle in ionischer Form im Boden befinden, werden sie von den negativ geladenen Bodenpartikeln angezogen. Die Sorptionsmechanismen hängen vom Ladungszustand der Bodenpartikel, der Dissoziationsenergie der Ionen [64], der Konzentration der kationischen Spezies und dem Vorhandensein von organischer Substanz und Carbonaten im Boden ab. Je höher der Gehalt an Carbonaten und organischer Substanz, umso geringer die Effizienz, Schwermetalle aus dem Boden zu entfernen [52, 88-91]. Außerdem spielt der pH-Wert der Porenflüssigkeit eine große Rolle. Bei niedrigen pH-Werten liegen Schwermetalle in gelöster Form vor, bei hohen pH-Werten sind sie an Bodenpartikeln adsorbiert. Es ist daher bei der Entfernung von Schwermetallen notwendig, den pH-Wert des Bodens niedrig zu halten, um die Schwermetalle in gelöster Form zu behalten.

Da Wasserwerksschlämme große Mengen Aluminiumhydroxid, Calciumcarbonat, Gips, Gibbsit, Gips und auch Eisenhydroxid enthalten, wird hier kurz auf die Schwermetalladsorption auf diese Oberflächen eingegangen:

Abbildung 6 zeigt die Adsorption von Schwermetallen an einer Eisen(III)-hydroxidoberfläche in Abhängigkeit des pH-Wertes.

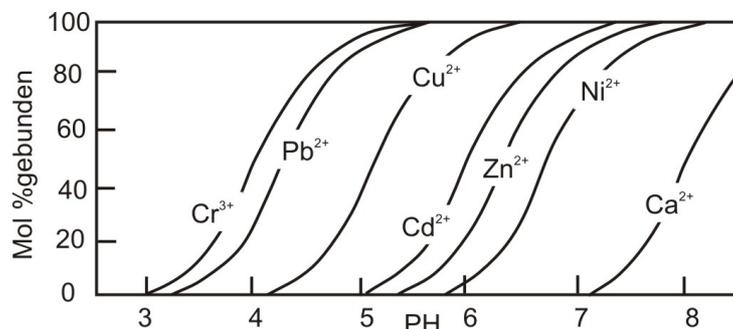


Abbildung 6: Adsorption verschiedener Metallionen an der Eisen(III)-hydroxid-Oberfläche in Abhängigkeit des pH-Wertes [9].

### 2.3.1.1.2 Arsen

Arsen ist ein redoxsensitives Element, das unter natürlichen Redoxbedingungen als As(V), As(III), As(0) und As(-III) vorliegen kann. Anorganisches Arsenat (As(V)) und Arsenit (As(III)) sind die vorherrschenden Spezies in natürlichen Wässern [92], wobei As(III) eine höhere Löslichkeit aufweist als As(V). Die pH-/E<sub>h</sub>-Bedingungen spielen bei der Löslichkeit eine maßgebliche Rolle, ebenso die Oberflächen, an denen das Element adsorbiert.

Auf amorphen Eisenhydroxid nimmt die Arsenitadsorption bei Konzentrationen zwischen 33 und 667 µm/L bei niedrigeren pH-Werten zu, bei Konzentrationen zwischen 0,667 und 13,3 µm/L ist die Adsorption bei niedrigen (ab 3 abwärts) und hohen (ab 9 aufwärts) pH-Werten am niedrigsten [93] (Abbildung 7).

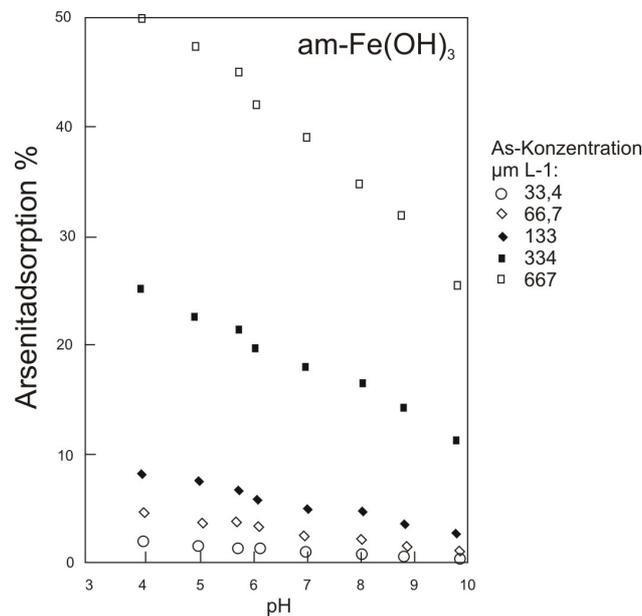


Abbildung 7: Arsenitadsorption auf am-Fe(OH)<sub>3</sub> bei unterschiedlichen Arsenkonzentrationen [93].

Auf calcitischen Oberflächen ist die Arsenatadsorption bei pH-Werten um 11 am höchsten, mit zunehmenden bzw. abnehmendem pH-Wert nimmt die Löslichkeit zu (siehe Abbildung 8) [94].

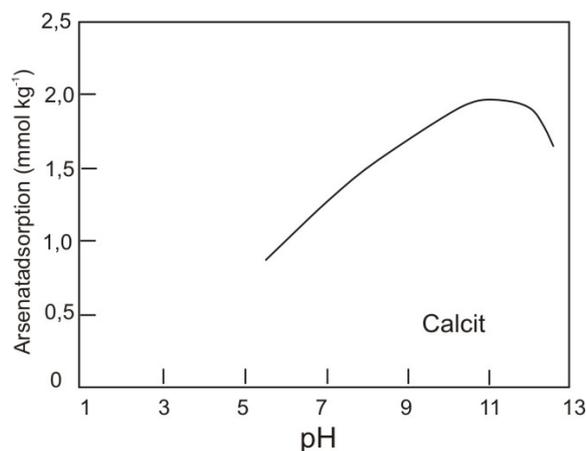


Abbildung 8: Arsenatadsorption auf einer calcitischen Oberfläche [94].

Bei Abbildung 9 zeigt sich deutlich die im Vergleich zu As(III) höhere Adsorption des As(V). As(V) ist zwischen pH-Werten von 4 und 11 zwischen 95-100% an einer amorphen Aluminiumhydroxidoberfläche adsorbiert, während As(III) bei denselben pH-Werten auf der gleichen Oberfläche zwischen 30 und 90% adsorbiert ist. Die höchste Löslichkeit besitzt das As (III) bei niedrigen pH-Werten (pH 4: 70% des As(III) sind in Lösung) und hohen pH-Werten (pH 11: ca. 70% des As(III) sind in Lösung) [95].

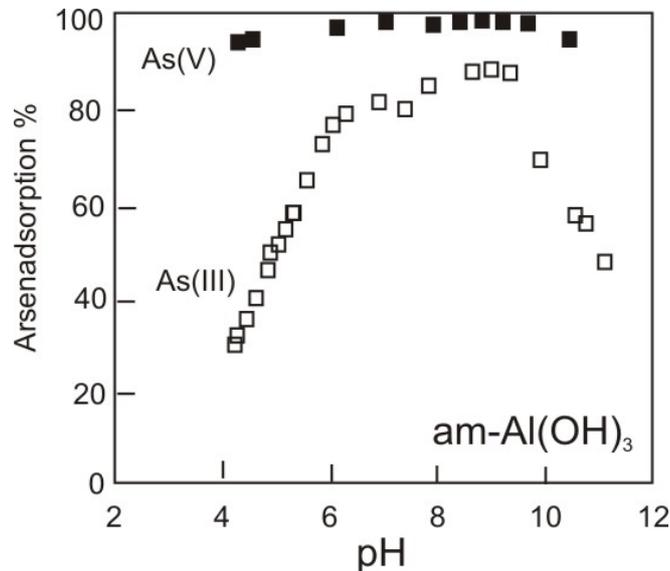


Abbildung 9: Arsenat-/Arsenitadsorption auf am-Al(OH)<sub>3</sub> [95].

**Zusammenfassend kann man sagen, dass eine elektrokinetische Reinigung bei niedrigen pH-Werten (zwischen 4 und 6) und hohen pH-Werten (ab ca. 11) möglich erscheint.**

Bei der Arsenlöslichkeit spielt nicht nur der pH-Wert, sondern auch das Redoxpotenzial eine Rolle. Bei Untersuchungen an einem Wasserwerksrückstand aus einer kalifornischen Trinkwasseraufbereitungsanlage zeigte sich, dass die Konzentration des gelösten Arsens in Abhängigkeit des Redoxpotenzials zwischen 5 und 700 µg/L Wasserwerksschlamm schwankte. Der pH-Wert lag dabei zwischen 6,98 und 7,76. Dabei wurden 3 „Redoxzonen“ unterschieden: eine „Adsorptionszone“ bei pE-Werten > 0, welche durch eine starke Adsorption des As(V) an Eisenoxyhydroxiden gekennzeichnet ist, eine „Mobilisationszone“ bei pE-Werten zwischen 0 und -4, in der die Löslichkeit des Arsens aufgrund der Reduktion von Eisen und As(V) zu As(III) zunimmt, und schließlich eine „Reduzierende Bindungszone“ bei pE-Werten < -4, in der Arsen wegen der Bildung von Pyrit und anderen reduzierenden festen Phasen immobil ist. Die Arsenkonzentrationen in dem untersuchten Wasserwerksrückstand schwankte je nach Charge zwischen 640 und 1549 mg/kg TR [96]. Abbildung 10 zeigt die jeweils gemessenen Konzentrationen an gelöstem Arsen unter unterschiedlichen Redoxbedingungen.

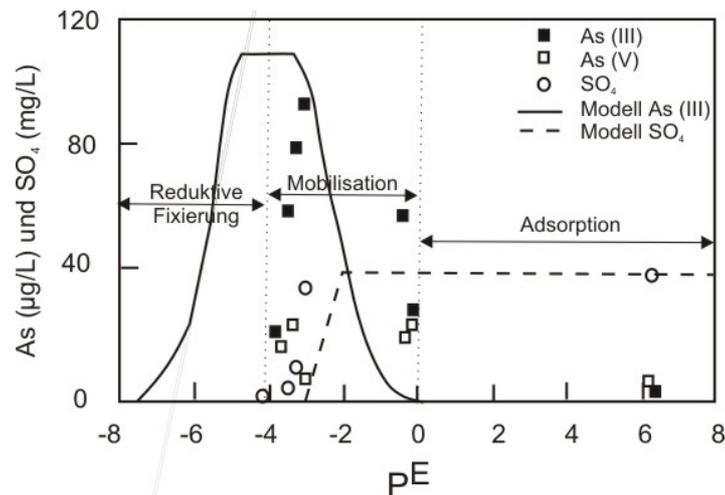


Abbildung 10: Arsenlöslichkeit in einem kalifornischen Wasserwerksrückstand bei unterschiedlichen Redoxbedingungen [96].

### 2.3.1.2 Organische Kontaminanten

Organische Kontaminanten werden in den meisten Fällen mit Hilfe des elektroosmotischen Flusses entfernt, da organische Verbindungen meist ungeladen sind und somit nicht in Form elektrophoretischer Kräfte mobilisiert werden können [97]. Die mit Hilfe des elektroosmotischen Flusses in den Bereich der Anode transportierten Schadstoffe können wegen der dort herrschenden oxidierenden Bedingungen z. T. oxidiert werden.

## 2.3.2 Unterschiedliche Reinigungstechniken (auf elektrisch induzierter Migration beruhend)

### 2.3.2.1 Elektrokinetische Reinigung

Grundsätzlich werden für die meisten Versuchsaufbauten Filterplatten benutzt, die das zu reinigende Material von den Elektroden abtrennen. In dem Bereich zwischen Filter und Elektrode werden Elektrolytlösungen (Anolyt, Katholyt) eingebracht, über die die pH- oder pE-Werte der Sedimentprobe gesteuert werden können.

Von Vorteil ist oft eine pH-Wert-Steuerung im Katholyten. Da im Katholyten OH<sup>-</sup>-Ionen gebildet werden, kommt es zu einem Anstieg des pH-Wertes, eine basische Front kann sich von der Kathode in Richtung Anode ausbreiten. Durch den Anstieg des pH-Werts in der Probe fallen Schwermetalle aus und die Reinigung kommt zum Erliegen [54]. Die Ausbildung dieser basischen Front kann durch eine regelmäßige Zugabe von Säure in den Katholyten verhindert werden. Andererseits lösen sich aber bei einer zu starken Ansäuerung des Bodens oder des Schlammes Bodenminerale oder Schlammminerale auf, die Ionenstärke und die elektrische Leitfähigkeit nehmen zu. Das kann den Transport von Kontaminanten verhindern [52]. Eine zu starke Ansäuerung des Katholyten muss daher verhindert werden.

Auch im Anolyten muss teilweise der pH-Wert beeinflusst werden. Wenn die H<sup>+</sup>-Ionenbildung an der Anode nicht kontrolliert wird, wird ein großer Teil der Energie für die Produktion von H<sup>+</sup>-Ionen und die Wanderung dieser Ionen in den Versuchskörper verwendet, der dann für den Transport von geladenen Kontaminanten fehlt. Außerdem werden auch hier durch

eine zu starke Ansäuerung Boden- oder Schlammminerale aufgelöst, die Ionenstärke und die elektrische Leitfähigkeit nehmen zu, was zu einem Erliegen der Reinigung führen kann. Es ist daher z. T. auch notwendig, den pH-Wert des Anolyten zu neutralisieren, um den Säureeintrag im Bereich der Anode in den Boden zu verhindern.

Eine wichtige Rolle spielt auch die Menge der Elektrolytlösung. Je kleiner das Volumen der Elektrolytlösung ist, umso schneller verändert sich der pH-Wert und umso größer ist der Durchgang an  $H^+$ - und  $OH^-$ -Ionen durch Filter oder Membranen [98-100]. Aus diesem Grund werden in den meisten Versuchen mit Hilfe eines Pumpsystems die Elektrolytlösungen über Vorratsbehälter umgepumpt, wobei diese Vorratsbehälter in der Regel das 10-fache Volumen des Elektrolyten in der Versuchszelle fassen.

In der folgenden Abbildung (Abbildung 11) ist ein Schema eines Versuchsaufbaus im Labormaßstab für eine elektrokinetische Reinigung dargestellt.

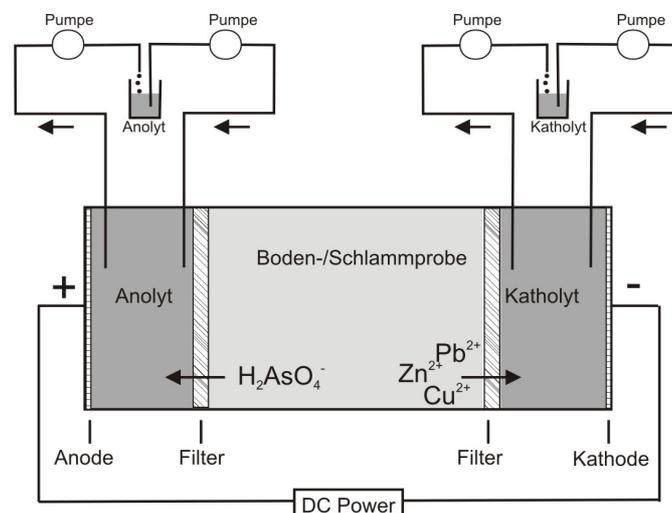


Abbildung 11: Elektrokinetische Reinigung, Schema eines Versuchsaufbaus im Labormaßstab.

### 2.3.2.2 Elektrodialytische Reinigung

Eine andere Möglichkeit, die Bewegung der  $OH^-$ - und  $H^+$ -Ionen zu kontrollieren und den Schwermetalltransport in Richtung Kathode zu unterstützen, ist die Verwendung ionenselektiver Membranen (Kationenaustauschmembranen bzw. Anionenaustauschmembranen). Diese Reinigungstechnik wird auch als elektrodialytische Reinigung bezeichnet [57, 101, 102].

Kationenaustauschmembranen, die chemisch resistent gegen starke Oxidationsmittel und Basen sind, trennen den Katholyten von der Bodenprobe und sind fast undurchlässig für Anionen (z.B. die an der Kathode produzierten  $OH^-$ -Ionen), Kationen dahingegen können diese Membran durchqueren. Die Basenfront kann somit nicht die Membran passieren und nicht in den Boden eindringen, was zu einem Ausfällen der Schwermetalle führen würde. Positiv geladene Ionen wie Schwermetalle dahingegen können aus der Boden-/Schlammprobe durch die Membran in den Katholyten wandern und dort aufkonzentriert werden. Bei einer sehr hohen  $OH^-$ -Ionenkonzentration im Katholyten besteht auch bei einer Kationenaustauschmembran die Gefahr, dass sie durchlässig für Anionen wird [98-100]. Oft wird daher auch in den Katholyten Säure zugegeben, um eine hohe  $OH^-$ -Ionenkonzentration zu verhindern. Bei einer Zugabe von Salpetersäure ( $HNO_3$ ) wird zusätzlich ein Eindringen des Nitrats ( $NO_3^-$ )

verhindert. Das kann von Vorteil sein, da dadurch eine Oxidation im Bodenkörper, die durch das Nitrat verursacht wird, nicht stattfinden kann [102].

Teilweise werden zusätzlich im Bereich der Anode zwischen der Elektrolytlösung und dem Bodenkörper Anionenaustauschmembranen eingesetzt, die ein Eindringen von Kationen (wie z.B.  $H^+$ -Ionen) in den Boden verhindern. Dadurch wird der pH-Wert der Bodenprobe nicht beeinflusst. Anionische Kontaminanten wie gelöstes Arsen hingegen können aus der Bodenprobe in den Anolyten eindringen und dort angereichert werden [57, 101].

Der Nachteil ionenselektiver Membranen besteht darin, dass an diesen Membranen Schwermetalle ausfallen und der elektrische Widerstand der Membran deutlich zunimmt, was zu einem höheren Stromverbrauch führt. Nur wenn die Membranen fortlaufend gespült und gereinigt werden, scheint diese Methode sinnvoll [103].

Abbildung 12 zeigt einen schematischen Versuchsaufbau im Labormaßstab für die elektrodialytische Reinigung.

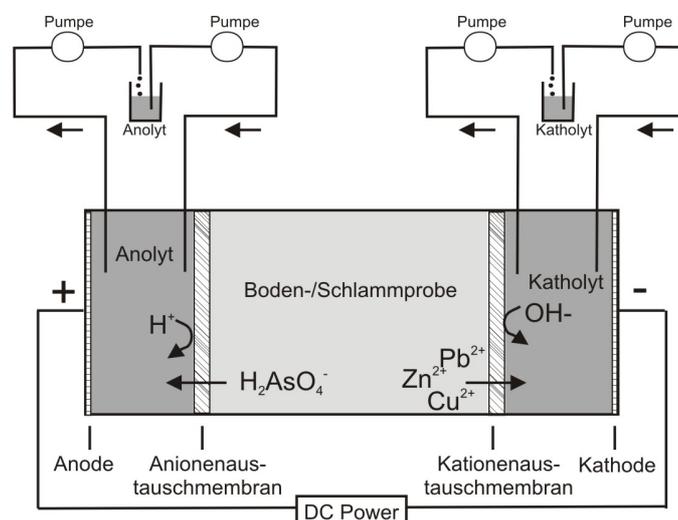


Abbildung 12: Elektrodialytische Reinigung, Schema eines Versuchsaufbaus im Labormaßstab.

### 2.3.2.3 Lasagnaprozess

Der Lasagna<sup>TM</sup>-Prozess bedient sich der Kopplung von elektrokinetischen Methoden und einer In-Situ-Behandlung von Kontaminanten. Das Grundkonzept besteht darin, dass mit Hilfe elektrokinetischer Methoden Kontaminanten von Böden oder Schlämmen in „Behandlungszonen“ transportiert werden, wo sie vom Porenwasser durch Sorption, Immobilisation und Abbau entfernt werden. Die durchlässigen „Behandlungszonen“, in die entsprechende Materialien (Sorbenten, Mikroben, Oxidantien, Puffer usw.) eingeführt werden, die zu Sorption, Immobilisation und Abbau führen, sind im Bodenbereich zwischen den Elektroden angeordnet.

Abbildung 13 zeigt einen schematischen Versuchsaufbau im Labormaßstab für eine Lasagna<sup>TM</sup>-Zelle.

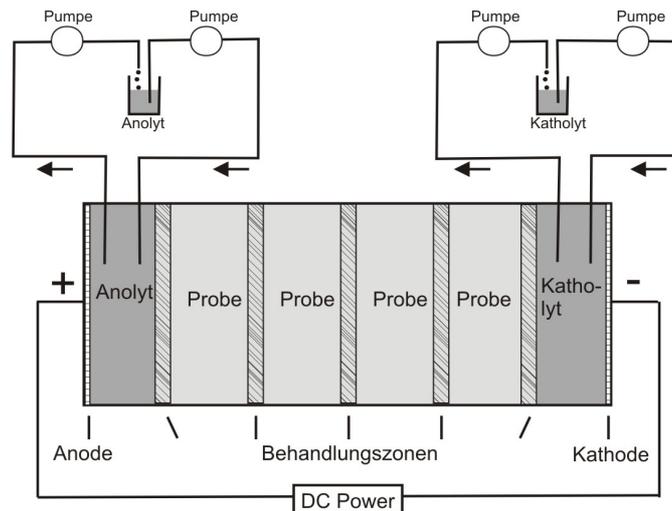


Abbildung 13: Lasagna™-Zelle, Schema eines Versuchsaufbaus im Labormaßstab.

#### 2.3.2.4 Kombination mit Chelat- oder Komplexbildnern

In Böden mit hoher Pufferkapazität und einem elektroosmotischen Fluss in Richtung Anode kann sich keine Säurefront ausbilden, Schwermetalle können nicht gelöst werden und die elektrokinetische Reinigung kommt zum Erliegen [104]. Bei Versuchen mit carbonathaltigen Tilliten mit hoher Pufferkapazität z.B. konnte eine deutliche Ausbildung einer Säurefront nicht beobachtet werden [105]. Eine Ansäuerung von Böden mit hoher Pufferkapazität und einem hohem Carbonatgehalt ist nicht empfehlenswert, da sich die Bodeneigenschaften verändern, es kommt z.B. zu einer Auflösung der Carbonate im Boden [106]. Bei Böden mit geringer Pufferkapazität hingegen verursacht eine Säurefront eine unkontrollierte Auflösung von Bodenmineralen (wobei z.B. Calcium, Aluminium und Silizium frei werden). In beiden Fällen kann eine Verwendung von Chelat- oder Komplexbildnern von Vorteil sein. Sie können die Kontaminanten ohne eine Ansäuerung des Bodens lösen [43]. Chelat- oder Komplexbildner wie Zitronensäure oder Ethylendiamintetrasäure (EDTA) sind bei einer Entfernung von Schwermetallen aus feinkörnigen Böden geeignet. Die Zusatzstoffe bilden dabei lösliche, geladene Komplexe mit den Schwermetallionen, die im elektrischen Feld in Richtung Elektroden wandern.

### 2.3.3 Elektrokinetische Versuche mit unterschiedlichen Materialien und Kontaminanten

#### 2.3.3.1 Anorganische Kontaminanten

##### 2.3.3.1.1 Schwermetalle

Zahlreiche Untersuchungen zeigen, dass die elektrokinetische Reinigungstechnik erfolgreich bei tonigen bis feinsandigen Böden angewendet werden kann. Dabei hängen die Transportraten der Kontaminanten und die Effektivität des Prozesses stark vom Bodentyp, von der mineralogischen Zusammensetzung, vom pH-Wert und pH-Gradienten, von der Art und der Konzentration des Kontaminanten, von den Bedingungen in der Porenflüssigkeit und von der angewandten Stromstärke ab [43, 50].

Im Folgenden sollen einige Experimente dargestellt werden, in denen versucht wurde, Schwermetalle aus unterschiedlichen Materialien mit verschiedenen Methoden zu entfernen. Dabei wird in den unterschiedlichen Abschnitten speziell auf die elektrokinetische Reinigung, die elektrodialytische Reinigung, den Einsatz von Komplexbildnern und auf Schlämme eingegangen. Am Ende der jeweiligen Abschnitte sind die Versuche tabellarisch dargestellt. In der Spalte „Probenmaterial“ ist, falls das Probenmaterial synthetisch hergestellt wurde, dies als „synthetisch“ gekennzeichnet, wenn es sich um eine Realprobe handelt, wurde nichts weiter angegeben. In der Spalte „Kontaminant“ sind der Kontaminant und seine Konzentration in der Probe angegeben. Z. T. beziehen sich die Konzentrationsangaben nicht immer auf den Trockenrückstand (TR), sondern auf das feuchte Probenmaterial. Das ist in der Tabelle unterschiedlich angegeben (TR bzw. Material). In der Spalte „Volumen“ ist das Volumen bzw. die Masse des untersuchten Materials aufgetragen. In der Spalte „Dauer/ Energie“ sind die Versuchsdauer und der Energieverbrauch in kWh/m<sup>3</sup> bzw. kWh/t aufgetragen. Z. T. kann der Energieverbrauch nicht angegeben werden, da in den genannten Veröffentlichungen die Informationen zur Berechnung dieses Parameters fehlen (Bezeichnung in der Tabelle: k. A.). Es werden nicht alle im Text genannten Veröffentlichungen in der Tabelle erläutert, da in einigen Veröffentlichungen Informationen für eine sinnvolle Darstellung fehlen.

### **Elektrokinetische Reinigung**

Dieser Abschnitt referiert Versuche, bei denen mit einer elektrokinetischen Reinigungstechnik versucht wurde, Schwermetalle aus unterschiedlichen Materialien zu entfernen.

In glazialen Tilliten wurde aufgrund des Vorhandenseins von Eisenoxiden der Transport von Cr(VI) stark zurückgehalten. Ein hoher Carbonatgehalt verhindert eine Ausbreitung der Säurefront von der Anode zur Kathode. [105]. Bei Versuchen zur Entfernung von Cadmium, Cobalt und Nickel war die Reinigungseffizienz in Kaoliniten am höchsten, gefolgt von Sanden, die zu 10% mit Na-Montmorillonit versetzt waren. Bei Na-Montmorilloniten war der Reinigungserfolg am niedrigsten. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass Böden mit hohem Wassergehalt, hohem Sättigungsgrad und niedriger Ionenstärke die besten Bedingungen für einen Transport von Kontaminanten bei der elektrokinetischen Reinigung stellen [107]. Eine zinkverseuchte Altlast im Bereich einer Galvanikfabrik in Holland konnte wegen der hohen Pufferkapazität des Bodens nicht elektrokinetisch saniert werden [108].

Bei Versuchen, bei denen in einer Zelle zwischen einer aus Sand bestehenden Bodenprobe und der Kathode eine leitfähige saure Lösung eingebracht wurde, konnten Reinigungserfolge bis über 90 % für Blei, Cadmium und Chrom und bis über 96 % für Kupfer und Zink erreicht werden. Dabei fallen die Schwermetalle nicht im zu behandelnden Boden aus, sondern wandern aus dem Boden über einen Filter in die leitfähige Lösung im Kathodenraum, erst dort kommt es zur Fällung [98, 109]. Bei einer Untersuchung von bleikontaminierten marinen Tonen aus Korea stellte sich heraus, dass sich die Effektivität der Schwermetallentfernung mit Zunahme der Versuchsdauer, des elektrischen Feldes und der ursprünglichen Bleikonzentration erhöht. Durch Zugabe von Komplexbildnern und Säuren konnte zusätzlich die Effektivität der Reinigung erhöht werden [110]. Bei Versuchen an kaolinitreichen und carbonatreichen Illitböden konnten in kaolinitreichen Böden 60 % des Bleis zur Kathode transportiert werden, wobei im carbonatreichen Illitboden der Reinigungserfolg gering war. Durch die Anwendung

einer neuen Reinigungstechnik, bei der vor der Kathode eine perforierte Plexiglasplatte eingebaut wurde, um dort eine säurehaltige Flüssigkeit einzupumpen, konnten im carbonatreichen Illitboden 80% des Bleis entfernt werden [100].

Die Entfernung von Blei aus Böden konnte durch eine Neutralisation des Katholyten durch Säurezugabe verbessert werden [103]. Auch bei Untersuchungen an einem feinsandigen Lehm stellte sich heraus, dass für die elektrokinetische Reinigung die Zusammensetzung der Elektrolytlösungen eine große Rolle spielt. Bei der Verwendung von einer  $\text{NaNO}_3$ -Lösung in beiden Elektrolyträumen konnte 76% des Bleis entfernt werden, bei der Verwendung von Salzsäure für den Anolyten und Essigsäure für den Katholyten konnten 97% des Bleis entfernt werden [111].

Durch ein Abspülen der an der Kathode produzierten  $\text{OH}^-$ -Ionen konnte 95% des Zinks aus einem kaolinitischen Boden entfernt werden [112]. Bei Versuchen mit kaolinitischen Böden stellte sich heraus, dass sich bei Zunahme der Temperatur gleichzeitig die Ionenmigrationsgeschwindigkeit erhöhte [113].

In kaolinitischen Proben, die mit Blei in Konzentrationen bis zu 1500 mg/kg TR angereichert wurden, konnten bei einem Energieverbrauch von 29-60  $\text{kWh/m}^3$  75-95% entfernt werden [53]. Bei kaolinitischen Proben konnten 90-95% des Cadmiums bei einer Anfangskonzentration von 99-114 mg/kg TR saniert werden [88]. Auch eine Mischung von unterschiedlichen Schwermetallen kann gleichzeitig aus Böden entfernt werden [114]. Von tonigen Feinsanden konnten gleichzeitig Chrom, Nickel, Blei, Quecksilber, Kupfer, Zink in Mengen zwischen 50 und 91% entfernt werden. Cadmium, Kupfer, Blei, Nickel, Zink, Chrom, Quecksilber und Arsen in Konzentrationen zwischen 10-173 mg/kg TR konnten aus Flusssedimenten mit Hilfe elektrokinetischer Methoden erfolgreich saniert werden. Der Energieverbrauch schwankte bei diesen Versuchen zwischen 60 und 220  $\text{kWh/m}^3$ . Aus diesen Versuchen kann man schließen, dass der Kontaminant an sich bei dieser Reinigungstechnik keine Probleme stellt, außer er liegt in immobilisierter Form vor, d.h. adsorbiert an der Oberfläche von Bodenpartikeln oder ausgefallen in den Bodenporen [108]. Untersuchungen zeigen, dass die Reinigungseffizienz mit der Schwermetallkonzentration zunimmt [107].

Eine gute Möglichkeit, die Bindungsfestigkeit von Schwermetallen zu bestimmen, ist die Durchführung einer sequentiellen Extraktion (Erklärung Kapitel III.2.1.3). Bei den im Folgenden beschriebenen elektrokinetischen Versuchen wurden die untersuchten Materialien einer sequentiellen Extraktion unterzogen. So konnte an mit Cr(III) ( $c=1000$  mg/kg TR), Cr(VI) ( $c=1000$  mg/kg TR), Ni(II) ( $c=500$  mg/kg TR) und Cd(II) ( $c=250$  mg/kg TR) versetzten Kaoliniten und Tilliten gezeigt werden, dass aufgrund der vor allem in fester Bindungsform vorliegenden Schwermetalle die Reinigungsleistung relativ gering war [115]. Bei Tailingmaterial stellte sich nach der Durchführung einer sequentiellen Extraktion heraus, dass über 80% der Schwermetalle als fest gebundene Fraktion vorlagen, also gebunden an Fe/Mn-Oxide, Huminstoffe, Sulfide und an die Residualfraktion. Nach dem Versuch stellte sich zwar heraus, dass die austauschbare Fraktion bis zu 95% und die Carbonatfraktion bis zu 68% entfernt werden konnten. Für die an die Fe/Mn-Oxide, Huminstoffe, Sulfide und an die Residualfraktion gebundenen Schwermetalle lag die Reinigungsleistung nur zwischen 0,3 und 32%. Da aber massenmäßig über 80% der Schwermetalle als fest gebundene Fraktion vorlag, konnten insgesamt nur zwischen 13 und 21% der Schwermetalle aus dem Tailingmaterial

entfernt werden [116]. Weitere elektrokinetische Untersuchungen an 3 unterschiedlichen Tailingmaterialien aus Korea bestätigten die oben genannten Ergebnisse. Zusätzlich konnte festgestellt werden, dass die Reinigungsleistung nicht nur von der Verteilung der Schwermetalle in unterschiedliche Fraktionen abhängig war, sondern auch von den Bodeneigenschaften und vom elektroosmotischen Fluss. Die elektrokinetische Reinigungsleistung war in Tailingmaterialien mit hoher Pufferkapazität geringer, was in der unzureichenden Desorption und Lösung der Schwermetalle durch die OH<sup>-</sup>-Ionen bei hoher Pufferkapazität begründet war. Bei einem entgegengesetzten Verlauf von elektrophoretischen und elektroosmotischen Fluss konnte eine Verringerung der Reinigungsleistung festgestellt werden [117]. Tabelle 6 fasst die oben beschriebenen Versuche zusammen.

Tabelle 6: Entfernung von Schwermetallen aus unterschiedlichen Materialien, elektrokinetische Reinigung, Auswahl.

Probenmaterial	Kontaminant	Sanierungstechnik	Zusatzmittel	Elektrokin. Prozess	Volumen	Dauer Energie	Sanierungserfolg	Quelle
Tillit	Cr(VI) 440 mg/kg TR	Elektrokin. Filterplatten		Elektrophorese	576 cm <sup>3</sup>	4 Tage k. A.	ca. 90%	[105]
Kaolinit synthetisch	Cr(VI) 420 mg/kg TR	Elektrokin. Filterplatten		Elektrophorese	576 cm <sup>3</sup>	4 Tage k. A.	ca. 40%	[105]
Na-Montmorillonit synthetisch	Cr(VI) 200 mg/kg TR	Elektrokin. Filterplatten		Elektrophorese	576 cm <sup>3</sup>	4 Tage k. A.	ca. 15%	[105]
Boden	Pb 300 - 5000 mg/kg TR	Großversuch		Elektrophorese Elektroosmose	Großversuch	65 kWh/m <sup>3</sup>	bis zu 70%	[108]
Boden	Cu 500-1000 mg/kg TR	Großversuch		Elektrophorese Elektroosmose	Großversuch	65 kWh/m <sup>3</sup>	bis zu 80%	[108]
Ton	Zn ca. 7010 mg/kg TR	Großversuch		Elektrophorese Elektroosmose	Großversuch	160 kWh/t	keiner	[108]
Sand synthetisch	Cu 300 mg/kg Material	Elektrokin. Filterplatten	HNO <sub>3</sub> KNO <sub>3</sub>	Elektrophorese Elektroosmose	288 cm <sup>3</sup>	3 Tage 26,25 kWh/m <sup>3</sup>	98%	[109]
Sand synthetisch	Zn 300 mg/kg Material	Elektrokin. Filterplatten	HNO <sub>3</sub> KNO <sub>3</sub>	Elektrophorese Elektroosmose	288 cm <sup>3</sup>	4,5 Tage 50,63 kWh/m <sup>3</sup>	96%	[109]
Sand synthetisch	Pb 948 mg/kg Material	Elektrokin. Filterplatten	KNO <sub>3</sub>	Elektrophorese Elektroosmose	288 cm <sup>3</sup>	4,96 Tage 37,19 kWh/m <sup>3</sup>	91%	[98]
Sand synthetisch	Cd 674 mg/kg Material	Elektrokin. Filterplatten	KNO <sub>3</sub>	Elektrophorese Elektroosmose	288 cm <sup>3</sup>	4,95 Tage 37,12 kWh/m <sup>3</sup>	97,8%	[98]
Sand synthetisch	Cr 108 mg/kg Material	Elektrokin. Filterplatten	KNO <sub>3</sub>	Elektrophorese Elektroosmose	288 cm <sup>3</sup>	4,21 Tage 31,53 kWh/m <sup>3</sup>	90%	[98]
Kaolinit synthetisch	Pb 1000 mg/kg TR	Elektrokin. Filterplatten	NaOAc	Elektrophorese Elektroosmose	340 cm <sup>3</sup>	31 Tage k. A.	70%	[100]
Carbonatreicher Illit synthetisch	Pb 5000 mg/kg TR	Elektrokin. Filterplatten	NaOAc	Elektrophorese Elektroosmose	340 cm <sup>3</sup>	98 Tage k. A.	80%	[100]
Tailing	Cd 179 mg/kg TR Cu, 207 mg/kg TR Pb 5175	Elektrokin. Filterplatten	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Elektrophorese keine Osmose	1215 cm <sup>3</sup>	5 Tage k. A.	Cd: 13,4% Cu: 14,8% Pb: 15,6% Zn: 17%	[116]

	mg/kg TR							
	Zn 7600							
	mg/kg TR							
Tailing aus Goobong 21 % CaO	Cd 182,2 mg/kg TR Cu 211,2 mg/kg TR Pb 5073,6 mg/kg TR Zn 7913,6 mg/kg TR	Elektrokin. Filterplatten	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Elektrophorese	1215 cm <sup>3</sup>	5 Tage 198 kWh/m <sup>3</sup>	Cd: 13,4% Cu: 20,6% Pb: 15,6% Zn: 17,0%	[117]
Tailing aus Duckum 5,9 % CaO	Cd 13,4 mg/kg TR Cu 307,8 mg/kg TR Pb 7302,6 mg/kg TR Zn 1936,5 mg/kg TR	Elektrokin. Filterplatten	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Elektrophorese	2800 cm <sup>3</sup>	5 Tage 64 kWh/m <sup>3</sup>	Cd: 18,3% Cu: 9,2% Pb: 5,3% Zn: 23,1%	[117]
Tailing aus Duckpyeong 9,1 % CaO	Cd 13,0 mg/kg TR Cu 54,8 mg/kg TR Pb 45,6 mg/kg TR Zn 131,6 mg/kg TR	Elektrokin. Filterplatten	Essig- säure	Elektrophorese	2800 cm <sup>3</sup>	4 Tage 411 kWh/m <sup>3</sup>	Cd: 3,5% Cu: 7,5% Pb: 16,2% Zn: 8,0%	[117]

### Elektrodialytische Reinigung

Elektrokinetische Versuche mit dem Einsatz von Kationen- und Anionenaustauschmembranen zur Entfernung von Kupfer, Chrom, Quecksilber, Blei und Zink aus Böden wurden durchgeführt. Dabei wurden 3 unterschiedliche Böden von Industriestandorten behandelt. Auffallend war, dass aus den nicht kalkhaltigen Böden Schwermetalle entfernt werden konnten (Kupfer: 86%, Chrom: 70%, Quecksilber: 23%), wohingegen in dem kalkhaltigen Boden (Kalkgehalt: 3-5%) nur eine Bewegung der Schwermetalle in Richtung Kathode beobachtet werden konnte, diese aber noch in der kathodennahen Bodenprobe ausfielen [91]. Aus einem kupferbelasteten Boden (Kupfer: 1360 mg/kg TR) eines ehemaligen Standortes für Holzbearbeitung konnten 97% des Kontaminanten entfernt werden [57, 118]. Bei Versuchen mit sandigen Böden wurden mit Hilfe der elektrodialytischen Reinigung Reinigungsraten von über 90% für Kupfer erreicht. Der synthetisch hergestellte, mit Kupfernitratlösung versetzte Sand wurde in einer Zelle behandelt, in der an der Kathodenseite eine kationenselektive Membran eingebaut wurde, um eine Ausbreitung einer Basenfront von der Kathodenseite zu verhindern [99].

Bei Versuchen an Böden einer Altlast einer Holzimprägnationsfabrik stellte sich heraus, dass die Höhe der Stromstärke bei elektrodialytischen Versuchen eine große Rolle spielt. Bei einem Versuch, bei dem über 7 Tage eine konstante Stromstärke von 15 mA angelegt wurde (die Spannung betrug ca. 10 V), konnten 85% des Kupfer entfernt werden. Die Kupferkonzentration betrug bei Versuchsbeginn 910 mg/kg TR. Bei demselben Versuchsaufbau stieg die Spannung bei dem Anlegen einer konstanten Stromstärke von 35 mA innerhalb von 7 Tagen von 20 auf 100 V. Es konnte kein Kupfer aus dem Boden entfernt werden.

Die Ursache für den nicht erfolgten Sanierungserfolg lag darin, dass während des Versuchs in der Bodenprobe an der Kationenaustauschmembran der pH-Wert auf 8,5 anstieg und das Kupfer dort ausfiel. Bei Anlegen einer Stromstärke von 35 mA wurde die maximale Stromstärke überschritten, die die Funktion der Kationenaustauschmembran gewährleistet. Somit konnte sich die Basenfront durch die Kationenaustauschmembran hindurch in den Boden ausbreiten, der pH-Wert in der Bodenprobe betrug 8,5 und es kam zu einem Ausfällen des Kupfers [101].

Bei weiterführenden elektrodialytischen Untersuchungen an 5 unterschiedlichen schwermetallverseuchten Böden stellte sich heraus, dass in kalkhaltigen Böden (12 % Carbonatanteil) Schwermetalle bei höheren pH-Werten gelöst sind als bei Böden mit geringeren Carbonatgehalten (< 3,7%) [102].

Bei Versuchen mit Holzabfällen einer ehemaligen Holzimprägnationsfabrik konnten mit Hilfe eines elektrodialytischen Versuchsaufbaus bis zu 85% des Kupfers und 90% des Chroms entfernt werden. Dabei wurden die Holzabfälle einerseits mit destilliertem Wasser und andererseits mit Oxalsäure (2,5%) gesättigt. Bei dem Versuch mit destilliertem Wasser war die Reinigungsleistung für Chrom sehr gering (3%), wohingegen bei dem Versuch mit Oxalsäure die Reinigungsleistung bei ca. 90% lag. Das Chrom war in Kontakt mit destilliertem Wasser nicht in Lösung und konnte somit nicht elektrophoretisch bewegt werden, wohingegen bei einer Sättigung der Holzabfälle mit Oxalsäure ein Großteil des Chrom in Lösung war und somit elektrophoretisch bewegt werden konnte. Anders dahingegen ist die Löslichkeit des Kupfers zu bewerten. Bei einem Versuch mit einer Sättigung des Holzabfalls mit destilliertem Wasser konnten 70% des Kupfers entfernt werden, bei einer Sättigung des Materials mit Oxalsäure war eine Steigerung der Sanierungsleistung auf 85% möglich. Für das Element Kupfer war die Löslichkeit in destilliertem Wasser höher als für das Element Chrom [119].

Bei Untersuchungen an 4 unterschiedlichen Materialien aus Algerien (Boden, mit Blei und Zink kontaminiert, Schlammabfall einer Besteckfabrik, Kaolin und Tailing einer Kupfererzmine) stellte sich heraus, dass vor allem der hohe organische Anteil für eine effektive Reinigung stört, da die Schwermetalle mit dem organischen Material organometallische Verbindungen eingehen, die sehr stabil sind. Nach 12 Tagen konnten aus dem Kaolin und aus dem Tailing, die nur einen geringen Anteil an organischer Substanz enthielten, bis zu 98% der Schwermetalle entfernt werden (Eisen: 90%, Kupfer: 98%, Zink: 42%, Blei: 45%) wohingegen die Reinigungseffizienz nach 48 bis 52 Tagen bei dem organikreicheren Boden für Zink, Blei und Kupfer nur bei ca. 15% lag, und bei dem Schlamm für Nickel bei 78% und für Zink bei 67%. Es zeigt sich also, dass die Bindungsformen der Schwermetalle einen großen Einfluss auf die Reinigungsleistung haben [120]. Tabelle 7 zeigt die oben beschriebenen Versuche.

Tabelle 7: Entfernung von Schwermetallen aus unterschiedlichen Materialien, elektrodialytische Reinigung, Auswahl.

Probenmaterial	Kontaminant	Sanierungs- technik	Zusatz- mittel	Elektrokin. Prozess	Volumen	Dauer Energie	Sanierungs- erfolg	Quelle
Lehmiger Sand	Cu 1400 mg/kg TR Cr 330 mg/kg TR	Elektrodial. ionenselektive Membranen	NaNO <sub>3</sub> HNO <sub>3</sub>	Elektropho- rese	753,6 cm <sup>3</sup>	54 Tage, k. A.	Cu: 86% Cr: 70%	[91]
Sand	Hg 685 mg/kg TR	Elektrodial. ionenselektive Membranen	NaNO <sub>3</sub> HNO <sub>3</sub>	Elektropho- rese	753,6 cm <sup>3</sup>	77 Tage	23%	[91]
Lehmiger Sand mit Kalk	Cu 2300 mg/kg TR Pb 830 mg/kg TR Zn 2400 mg/kg TR	Elektrodial. ionenselektive Membranen	NaNO <sub>3</sub> HNO <sub>3</sub>	Elektropho- rese	753,6 cm <sup>3</sup>	46 Tage 3369 kWh/m <sup>3</sup>	Cu, Pb, Zn: ca. 0%	[91]
Sand synthetisch	Cu 300 mg/kg TR	Elektrodial. kationenselek- tive Membran	NaNO <sub>3</sub>	Elektropho- rese	288 cm <sup>3</sup>	3 Tage 29,95 kWh/m <sup>3</sup>	92,7%	[99]
Boden Altlast Holzim- prägnation	Cu 910 mg/kg TR	Elektrodial. ionenselektive Membranen	NaNO <sub>3</sub> HNO <sub>3</sub>	Elektropho- rese	150,7 cm <sup>3</sup>	7 Tage 167 kWh/m <sup>3</sup>	85%	[101]
Boden Altlast Holzim- prägnation	Cu 910 mg/kg TR	Elektrodial. ionenselektive Membranen	NaNO <sub>3</sub> HNO <sub>3</sub>	Elektropho- rese	150,7 cm <sup>3</sup>	7 Tage 2574,8 kWh/m <sup>3</sup>	keiner	[101]
Holzabfall Sättigung mit H <sub>2</sub> O	Cr 1490 Cu 1680 mg/kg TR	Elektrodial. ionenselektive Membranen	NaNO <sub>3</sub> HNO <sub>3</sub>	Elektropho- rese	150,7 cm <sup>3</sup>	14 Tage ca. 3790 kWh/m <sup>3</sup>	Cr: ca. 3% Cu: ca. 70%	[119]
Holzabfall Sättigung mit Oxalsäure	Cr 1490 mg/kg TR	Elektrodial. ionenselektive Membranen	NaNO <sub>3</sub> HNO <sub>3</sub>	Elektropho- rese	150,7 cm <sup>3</sup>	14 Tage ca. 624 kWh/m <sup>3</sup>	ca. 90%	[119]
Holzabfall Sättigung mit Oxalsäure	Cu 1680 mg/kg TR	Elektrodial. ionenselektive Membranen	NaNO <sub>3</sub> HNO <sub>3</sub>	Elektropho- rese	150,7 cm <sup>3</sup>	14 Tage ca. 4457 kWh/m <sup>3</sup>	ca. 85%	[119]
Boden	Pb 4100 mg/kg TR Zn 61961 mg/kg TR	Elektrodial. ionenselektive Membranen	Komplex- bildner EDTA	Elektropho- rese	k. A.	48 Tage k. A.	Zn: 12,3% Pb: 15,7%	[120]
Schlamm Abfall einer Besteckfabrik	Ni 41 mg/kg TR Zn 31 mg/kg TR Cu 2,4 mg/kg TR Fe 9,43 mg/kg TR	Elektrodial. ionenselektive Membranen	HCl, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Elektropho- rese	k. A.	52 Tage k. A.	Ni:78,0% Cu: 15,0% Zn: 76,0%	[120]
Tailing eines Kupfererzmine aus Ougarta	Cu 62500 mg/kg TR Zn 150 mg/kg TR Pb 1100 mg/kg TR Fe 34400 mg/kg TR	Elektrodial. ionenselektive Membranen	NH <sub>4</sub> Cl	Elektropho- rese	k. A.	10 Tage k. A.	Cu: 98,1% Zn: 42,1% Pb: 45,8%	[120]
Kaolinit aus Tamazert	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 24400 mg/kg TR	Elektrodial. ionenselektive Membranen	NaCl	Elektropho- rese	k. A.	12 Tage k. A.	Fe: 90,0%	[120]

### Einsatz von Komplexbildnern

Bei quecksilberhaltigen Böden konnte bis zu 99% des Kontaminanten entfernt werden. Dabei wurde das in reduzierter Form vorliegende schwerlösliche Quecksilber durch eine Iod-/Iodid-Zugabe oxidiert (zu  $\text{Hg}^{2+}$ ), und bildete mit dem negativ geladenen Komplex  $\text{HgI}_4^{2-}$ . Dieser negativ geladene Komplex bewegte sich Richtung Anode. Dabei ist aber zu beachten, dass nur in dem synthetisch hergestellten Boden (Lehm) die Reinigungsleistung bei 99% lag. Bei einem quecksilberverseuchten Lehm aus Oak Ridge (TN) lag bei gleichen Versuchsbedingungen die Reinigungsleistung nur bei 6%. Als Ursache wird hierfür der höhere Anteil an organischer Substanz in dem nicht synthetischen Lehm angegeben. Organisches Material kann auch in Anwesenheit von hohen Iodidkonzentrationen Quecksilber binden [121]. Bei kaolinitischen Böden mit einem Eisenoxidgehalt von 4,3% und einer hohen Pufferkapazität wurde durch Zugabe von EDTA Blei gelöst. Das Blei bildete mit dem EDTA anionische Komplexe, die sich in Richtung Anode bewegten. Es konnten insgesamt 90% des im Boden befindlichen Blei mobilisiert werden. Die anionischen Pb-EDTA-Komplexe fielen in der Bodenprobe im Bereich der Anode wegen der dort herrschenden niedrigen pH-Werte aus. [104]. Aus einer synthetisch hergestellten Bodenprobe (Sand mit Pb-Carbonat, Pb-Sulfat und Zn-Carbonat) konnten durch Zugabe von EDTA bis zu 100% Zink und Blei entfernt werden. Da bei diesem Versuch die Transportprozesse der Elektrophorese von Interesse sind (in Form der Bewegung des negativ geladenen EDTA in Richtung Anode), wurde eine feinsandige Bodenprobe für die Versuche verwendet. Das verhinderte eine Ausbildung der elektroosmotischen Bewegung, die nur in feinkörnigen Böden wie Tonen signifikant ist [122], und die entgegengesetzt der Bewegung des EDTA wäre. Der Komplexbildner EDTA wurde dabei in den Katholyten zugegeben, er bildete mit Zink und Blei negative Komplexe, die sich in Richtung Anode bewegten [97]. In Tabelle 8 sind elektrokinetische Versuche dargestellt, bei denen mit Hilfe von Komplexbildnern Schwermetalle aus unterschiedlichen Materialien entfernt wurden.

Tabelle 8: Entfernung von Schwermetallen aus unterschiedlichen Materialien, Einsatz von Komplexbildnern, Auswahl.

Probenmaterial	Kontaminant	Sanierungs- technik	Zusatz- mittel	Elektrokin. Prozess	Volumen	Dauer Energie	Sanierungs- erfolg	Quelle
Lehm 4% Organikanteil synthetisch	Hg 500 mg/kg TR HgS	Elektrokin. Filterplatten	$\text{I}_2/\text{NaI}$	Elektrophorese	161,43 $\text{cm}^3$	16 Tage k. A.	99%	[121]
Lehm 11% Organikanteil	Hg 250 mg/kg TR	Elektrokin. Filterplatten	$\text{I}_2/\text{NaI}$	Elektrophorese	161,43 $\text{cm}^3$	14 Tage k. A.	6%	[121]
Milwhite Kaolinit 4,3% Fe-Oxid, synthetisch	Pb 1640 mg/kg TR	Elektrokin. Filterplatten	EDTA	Elektrophorese, Elektroosmose zur Anode	694,65 $\text{cm}^3$	12 Tage	Pb: 90% Mobilisation Ausfallen an Anode	[104]
Feinsand synthetisch	Pb 358 Zn 113 mg/kg TR	Elektrokin. Filterplatten	NaCl EDTA	Elektrophorese	160,7 $\text{cm}^3$	2 Tage 246,3 $\text{kWh/m}^3$	Pb und Zn: ca. 100%	[97]

## Schlämme

Nach 9 Tagen Versuchsdauer konnten aus einem mit Mangan versetzten Schlamm 76% des Mangans entfernt werden [123].

Klärschlamm aus einer Kläranlage, die schwermetallhaltige Abwässer aus Braunkohlentagebauten, Bergwerkshalden und Kraftwerken prozessiert, wurde elektrokinetisch behandelt. Nach einem 8-tägigen Versuch, bei dem der pH-Wert im Katholyten durch Zugabe von Salpetersäure ( $\text{HNO}_3$ ) konstant bei 4 gehalten wurde, der pH-Wert im Anolyten auf 1 abnahm und der pH-Wert im Schlamm bei Versuchsende 4 betrug, konnten 28% des Eisens, 22% des Calciums, 31% des Magnesiums, 3,5% des Natriums, 70% des Mangans, 68% des Zinks und 18% des Kupfers aus dem Klärschlamm entfernt werden. Der Energieverbrauch betrug für  $4118 \text{ kWh/m}^3$ . Auffallend war hier, dass nicht nur die Schwermetalle, sondern auch die Hauptbestandteile des Schlammes – wie Eisen, Calcium, Natrium und Mangan - in großen Mengen aus dem Schlamm entfernt wurden [124].

Bei einem Einsatz von Kationenaustauschern und Chelataustauschern konnten aus feinkörnigen Schlämmen aus der Bodenwäsche bis zu 99,2% des zugesetzten Cadmiums entfernt werden. Die Zelle wurde dabei in Form einer stehenden Säule aufgebaut, wobei eine Spüllösung von der oben befindlichen Anode zur unten liegenden Kathode geleitet wurde. Der Energiebedarf betrug zwischen 140 und 1860 kWh/t [125].

Auch bei Schlämmen spielt die Pufferkapazität für den Reinigungserfolg eine große Rolle. Aus einem Schlamm mit geringer Pufferkapazität konnten 40% des Cadmiums und knapp 70% des Chroms entfernt werden, wobei bei demselben Versuchsaufbau mit einem Boden mit hoher Pufferkapazität nur 25% des Cadmiums und 25% des Chroms entfernt werden konnten. Die pH-Werte im Schlamm lagen deutlich unter denen im Boden. Die Versuchsdauer bei diesen Versuchen schwankte zwischen 2 und 4 Tagen. Für die Abtrennung der Probe von den Elektroden wurden Filterplatten benutzt [126].

Klärschlämme aus der kommunalen Abwasseraufbereitung wurden elektrodialytisch behandelt. Die pH-Werte im Schlamm lagen nach 5 Tagen Behandlungsdauer im Bereich der Anode bei ca. 1 und im Bereich der Kathode bei ca. 6. Bei diesem Versuch wurde auf die unterschiedlichen Bindungsformen der Schwermetalle eingegangen. Es wurde nach abiotischer Bindungsform (physicochemische Formen, Unterscheidung mit Hilfe einer sequentiellen Extraktion) und biotischer Bindungsform (extrazelluläre und intrazelluläre Spezies) unterschieden. Die Sanierungsleistungen für jedes einzelne Schwermetall war hierbei in Bezug auf abiotische und biotische Bindungsform ähnlich, wohingegen die Sanierungsleistungen für die verschiedenen Schwermetalle z. T. stark differierten. So konnten ca. 75% des Cadmiums, aber nur 30% des Chroms aus dem Schlamm entfernt werden. Interessant war auch die unterschiedliche Sanierungsleistung in Abhängigkeit der unterschiedlichen abiotischen Bindungsformen. So lag die Reinigungsleistung für die leicht löslichen Fraktionen wie austauschbare Fraktion und an Carbonate gebundene Fraktion bei über 90%, wohingegen Schwermetalle, die in der Residualfraktion gebunden waren, nur zu ca. 20% entfernt werden konnten. Über Bewegungen von Hauptbestandteilen des Schlammes – wie z.B. Calcium oder Eisen, sind in dieser Veröffentlichung keine Angaben gemacht worden [127]. Tabelle 9 listet die soeben beschriebenen Versuche auf.

Tabelle 9: Elektrokinetische Versuche mit Schlämmen, Entfernung von Schwermetallen.

Probenmaterial	Kontaminant	Sanierungstechnik	Zusatzmittel	Elektrokin. Prozess	Volumen	Dauer Energie	Sanierungserfolg	Quelle
Schlamm synthetisch	Mn 5000 mg/kg TR	Elektrokin. Filterplatten		Elektrophorese Elektroosmose	80 cm <sup>3</sup>	9 Tage k. A.	76%	[123]
Klärschlamm Bergbau	Zn 239 Cu 157 Fe 40000 Ca 1100 Mg 4500 Na 7000 Mn 900 mg/kg TR	Elektrokin. Filterplatten	HNO <sub>3</sub>	Elektrophorese Elektroosmose	80 cm <sup>3</sup>	8,2 Tage 4118 kWh/m <sup>3</sup>	Zn: 68% Cu: 18% Fe: 28% Ca: 22% Mg: 31% Na: 3,5% Mn 68%	[124]
Schlamm aus der Bodenwäsche	Cd 920 mg/kg TR	Elektrokin. Kationenaustauscher		Elektrophorese Elektroosmose	980 cm <sup>3</sup>	29 Tage 120 kWh/t	99,2%	[125]
Schlamm synthetisch	Cd 121 Cr(VI) 398 mg/kg TR	Elektrokin. Filterplatten		Elektrophorese Elektroosmose	576 cm <sup>3</sup>	2 Tage k. A.	Cd: 40% Cr(VI): 70%	[126]
Klärschlamm	Cd 6,8 mg/kg TR	Elektrodial. Ionenaustauschmembran	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Elektrophorese Elektroosmose	0,06 m <sup>3</sup>	5 Tage 130 kWh/m <sup>3</sup>	75,2% (abiotic), 81,5% (biotic)	[127]
Klärschlamm	Cr 115,6 mg/kg TR	Elektrodial. Ionenselektive Membran	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Elektrophorese Elektroosmose	0,06 m <sup>3</sup>	5 Tage 130 kWh/m <sup>3</sup>	30,2% (abiotic), 35,4% (biotic)	[127]
Klärschlamm	Cu 338,7 mg/kg TR	Elektrodial. Ionenselektive Membran	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Elektrophorese Elektroosmose	0,06 m <sup>3</sup>	5 Tage 130 kWh/m <sup>3</sup>	25,5% (abiotic), 28,3% (biotic)	[127]
Klärschlamm	Pb 62,8 mg/kg TR	Elektrodial. Ionenselektive Membran	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Elektrophorese Elektroosmose	0,06 m <sup>3</sup>	5 Tage 130 kWh/m <sup>3</sup>	36,2% (abiotic), 41,6% (biotic)	[127]

### Carbonatgehalt

Probleme bereiten kalkhaltige Böden, da dort im Bereich der Kathode die Schwermetalle ausfallen und wegen der hohen Pufferkapazität dieser Böden auch durch Zugabe von Säure schwer zu lösen sind [105]. Es wurde zwar nachgewiesen, dass in einem synthetischen illitischen Boden die Ausfällung von Blei im Bereich der Kathode durch ein Ansäuern verringert werden konnte, der Carbonatgehalt des Bodens wurde hier aber nicht beschrieben [103].

#### 2.3.3.1.2 Arsen

Untersuchungen zur elektrokinetischen Reinigung von Arsen liegen vor, sind aber bei weitem nicht so zahlreich wie die Veröffentlichungen zu anderen Metallen.

Mit Kupfer, Chrom und Arsen kontaminierte Holzabfälle wurden mit dem Einsatz von Kationen- und Anionenaustauschmembranen elektrokinetisch behandelt. Die Versuche liefen über 30 Tage bei einer konstanten Stromdichte von 0,2 mA/cm<sup>2</sup>. Die Holzabfälle wurden mit Wasser oder mit Oxalsäure in unterschiedlichen Konzentrationen gesättigt. Bei einer Sättigung der Holzspäne mit Wasser konnten 91,2% des Kupfers und 26,7% des Arsens entfernt werden, bei einer Aufsättigung der Holzspäne mit 2,5% Oxalsäure lagen die

Reinigungsraten deutlich höher, für Kupfer bei 93,1%, für Chrom bei 94,8% und für Arsen bei 98,7%. Der Großteil des Kupfers befand sich am Ende des Versuchs im Katholyten, der Großteil des Chroms und des Arsens im Anolyten. Das gelöste Arsen liegt in anionischer Form (als  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  bei pH-Werten zwischen 2-7) vor [128].

Weitere Untersuchungen an mit Kupfer, Chrom und Arsen kontaminierten Holzabfällen zeigen, dass sich bis zu 94% des sanierten Kupfers in der Kationenaustauschmembran befinden kann. Auch an den Elektrodenoberflächen können sich Metalle absetzen: Nach den Versuchen befanden sich zwischen 0 und 30% des sanierten Kupfers, zwischen 0 und 19% des sanierten Chroms und zwischen 0 und 1,5% des sanierten Arsens an den Elektroden. Auch hier zeigte sich, dass aus den mit Oxalsäure gesättigten Holzabfällen (93%) mehr Arsen entfernt werden konnte als aus den mit Wasser gesättigten Holzabfällen (20%) [119].

Ein synthetisch hergestellter Boden mit einem Carbonatgehalt von 5%, dem Arsen zugesetzt wurde, und ein Boden eines Industriestandortes, dessen Carbonatgehalt unter 1% lag und der einen Eisengehalt von 48% aufwies, wurden elektrokinetisch behandelt. Dabei wurde als Abtrennung zwischen Probe und Elektrolytlösung ein Filter eingesetzt. Bei einem Versuch mit dem mit Arsen versetzten Boden wurde in die Anodenkammer Natriumcarbonat hinzugegeben, in die Kathodenkammer Natriumhydroxid, nach 10 Tagen Versuchsdauer wurde in der Bodenprobe ein konstanter pH-Wert von 12 erreicht. Schon nach 7 Tagen Versuchsdauer konnten 70% des Arsens aus dem Boden entfernt werden, anschließend nahm die Elektromigration ab, nach 21 Tagen lag die Reinigungseffizienz bei 93%. Bei demselben Versuchsaufbau konnten aus dem Boden eines Industriestandortes in derselben Zeit nur 14% des Arsens entfernt werden. Es wurde deswegen nach 27 Tagen das Oxidationsmittel Natriumhypochlorit statt der Base Natriumhydroxid in die Kathodenkammer hinzugegeben. Nach weiteren 20 Versuchstagen konnten insgesamt 93% des Arsens aus diesem Boden entfernt werden. Als Erklärung für die Zunahme der Arsenmigration bei der Zugabe des Oxidationsmittels wurden 2 Gründe angegeben: Zum einen kann Natriumhypochlorit einige Komponenten im Boden aufoxidieren, was zu einer Lösung des Arsens führen kann, zum anderen können Anionenaustauschreaktionen zwischen  $\text{ClO}^-$  und anionischen Spezies des Arsens die Konzentration des Arsens im Porenwasser erhöhen [129].

Eine Altlast mit Arsenkonzentrationen zwischen 400-500 mg/kg TR im Bereich einer ehemaligen Holzimprägnationsfabrik wurde mit elektrokinetischen Methoden saniert, dabei konnten nach 65 Tagen Behandlungsdauer in  $\frac{3}{4}$  des kontaminierten Bereiches 94% des Arsens entfernt werden. Die Bodentemperatur nahm dabei z. T. bis auf 60°C zu [108].

Tabelle 10 zeigt eine Zusammenfassung der elektrokinetischen Versuche, bei denen Arsen entfernt wurde. Zum Energieverbrauch werden keine Angaben gemacht, da Parameter zu dessen Berechnung in den Veröffentlichungen fehlen.

### 2.3.3.1.3 Zusammenfassung

Zusammenfassend kann man sagen, dass vor allem bei Materialien, die gut angesäuert werden können, eine erfolgreiche elektrokinetische bzw. elektrodialytische Reinigung möglich ist. So können beispielsweise aus Sanden bis zu 90% der Schwermetalle entfernt werden [98], aus Holzabfällen konnten ebenso bis zu 90% des Arsens und des Chroms entfernt werden [119].

Tabelle 10: Elektrokinetische Versuche, Entfernung von Arsen, Auswahl.

Probenmaterial	Kontaminant	Sanierungs- technik	Zusatz- mittel	Elektrokin. Prozess	Volumen	Dauer Energie	Sanierungs- erfolg	Quelle
Holzabfall mit H <sub>2</sub> O gesättigt	As 8111 mg/kg TR	Elektrodial. ionenselektive Membranen	NaNO <sub>3</sub> HNO <sub>3</sub>	Elektropho- rese	150,7 cm <sup>3</sup>	30 Tage k. A.	26,7%	[128]
Holzabfall mit Oxalsäure (2,5%) gesät.	As 8111 mg/kg TR	Elektrodial. ionenselektive Membranen	NaNO <sub>3</sub> HNO <sub>3</sub>	Elektropho- rese	150,7 cm <sup>3</sup>	30 Tage k. A.	98,7%	[128]
Holzabfall mit H <sub>2</sub> O gesät.	As 1950 mg/kg TR	Elektrodial. ionenselektive Membranen	NaNO <sub>3</sub> HNO <sub>3</sub>	Elektropho- rese	150,7 cm <sup>3</sup>	14 Tage k. A.	20%	[119]
Holzabfall mit Oxalsäure (2,5%) gesät.	As 1950 mg/kg TR	Elektrodial. ionenselektive Membranen	NaNO <sub>3</sub> HNO <sub>3</sub>	Elektropho- rese	150,7 cm <sup>3</sup>	14 Tage k. A.	93%	[119]
Boden, 5% Carbonatanteil	As 30 mg/kg TR (Zugabe)	Elektrokin. Filterplatten	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> NaOH	Elektropho- rese	800 cm <sup>3</sup>	21 Tage k. A.	93%	[129]
Boden, 48% Fe-Anteil	As 1746 mg/kg TR	Elektrokin. Filterplatten	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> NaOH NaClO	Elektropho- rese	800 cm <sup>3</sup>	47 Tage k. A.	93%	[129]
Alltlast Holzimprä- gnation	As 400-500 mg/kg TR	k. A., Großversuch	k. A.	Elektropho- rese	1050 m <sup>3</sup>	85 Tage	75% des Areal unter 30 mg/kg TR	[108]

Probleme treten allerdings bei Materialien mit einem hohen Carbonatgehalt auf, da es dort wegen der hohen Pufferkapazität des Materials auch bei einer Ansäuerung des Materials zu einer Schwermetalladsorption kommt [105]. Ein hoher organischer Anteil stört eine effektive Reinigung, was Untersuchungen von Akretche [120] zeigen. Auch spielt die Bindungsfestigkeit der Schwermetalle eine große Rolle. Bei Untersuchungen an unterschiedlichen Tailingmaterialien konnten nur bis zu 20% der Schwermetalle entfernt werden, da die restlichen 80% in einer fest gebundenen Form vorliegen, sie konnten auch durch eine starke Ansäuerung des Materials nicht in Lösung gebracht werden [116]. Die Schwermetall-Anfangskonzentrationen bei den oben beschriebenen Versuchen liegen im Durchschnitt bei mehreren 100 bis 1000 mg/kg TR. Versuche mit geringeren Konzentrationen wurden nicht durchgeführt. Das heißt, dass bei einer Reinigungsleistung von 90% immer noch mehrere 10 bis 100 mg/kg TR des bestimmten Schwermetalls in dem Material enthalten sind, die nicht entfernt werden konnten. Der für diese Arbeit untersuchte Wasserwerksrückstand hat Schwermetallkonzentrationen von rund 10 bis über 100 mg/kg TR. Die Konzentrationen sind im Vergleich zu den oben beschriebenen Materialien relativ niedrig, was eventuell zu Problemen bei der elektrokinetischen Reinigung führen könnte.

### 2.3.3.2 Organische Kontaminanten

Bei einem mit Trichlorethylen und p-Nitrophenol verschmutzten kaolinitischen Boden konnte mit Hilfe der Lasagna<sup>TM</sup>-Technik bis zu 98% des p-Nitrophenol entfernt werden [130]. Mit Phenol und Essigsäure verschmutzte Kaolinite konnten mit elektrokinetischen Methoden saniert werden. Hierbei wurde der elektroosmotische Fluss ausgenutzt. Das zur Kathode strömende Wasser, in dem sich die Kontaminanten befanden, wurde abgepumpt, an der Anode wird sauberes Wasser nachgepumpt. Bei dieser Methode konnten bis zu 94% der Kon-

taminanten entfernt werden, wobei mit einem Energieverbrauch von ca. 20 kWh/t Boden gerechnet werden muss [131]. Eine Zugabe von Biotensiden erhöht die Löslichkeit von bestimmten organischen Kontaminanten. 74% des Phenanthrens konnten mit Hilfe einer solchen Methode aus einem tonigen Boden entfernt werden [132]. Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH, in diesem Fall Phenanthren und Pyren) konnten durch Zugabe des Komplexbildners NOM (natural organic matter) aus einem tonigen Boden entfernt werden [133]. Mit Hilfe so genannter „microconductors“ (Partikel mit elektrischer Leitfähigkeit wie Graphit- oder Magnetitpartikel, die den untersuchten Proben zugesetzt wurden) konnten immobile organische Schadstoffe wie polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe aus Böden entfernt werden [134]. Aus kaolinitischen Böden konnten in einem Säulenversuchsaufbau nach 2-5 Tagen Versuchsdauer mit Hilfe elektroosmotischer Methoden zwischen 13-27% der ursprünglichen organischen Kontaminanten (Benzol, Toluol, m-Xylol, Hexan) entfernt werden. Dahingegen konnten nach 25 Tagen Versuchsdauer nur 7% des Isooctan beseitigt werden [135]. Weitere Untersuchungen zeigen, dass eine Reinigung Phenol-kontaminierter Böden möglich ist [136, 137].

Elektrokinetische Untersuchungen zu dem Summenparameter AOX (adsorbierbare organische Halogenverbindungen) liegen nicht vor, da dieser Summenparameter eine Vielzahl von Stoffen unterschiedlicher Eigenschaften umfasst [138], die sich in einem elektrischen Feld nicht immer gleich verhalten. Dafür gibt es aber Untersuchungen zu einzelnen Stoffgruppen. Bei elektrokinetischen Untersuchungen von mit Pentachlorphenol versetzten Böden konnte zwar eine Bewegung des Kontaminanten im Bodenkörper festgestellt werden. In den jeweiligen Elektrolytlösungen (Katholyt, Anolyt) dahingegen konnte kein Pentachlorphenol nachgewiesen werden. Die Pentachlorphenolkonzentrationen lagen zwischen 126 und 142 µg/kg TR [139]. Aus Tetrachlorethylen-kontaminierten quartären Ablagerungen konnten nach knapp 14 Tagen Versuchsdauer und einer elektroosmotischen Flussrate des 3,5-fachen Porenvolumens 80% des Tetrachlorethylens saniert werden. Dabei lösten sich wegen der niedrigen pH-Werte im Bereich der Anode Carbonate auf, wohingegen an der Kathode wegen der hohen pH-Werte Mg- und Ca-Hydroxide ausfielen. [140]. Auch für die Reinigung von mit Trichlorethylen (TCE) kontaminierten Böden machte man sich den elektroosmotischen Fluss zu Nutze. Bei einem säulenartigen Versuchsaufbau konnte aus Tonen bis zu 99% des TCE bei einer Anfangskonzentration von 150 mg/kg TR entfernt werden. [135]. Bei weiteren Versuchsaufbauten konnte mit Hilfe der Lasagna<sup>TM</sup>-Technik bis zu 98% aus Böden entfernt werden [130, 141-143]. Bestimmte Kohlenwasserstoffverbindungen werden dem Summenparameter AOX zugeteilt. Es wird daher kurz auf einige elektrokinetische Untersuchungen Kohlenwasserstoffe betreffend eingegangen: Bei Untersuchungen an mit Kohlenwasserstoffen kontaminierten Realproben (quartäre Böden) und synthetisch hergestellten, mit Kohlenwasserstoffen versetzten kaolinitischen Böden wurde eine Bewegung der Kohlenwasserstoffe mit dem elektroosmotischen Fluss in Richtung Kathode beobachtet. Dabei konnten maximal 17,5% der Kohlenwasserstoffe bei einem Öl-/Wasserverhältnis von 1:3 entfernt werden [144]. Auch bei elektrokinetischen Versuchen an kaolinitischen Tonen aus Baschkirien und lehmigen Böden aus der Umgebung von Moskau konnten Kohlenwasserstoffe (Öl aus Westsibirien), die vor den Versuchen den Proben zugegeben wurden, entfernt werden. Mit Hilfe des elektroosmotischen Flusses konnten aus

den kaolinitischen Tonen maximal 35% des Öls entfernt werden (bei einem Öl-Wasserverhältnis von 0,6:1), bei den lehmigen Tonen lag die maximale Reinigungsleistung bei 60% (Öl-Wasserverhältnis von 1:1) [145]. Tabelle 11 zeigt Versuche, bei denen organische Kontaminanten aus unterschiedlichen Materialien entfernt wurden.

Tabelle 11: Elektrokinetische Versuche, Entfernung von organischen Kontaminanten, Auswahl.

Probenmaterial	Kontaminant	Sanierungs- technik	Zusatzmittel	Elektrokin. Prozess	Volumen	Dauer Energie	Sanierungs- erfolg	Quelle
Kaolinit synthetisch	p-Nitrophe- nol 370 mg/kg Material	Lasagna™		Elektro- osmose	95052 cm <sup>3</sup>	14 Tage 51 kWh/cm <sup>3</sup> pv	98%	[130]
Kaolinit synthetisch	Phenol 450 mg/kg TR	Elektrokin. Filterplatten		Elektro- osmose	3925 cm <sup>3</sup>	5,3 kWh/t	95%	[131]
Illit	Phenantren 250 mg/kg TR	Elektrokin. Filterplatten	Pseudomonas aeruginosa (Bakterium)		114 cm <sup>3</sup>	8 Tage k. A.	74%	[132]
Kaolinit synthetisch	TCE 150 mg/kg Material	Elektrokin. Filterplatten säulenform		Elektro- osmose	2548 cm <sup>3</sup>	3 Tage 5 Tage k. A.	15% 25%	[135]
Kaolinit synthetisch	Isooctan 0,4 mg/kg Material	Elektrokin. Filterplatten säulenform		Elektro- osmose	2548 cm <sup>3</sup>	25 Tage k. A.	7%	[135]
Kaolinit synthetisch	Benzen 130 mg/kg Material	Elektrokin. Filterplatten säulenform		Elektro- osmose	2548 cm <sup>3</sup>	3 Tage 5 Tage k. A.	15% 27%	[135]
Kaolinit synthetisch	Hexan 1 mg/kg Material	Elektrokin. Filterplatten säulenform		Elektro- osmose	2548 cm <sup>3</sup>	4 Tage k. A.	13%	[135]
Kaolinit synthetisch	Toluen 70 mg/kg Material	Elektrokin. Filterplatten säulenform		Elektro- osmose	2548 cm <sup>3</sup>	2 Tage k. A.	15%	[135]
Kaolinit synthetisch	m-xylen 30 mg/kg Material	Elektrokin. Filterplatten säulenform		Elektro- osmose	2548 cm <sup>3</sup>	5 Tage k. A.	19%	[135]
Sand quartäre Talfüllung	Tetrachlor- ethylen 1,1 mg/kg TR	Elektrokin. Filterplatten		Elektro- osmose	879 cm <sup>3</sup>	14 Tage 47,57 kWh/m <sup>3</sup>	80%	[140]

Wie oben schon erwähnt, umfasst der Summenparameter AOX eine Vielzahl von Stoffen unterschiedlicher Eigenschaften. Vor allem in jüngerer Zeit wird der 1976 eingeführte Summenparameter AOX mit Skepsis betrachtet, da die ökotoxikologische Relevanz dieses Summenparameters in weiten Bereichen schwanken kann. Bei einem Nachweis dieses Summenparameters in Wässern, Böden oder Schlämmen können zwar toxische Stoffe in diesen Medien enthalten sein, müssen aber nicht. Grundsätzlich ist es nicht möglich, eine unmittelbare Wirkungsbeziehung zwischen einem Ökosystem und dem Summenparameter AOX herzustellen [138].

Zusätzlich bereitet die Bestimmung des AOX-Gehaltes in Böden und Schlämmen nach DIN 38414/18 [146] Probleme. Ursprünglich wurde die AOX-Methode für die Analytik von Grund-, Oberflächen- und Trinkwasser ausgearbeitet, seit 1985 liegt das Verfahren in Form einer DIN-Norm vor (DIN 38409, Teil 14 „Bestimmung der adsorbierbaren organisch ge-

bundenen Halogene (AOX)“ [147]). Dabei steht „A“ für *adsorbierbar*, „O“ für organisch und „X“ für die Halogene Chlor, Brom und Iod. 1989 wurde in Form einer DIN-Norm eine AOX-Methode zur Analytik von Böden und Schlämmen entwickelt (DIN 38409, Teil 18 „Bestimmung von adsorbierten, organisch gebundenen Halogenen“, AOX-S18-Methode, [146]). Dabei steht „A“ für *adsorbiert*, „O“ für organisch und „X“ für Halogene. Diese Unterteilung ist fragwürdig, da bei dieser Methode adsorbierte, wasserunlösliche organische Verbindungen mitbestimmt werden - wie z.B. das unlösliche Polyvinylchlorid (PVC) - die in der ursprünglichen Methode [147] nicht miterfasst werden [148].

Ursprünglich wurde der Parameter eingeführt, um industriell erzeugte Halogenkonzentrationen (überwiegend aus der Chlorchemie) in Wässern, Böden und Schlämmen nachzuweisen. Es ist aber bekannt, dass ein relativ großer Teil von AOX-Verbindungen in Wässern, Böden und Schlämmen auf biogene halogenorganische Verbindungen zurückzuführen ist [149, 150]. Mehr als 3800 Organohalogenverbindungen werden von Organismen (Pflanzen, Pilze, Bakterien, Insekten...) oder während natürlichen nichtbiologischen Prozessen (Vulkane, Waldbrände und andere geothermische Prozesse) gebildet [151]. Dass der AOX-Gehalt nicht nur auf die Chlorchemie zurückzuführen ist, zeigen Untersuchungen an einem Sedimentkern aus dem Mindelsee. Dort wurden in über 200 Jahre alten Sedimenten (also noch vor Beginn der Chlorchemie) AOX-Konzentrationen von knapp 40 mg/kg TR nachgewiesen [149]. Untersuchungen im holländischen Teil des Rheins zeigten, dass ca. 50% des nachgewiesenen AOX natürlichen Ursprungs sind [152].

Außerdem werden bei der AOX-S18-Methode (AOX-Methode zur Analytik von Böden und Schlämmen [146]) zusätzlich zu den *organischen* Halogenverbindungen auch *anorganische* Halogenverbindungen mitbestimmt. Anorganische Chloride, die in die Kristallgitter von Tonmineralen (Kaolinite, Montmorillonite, Illite und Chlorite) eingebaut sind, sind Hauptbestandteile in Sedimenten. Andere chloridführende Phyllosilikate (Biotite, Muskovite) sind Hauptbestandteile in Graniten und Gneisen. Bei einer Verwitterung dieser Gesteine tragen die Phyllosilikatverbindungen zu einer relativ hohen anorganischen Chloridkonzentrationen in Böden bei. Diese anorganischen Chloridverbindungen werden bei der AOX-S18-Methode miterfasst, da sie in das Mineralgitter eingebaut sind und bei dem Ansäuerungsschritt (Zugabe von Salpetersäure, pH 0,5), bei dem eigentlich das anorganische Chlorid aus der Boden-/Schlammprobe gelöst und ausgewaschen werden sollte, unlöslich sind. Bei Klärschlämmen kann der mineralogische, anorganische Chloridgehalt 50 mg/kg TR ausmachen [148].

Aus diesen Überlegungen wird klar, dass eine pauschale Reduzierung der AOX-Konzentration im Schlamm nicht bewerkstelligt werden kann. Das Stoffspektrum ist hierfür zu unterschiedlich und die unter AOX zusammengefassten Einzelstoffen sind zu ungenau spezifiziert. Bei AOX-Gehalten im Schlamm von ca. 100 mg/kg TR ist zudem fraglich, ob die Einzelstoffkonzentrationen ausreichen, um eine Entfernung statistisch absichern zu können.

### 2.3.4 Patente

Die Anwendung elektrochemischer Verfahren zur Reinigung von Böden oder Schlämmen wird durch eine Vielzahl von Patenten abgedeckt:

Ein schadstoffbelasteter Erdboden kann dadurch dekontaminiert werden, dass ein radiales elektrisches Feld mit Hilfe einer Kathode im Zentrum, die von einem Filterrohr umgeben ist, erzeugt wird. In der zentralen Kathode wird der Schadstoff gesammelt. Mit Hilfe mehrerer zentraler Kathoden und radial angeordneter Anoden kann auch ein polygon- bzw. wabenförmiges Netz hergestellt werden. Durch das Anlegen eines pulsierenden Gleichstromfeldes soll die Sanierungsleistung - im Gegensatz zu einem nichtpulsierenden Gleichstromfeld - erhöht werden [153].

Eine andere Möglichkeit der Sanierung von schadstoffbelastetem Erdboden ist die gezielte Zugabe von unterschiedlichen Mitteln (Tenside, Enzyme, Chelatbildner) in den Erdbodenbereich, was zu einer höheren Mobilisierung der Schadstoffe führt. Es werden Elektroden, die als Filterrohr ausgebildet sind, in den Boden eingebracht, ein elektrisches Feld angelegt und anschließend über die Anode die verschiedenen Mittel eingegeben. Durch die Zugabe der Mittel werden wasserunlösliche Schadstoffe in eine lösliche Form gebracht und können so zusammen mit dem Wasser elektroosmotisch zur Kathode bewegt werden [154].

Grund- und Sickerwasserreinigungen, bei denen über einen Brunnen Extraktionsmittel in Form von Gasperlen eingebracht werden, können durch elektrokinetische Verfahren unterstützt werden [155].

Dioxinhaltige Erden können mit Hilfe von elektrokinetischen Techniken gereinigt werden, wobei hier die elektrophoretische Behandlung nur einen Teilaspekt der Sanierung ausmacht. Nach elektrokinetischer Behandlung werden die elektrophoretisch gewonnenen Komponenten mit organischen Lösungsmitteln gewaschen und thermisch behandelt [156].

Die Entwicklung formflexibler Elektroden, die vorzugsweise im Horizontalbohrverfahren eingebracht werden, erlaubt auch eine Bodensanierung unter bebautem Gebiet. Dabei umfasst die Elektrode ein formflexibles perforiertes Stützrohr aus inertem Material, das von einem Elektrodengitter umgeben ist. Bei einer als Anode ausgebildeten Elektrode ist vorzugsweise ein Perkulationsrohr zur Zuführung von Wasser vorgesehen, während die Kathode mit einem Abfluss zur Entnahme von elektroosmotisch gewonnenem Eluat versehen ist. Bei Anschluss an eine Gleichstromquelle werden die Schadstoffe mittels elektrokinetischer, vorzugsweise elektroosmotischer Prozesse mobilisiert und an den Elektroden (vorzugsweise Kathode) gesammelt [157].

Weitere Patente, die sich mit der elektrokinetischen Reinigung von kontaminiertem Erdbodenbereich beschäftigen sind: [158-162].

Neuere Patente beziehen sich z. T. auf die elektrokinetische Reinigung von Schlämmen:

So können z.B. mit einem neu entwickelten Verfahren nicht nur Böden, sondern auch Schlämme und andere pastöse Substanzen elektrokinetisch saniert werden. Hierbei spielt die Kontrolle und langzeitliche Stabilisierung des pH-Wertes des Prozesswassers im Elektrodenraum ohne Einsatz zusätzlicher Chemikalien eine große Rolle. Über die Steuerung des pH-Werts kann die Mobilität von Stoffen oder Stoffgruppen aktiv beeinflusst werden und die Effizienz der elektrochemischen Stofftrenn- und Dekontaminationsverfahren erheblich

gesteigert werden. Die Steuerung des pH-Werts folgt über die Einrichtung einer zusätzlichen Hilfselektrolysezelle. Eine kontrollierte Durchmischung von Katholyt der Versuchsanordnung mit dem Anolyt der Hilfselektrolysezelle, und von Anolyt der Versuchsanordnung mit dem Katholyt der Hilfselektrolysezelle, führt zur vollständigen oder teilweisen Neutralisation der Flüssigkeiten. Durch Separatoren werden die Kontaminanten aus dem Prozesswasser entfernt und das Prozesswasser anschließend wieder dem Katholyt und Anolyt der Versuchsanordnung beigemischt [163].

Weitere Patente, die ein Verfahren u. a. zur Schlammreinigung beschreiben, sind: [164, 165].

### **III Materialien und Methoden**

#### **1 Verwendete Wasserwerksrückstände**

##### **1.1 Synthetische Schlämme**

Die Zusammensetzung von Schlämmen aus der Trinkwasseraufbereitung ist sehr komplex. Um die Prozesse bei elektrokinetischen Versuchen besser verstehen zu können, wurden zu Beginn der Untersuchungen synthetische Schlämme hergestellt. Da der bei dieser Arbeit untersuchte Schlamm aus einer Trinkwasseraufbereitungsanlage stammt, in der Aluminiumsulfat als Flockungsmittel und Calciumcarbonat zur Aufhärtung verwendet werden (siehe Kapitel III1.2), wurden die synthetischen Schlämme aus diesen 2 Hauptbestandteilen hergestellt. Zusätzlich wurde statt des Calciumcarbonats wegen der besseren Löslichkeit auch Natriumcarbonat verwendet.

Für die Herstellung der synthetischen Schlämme wurde jeweils 42 g Aluminiumsulfat ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ) in 1 L destillierten Wasser vollständig aufgelöst. Anschließend wurde 25 g Calciumcarbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) bzw. 25 g Natriumcarbonat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) hinzugegeben. Nach der Zugabe von Aluminiumsulfat und Natriumcarbonat bzw. Calciumcarbonat wurde das Gemisch etwa 3 Tage auf einem Magnetrührer gut umgerührt und etwa 1 Stunde in ein Ultraschallbad gestellt. Anschließend bekam der Schlamm mindestens 4 Tage Zeit, sich abzusetzen. Das sich währenddessen gebildete Überstandswasser wurde dekantiert (im Durchschnitt  $\frac{1}{2}$  des Gemisches).

Um den gewünschten pH-Wert des Wasserwerksrückstandes aus Flanitz (ca. 7,0) zu erreichen, wurden in einer Versuchsreihe Aluminiumsulfat-Lösungen mit Natriumcarbonat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) unterschiedlicher Konzentrationen versetzt und der pH-Wert des jeweiligen Schlammes ermittelt. In Abbildung 14 sind die pH-Werte der unterschiedlichen  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Schlämme und eines  $\text{CaCO}_3$ -Schlammes tabellarisch dargestellt, die Abbildung zeigt die pH-Werte des  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Schlammes in Abhängigkeit des zugegebenen  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

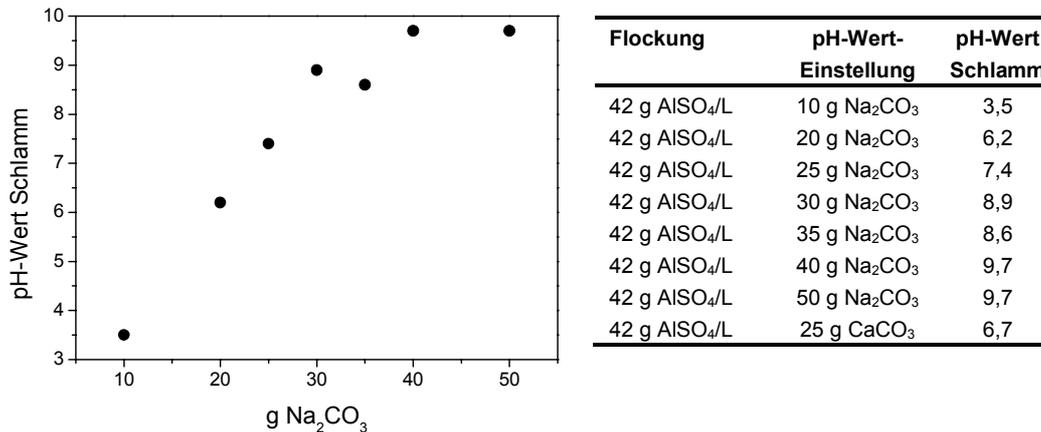


Abbildung 14: pH-Werte synthetischer Schlämme in Abhängigkeit der  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ - bzw.  $\text{CaCO}_3$ -Konzentration.

Nach Zugabe von 25 g Natriumcarbonat zu 1 L gesättigter  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung hatte der Schlamm einen pH-Wert von 7,4, nach Zugabe von 25 g Calciumcarbonat zu 1 L gesättigter  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung betrug der pH-Wert des Schlammes 6,7. Diese beiden Schlämme wurden für weitere Versuchszwecke verwendet.

Chrom wurde als  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung ( $c_{\text{Cr}} = 996 \pm 5 \text{ mg/L}$ ) nach der Flockung zugegeben. Da im dekantierten Überstandswasser kein Chrom nachgewiesen werden konnte, muss davon ausgegangen werden, dass das zugegebene Chrom komplett im Schlamm vorliegt.

Ein Teil der Schlämme wurde mit Huminstoffen versetzt. Dafür wurde das Aluminiumsulfat nicht in destilliertem Wasser gelöst, sondern in mit 2 g/L Huminsäure versetztem destilliertem Wasser. Die untersuchten synthetischen Schlämme sind in Tabelle 12 dargestellt.

## 1.2 Wasserwerksrückstand Flanitz

Der für dieses Forschungsprojekt untersuchte Schlamm stammt aus der Trinkwasseraufbereitungsanlage Flanitz (Zweckverband Wasserversorgung Bayerischer Wald).

In dieser Trinkwasseraufbereitungsanlage werden im Jahr 8 Mio.  $\text{m}^3$  Wasser aufbereitet, wobei 3000  $\text{m}^3$  Nassschlamm mit einem Trockenrückstandsgehalt von 4% anfallen. In Abbildung 15 ist die Trinkwasseraufbereitungsanlage in Flanitz schematisch dargestellt.

Die Trinkwasseraufbereitung in dieser Anlage erfolgt über 2 Filterstufen, einem Quarz/Aquazitfilter und einem Marmorkiesfilter. Vor der ersten Filterstufe (80 cm mächtiger Quarzsandfilter, der von einem 1,30 m mächtigen Aquazitfilter überlagert wird) wird das Wasser, das aus einer Trinkwassertalsperre zugeleitet wird, vorbehandelt. Zunächst wird dem Wasser Aluminiumsulfat beigemischt (ca. 3,5-8  $\text{g/m}^3$  Rohwasser).

Tabelle 12: Zusammensetzung der synthetischen Schlämme.

Schlammbezeichnung	Flockung	pH-Wert-Einstellung	Schlammvolumen nach Dekantieren von 1L Gemisch	Metallion c in Lösung	Huminstoff	pH	Leitfähigkeit $\mu\text{s}/\text{cm}$	TR Gew.-%
Synthetisch-1	42 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3/\text{L}$	25 g $\text{CaCO}_3/\text{L}$	250 mL/L			6,7	1780	
Synthetisch-2	42 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3/\text{L}$	25 g $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{L}$	600 mL/L			7,4		4,8
Synthetisch-3	42 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3/\text{L}$	25 g $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{L}$	366 mL/L			7,8	29000	5,7
Synthetisch-4	42 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3/\text{L}$	25 g $\text{CaCO}_3/\text{L}$	155 mL/L		2 g/L	6,6	1588	23,3
Synthetisch-5	42 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3/\text{L}$	25 g $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{L}$	600 mL/L	Cr 0,93 mg/L				
Synthetisch-6	42 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3/\text{L}$	25 g $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{L}$	530 mL/L					
Synthetisch-7	42 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3/\text{L}$	25 g $\text{CaCO}_3/\text{L}$	208 mL/L					

Anschließend wird diesem relativ sauren Wasser Kalkwasser beigegeben, um eine  $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Flockung zu erreichen. Der Flockungs-pH-Wert, der in der Trinkwasseraufbereitungsanlage Flanitz erreicht wird, ist mit 5,8 relativ niedrig. Eine weitere Erhöhung des pH-Wertes würde einen ungleichen Mehraufwand bedeuten. Die eingesetzten Kalkmengen sind abhängig vom Durchfluss und pH-Wert des Wassers, sie werden automatisch zudosiert und sind z. T. sehr unregelmäßig. Anschließend läuft das Wasser über eine Überlaufkante zur ersten Filterstufe. Dieser Filter wird ca. alle 20-70 Stunden rückgespült. Der Rückspülschlamm, welcher hauptsächlich aus  $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Flocken besteht, wird in einem Absetzbecken gesammelt. Anschließend wird dem durch den ersten Filter durchgelaufenen Wasser Kohlensäure zugesetzt, damit in der zweiten Filterstufe der Marmor Kiesfilter besser gelöst werden kann. Am Marmor Kiesfilter setzen sich bei der Filtration des Wassers vor allem Eisen und Mangan ab. Die Marmor Kiesfilter haben Mächtigkeiten von 2,20 m, sie werden ca. alle 3 Wochen rückgespült und haben eine Standzeit von ca. 3 Monaten. Der Rückspülschlamm dieser Filterstufe hat einen deutlichen Feinkornanteil, hervorgerufen durch den Abrieb von Marmor des Marmorfilters während der Rückspülung. Der anfallende Rückspülschlamm wird in das Absetzbecken, in dem sich auch der Rückspülschlamm der ersten Filterstufe befindet, eingeleitet. Nach ca. 1,5 Stunden wird das entstandene Klarwasser abgesaugt und der Vorflut zugeleitet. In dem Absetzbecken, das ein Volumen von  $3000 \text{ m}^3$  hat, lagert der Schlamm ca. 3 Monate und wird anschließend zur Kläranlage Zwiesel gebracht. Dieser Schlamm wird für die Versuche dieses Forschungsprojektes verwendet. Dem Wasser wird nach der zweiten Filterstufe nochmals Kalkwasser zugegeben, um eine Gleichgewichtseinstellung im Trinkwasser zu erlangen, die nach der Marmor Kiesfiltration noch nicht erreicht wird. Nach der Marmor Kiesfiltration liegt der pH-Wert des Wassers bei ca. 7,8, nach der Zugabe des Kalkwassers steigt er auf 8,2. Dieses Wasser wird anschließend als Trinkwasser verwendet.

Für den Wasserwerksrückstand der Trinkwasseraufbereitungsanlage in Flanitz stehen chemische Analysen aus dem Jahre 1995 der Firma Blasy und Busse [166] und eigene Analysen zur Verfügung. Die Analysenergebnisse sind in Tabelle 13 dargestellt (weitere Analysenergebnisse siehe Kapitel IV1).

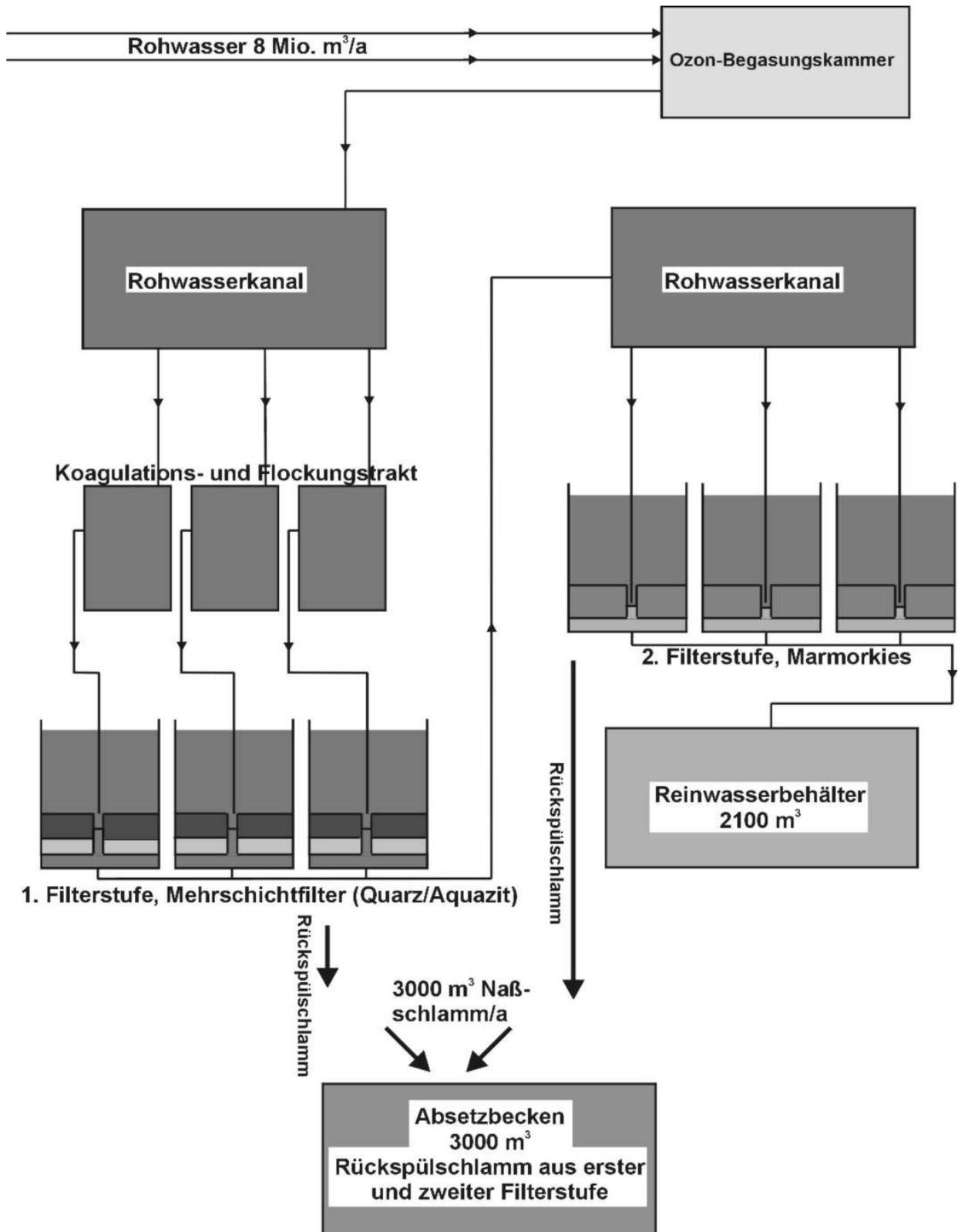


Abbildung 15: Ablaufplan der Trinkwasseraufbereitungsanlage in Flanitz.

Tabelle 13: Analysen der Firma Blasy und Busse und eigene Analysen des Wasserwerksrückstandes aus Flanitz (weitere Analyseergebnisse siehe Kapitel IV1).

	Charge 1995 Analyse nach [166]	Charge 2002 eigene Analyse	Charge 2003 eigene Analyse	Einheit
Trockenrückstand	ca. 4	4,3	3,2	%
pH		7,0	7,1	
elektr. Leitfähigkeit		800	520	µS/cm
Redoxpotenzial		ca. 100	ca. 100	mV
Abfiltrierbare Stoffe	40000			mg/L
AOX	88			mg/kg TR
Aluminium	53000	36300	26800	mg/kg TR
Anreicherungsfaktor Aluminium	4560	3360	1840	
Calcium	200114	123000	94900	mg/kg TR
Eisen	8370	13500	13000	mg/kg TR
Kalium	68	583	750	mg/kg TR
Magnesium	1990	1610	2210	mg/kg TR
Mangan		2330	2380	mg/kg TR
Natrium		158	158	mg/kg TR
Arsen	3,9	4,07	9,5	mg/kg TR
Blei	15	5,7	45,7	mg/kg TR
Cadmium	2,3	1,7	6,0	mg/kg TR
Chrom	8,6	9,6	19,4	mg/kg TR
Cobalt		10,7	5,7	mg/kg TR
Kupfer	15	16,52	24,3	mg/kg TR
Nickel	8,6	11	12,1	mg/kg TR
Quecksilber	0,13			mg/kg TR
Zink	150	163	194	mg/kg TR
Phosphat			1380	mg/kg TR
Sulfat			6119	mg/kg TR

Der Aluminiumgehalt im Schlamm ist sehr hoch, resultierend aus der Verwendung von Aluminiumsulfat als Flockungsmittel. Auch der Calciumgehalt, der durch die Verwendung von Kalkfiltern und der Zugabe von Kalkmilch in der Aufbereitung herrührt, ist mit bis zu 20% TR sehr hoch. Die Analysenergebnisse weichen z. T. voneinander ab, was auf die Inhomogenität des Schlammes und auf unterschiedliche Probenahmezeitpunkte zurückzuführen ist.

Unter der Annahme, dass dem Rohwasser bei der Aufbereitung im Durchschnitt  $6 \text{ g/m}^3$  Aluminiumsulfat zugegeben wird (siehe oben, Kapitel III1.2) ergeben sich für das Element Aluminium im Wasserwerksrückstand Anreicherungsfaktoren zwischen 1800 und 4500. Das erklärt z. T. die unterschiedlichen Schwermetallkonzentrationen in den verschiedenen Chargen des Wasserwerksrückstandes. Ein weiterer Grund für die Schwankungen der Schwermetallkonzentrationen ist die unterschiedliche Zusammensetzung des Rohwassers - das aus einer Trinkwassertalsperre stammt und deswegen jahreszeitlichen Schwankungen unterlegen ist - und die unterschiedliche Zugabemenge von Kalkmilch in das Rohwasser während der Aufbereitung.

Durch die hohe Aufkonzentration des Rohwassers ist im Wasserwerksrückstand bis zu  $9,5 \text{ mg/kg TR}$  Arsen enthalten, wohingegen im Rohwasser kein Arsen nachgewiesen werden kann.

Abbildung 16 und Tabelle 14 zeigen einen Vergleich der Zusammensetzung des Wasserwerksrückstandes aus Flanitz (Analyse [166] und eigene Analysen, siehe Tabelle 13) mit den Grenzwerten der Abwasserverordnung [2]. Für Arsen und AOX wurden hier die Grenzwerte der Abwasserverordnung für das Abwasser aus der Wasseraufbereitung verwendet, die restlichen Grenzwerte stammen von den Anforderungen an das Abwasser aus sonstigen Anfallstellen bei der Dampferzeugung.

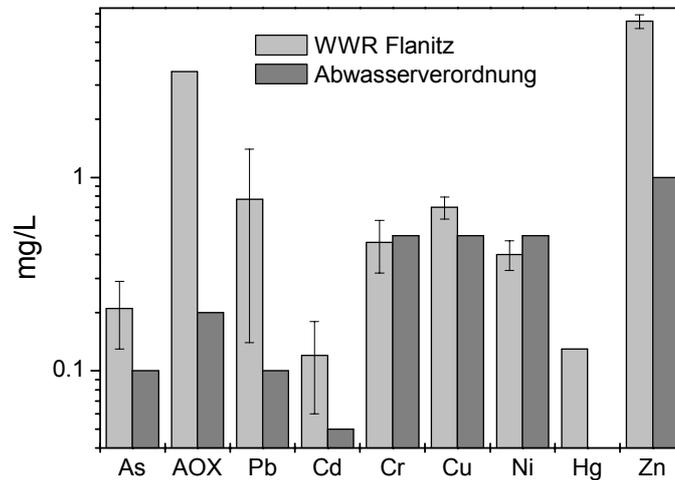


Abbildung 16: Vergleich der Zusammensetzung des Wasserwerksrückstandes aus Flanitz mit den Grenzwerten der Abwasserverordnung [2]. As, AOX: Abwasser aus der Wasseraufbereitung, restliche: Dampferzeugung.

Tabelle 14: Vergleich der Zusammensetzung des Wasserwerksrückstandes aus Flanitz (Durchschnittswerte aus eigenen Analysen und Analyse Blasy Busse, siehe Tabelle 13) mit den Grenzwerten der Abwasserverordnung.

	WWR Flanitz	Grenzwert
	mg/L	Abwasserverordnung
	mg/L	mg/L
As	0,21	0,1
AOX	3,52	0,2
Pb	0,77	0,1
Cd	0,12	0,05
Cr	0,46	0,5
Cu	0,7	0,5
Ni	0,4	0,5
Zn	6,41	1

Die Elemente Arsen, Cadmium und Kupfer überschreiten die Grenzwerte der Abwasserverordnung um ca. das Doppelte, Blei und Zink um das 7-fache und der Summenparameter AOX überschreitet die Grenzwerte um das 20-fache. Die Schwermetallkonzentration für Chrom und Nickel liegen im Bereich der Grenzwerte.

Die für dieses Projekt verwendeten Schlämme der Trinkwasseraufbereitungsanlage Flanitz sind in Tabelle 15 dargestellt.

Tabelle 15: Schlämme der Trinkwasseraufbereitungsanlage Flanitz – Verwendung für geochemische und elektrokinetische Versuche.

Schlammbezeichnung	Ansäuerung	Zugabe Metallionen	Charge	pH	Leitfähigkeit μS/cm	TR Gew.-%
WWR-1	keine	keine	2001	7,2	800	4,3
WWR-2	keine	keine	2002	7,0	590	4,3
WWR-3	keine	keine	2003	7,1	520	3,2
WWR-4	16 mL H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (65%)/L	keine	2002	6,0	19400	
WWR-5	16 mL H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (65%)/L	6,6 mL As-Lösung (C <sub>As</sub> =1000mg/L)	2002	6,0	20000	5,1
WWR-6	21 mL H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (65%)/L	6,6 mL As-Lösung (C <sub>As</sub> =1000mg/L)	2002	5,5	22600	5,4

Bei den Schlämmen der Trinkwasseraufbereitungsanlage Flanitz wird zum ersten nach der Charge unterschieden (aus dem Jahr 2001, 2002 und 2003). Des Weiteren wurden die Schlämme z. T. angesäuert oder mit Metallionen versetzt. Dabei wurden je nach Schlamm unterschiedliche Mengen an Salpetersäure hinzugegeben und anschließend über Nacht auf einen Rührer umgerührt. Die Metallionenlösung wurde – falls erforderlich - am folgenden Tag hinzugegeben und der Schlamm wiederum einige Stunden umgerührt.

## 2 Chemische Methoden

### 2.1 Schlammaufbereitung, Tests

#### 2.1.1 Totalaufschluss

Zur Bestimmung des Gesamtgehaltes verschiedener Elemente ist ein Totalaufschluss notwendig. Dabei wurde nach 3 verschiedenen Methoden aufgeschlossen.

Je etwa 20 mg Trockenmasse ( $m_T$ ) Probe wurde in ein PTFE-Aufschlussgefäß gegeben und anschließend ein Säuregemisch, bestehend aus 2 mL HF (40%) und 8 mL HNO<sub>3</sub> (65%) zugegeben. Anschließend wurden die Proben bei 200°C über 60 min in einem Mikrowellendruckaufschlussgefäß (Modell Maassen der Firma Berghof, DAP-60-Aufschlussgefäße) aufgeschlossen. Man erhielt eine klare Aufschlusslösung ohne sichtbaren Rückstand (Aufschlussmethode 1, Tabelle 16). Bei der Auswertung der Messungen stellte sich aber heraus, dass eine Einwaage von nur 20 mg zu gering ist und zu z. T. relativ hohen Schwankungen in den Analysenergebnissen führten (siehe Kapitel IV1.1.2.1). In der gängigen Literatur (siehe nächster Absatz) werden für Aufschlüsse von Boden- oder Schlammproben höhere Einwaagen vorgeschlagen. Es wurde daher für die weitere Schlammanalytik auf andere Aufschlussmethoden umgestiegen.

In der Literatur werden für Aufschlüsse mit anschließender Metall-/Schwermetallanalytik für Boden-/Schlammproben Einwagen zwischen  $m_T = 100$  und  $m_T = 5000$  mg empfohlen [167-186], wobei für Mikrowellendruckaufschlüsse die Einwaagen zwischen 100 und 1000 mg und die Säuremengen zwischen 3 und 20 mL liegen [170, 171, 175-177, 179-181, 183].

Die weitere Schlammanalytik wurde nach dem Aufschlussverfahren nach der aktuellen EN-Norm zur Bestimmung von Spurenelementen und Phosphor in Schlämmen durchgeführt

[179]. Dabei werden die Schlämme bei 105°C im Trockenschrank getrocknet (nach [187]), anschließend mit einer Achatmühle (Fritsch Pulverisette, Typ 06/102) auf einen mittleren Korndurchmesser auf < 0,1 mm gemahlen. Zur Kontrolle wird die Probe durch ein Sieb mit einer Maschenweite von 100 µm gesiebt (Analysensieb Firma Retsch, Maschenweite 100 µm). Für den Mikrowellendruckaufschluss werden ca.  $m_T = 300$  mg der Probe eingewogen, in ein Teflongefäß gefüllt und 6 mL HCl (37%) und 2 mL HNO<sub>3</sub> (65%) zugegeben (Verfahren C nach [179]). Die Probe wird 10 min bei 140°C, anschließend 55 min bei 185°C aufgeschlossen. (Da zu den Aufschlusstemperaturen keine genauen Angaben in der verwendeten EN-Norm gegeben werden, wurden vorgeschlagene Temperaturen nach [175, 188] übernommen). Danach wird der Aufschluss auf Raumtemperatur abgekühlt, die gesamte Lösung durch ein Filterpapier (Papierfilter Schleicher&Schuell, 589<sup>1</sup>, Schwarzbrand, aschefrei) filtriert und der unlösliche Rückstand auf dem Filterpapier mit etwas Wasser nachgewaschen. Das Filtrat wird in einen Messkolben mit geeignetem Nennvolumen gefüllt (Angabe nach [179]: 25 bis 100 mL, in dieser Arbeit wurden die Proben auf 50-100 mL verdünnt) und bis zur Marke mit destilliertem Wasser aufgefüllt (Aufschlussmethode 2, Tabelle 16). Anschließend wird an den Proben die Elementanalytik durchgeführt (siehe Kapitel III.2.2).

Das Aufschlussverfahren und die anschließende Analytik für das Element Arsen wurde nach der Methode von [175] durchgeführt (spezielles Aufschlussverfahren für die Arsenanalytik in Schlämmen), da die im Königswasser enthaltene Salpetersäure zu Störeffekten bei der Analytik an der Flammen-AAS führt, die Salzsäure führt zu Störeffekten bei der Analytik an der ICP-MS. Außerdem beschreibt die Methode nach [175] ein Aufschlussverfahren für einen Standard (NIST SRM 2781), der bei der Schlammaufbereitung in dieser Arbeit als Kontrolle mitgelaufen ist und anschließend mitvermessen wurde. Bei der Methode nach [175] werden  $m_T = 250$  mg Probe in ein Teflongefäß gefüllt und 5 mL HNO<sub>3</sub> (65%) und 5 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (95-97%) hinzugegeben. Die Proben werden in einem Mikrowellendruckaufschlussgerät bei Temperaturen bis zu 190°C aufgeschlossen. In dem in dieser Arbeit verwendeten Mikrowellendruckaufschlussgerät (Berghof Maassen) wurden die Proben 10 min bei 100°C und 55 min bei 190°C aufgeschlossen (möglichst ähnliche Parameterwahl nach der Vorgabe in [175], dort wurde ein Mikrowellendruckaufschlussgerät von CEM verwendet). Bei Beendigung des Aufschlusses wurden die Proben auf Zimmertemperatur abgekühlt, in 125 mL Pyrex-Erlenmeyerkolben transferiert und auf 100 mL aufgefüllt. Anschließend wurde das in der Probe befindliche HNO<sub>3</sub> abgedampft, indem man die Proben auf einer heißen Platte, die eine Oberflächentemperatur von ca. 175°C hat, erhitzte. Insgesamt sollen dabei ca. 25 mL der Probe abgedampft werden (Aufschlussmethode 3, Tabelle 16). Da sich nach dem Abdampfen in der Lösung meist noch ein leichter weißer, griesiger Rückstand befand (vermutlich ungelöstes Silikat), wurden die Probe gefiltert (0,45µm-Filter, Sartorius, Minisart NML). Die Filtration wurde nicht in der Veröffentlichung beschrieben, wird aber bei Bildung eines Rückstandes nach Mikrowellendruckaufschlüssen vorgeschlagen [171]. In Tabelle 16 sind die verschiedenen Aufschlussmethoden aufgelistet.

Zur Kontrolle der Analysenergebnisse wurden bei jedem Aufschluss Schlammstandards mitaufgeschlossen und mit den Realproben weiter aufbereitet. Es wurden je eine Realprobe und ein Standard in zwei Aufschlussgefäßen aufgeschlossen, in den restlichen 2 der 6 Aufschlussgefäße wurde ein Säureblindwert mitgefahren.

Tabelle 16: Aufschlussmethoden.

Aufschlussmethode	1	2 nach [179]	3 nach [175]
Probenmenge $m_T$	ca. 20 mg	ca. 300 mg	ca. 250 mg
Auflösungslösung	2 mL HF (40%), 8 mL HNO <sub>3</sub> (65%)	6 mL HCl (37%) 2 mL HNO <sub>3</sub> (65%)	5 mL H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (95-97%) 5 mL HNO <sub>3</sub> (65%)
Auflösungsschritt 1	60 min, 200°C	10 min, 140°C	10 min, 100°C
Auflösungsschritt 2		55 min, 185°C	55 min, 190°C
Weitere Nachbereitung		Filtration, Filterpapier	Abdampfen z. T. Filtration (0,45 µm-Filter)
Verdünnung des Aufschlusses	keine	25-100 mL	100 mL
Verwendeter Standard	BCR 144 R	NIST SRM 2781/BCR 144 R	NIST SRM 2781
Mikrowelle	Berghof	Berghof	CEM/Berghof

Für Aufschlussmethode 1 (Tabelle 16) wurde ein Standard des Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM) verwendet, Standard „CRM 144 R, sewage sludge from domestic origin“, für Aufschlussmethode 2 und 3 (siehe Tabelle 16) wurde ein Standard des National Institute of Standards and Technology (NIST) verwendet, Standard „SRM 2781 domestic sludge“. Die Aufschlüsse wurden in der Berghof-Mikrowellengerät durchgeführt.

Vor dem Aufschließen der Realproben wurden z. T. nur die Standards aufgeschlossen, um sicherzugehen, ob das Verfahren funktioniert. Die Wiederfindungen der unterschiedlichen Aufschlussverfahren sind in Kapitel IV1.1.2 dargestellt. Dabei wurde für Methode 2 (Tabelle 16) in je 2 Aufschlussgefäße die 2 Standards (NIST SRM 2781 und BCR 144 R) aufgeschlossen, in den 2 restlichen Aufschlussgefäßen sind Blindwerte mitgelaufen. Die Aufschlüsse wurden in dem Berghof-Mikrowellengerät durchgeführt. Bei dem Kontrollaufschluss für die Arsenanalytik (Methode 3, Tabelle 16) wurde der Standard in der CEM- und in dem Berghof-Mikrowellengerät aufgeschlossen. In dem CEM-Mikrowellendruckaufschlussgerät wurde deswegen aufgeschlossen, da auch in dem verwendeten Verfahren [175] ein Mikrowellengerät von derselben Firma verwendet wurde. Das CEM-Mikrowellendruckaufschlussgerät nimmt 12 Gefäße auf; es wurde in 9 Gefäßen der Standard aufgeschlossen, in 3 Gefäßen ist ein Säureblindwert mitgelaufen. Für die weitere Arsenanalytik wurde wegen der Gefahr der Verdreckung der Aufschlussgefäße des CEM-Mikrowellengeräts auf das Mikrowellengerät von Berghof umgestiegen. Hier wurde der Standard in 4 Gefäßen aufgeschlossen, in den 2 restlichen Gefäßen ist ein Säureblindwert mitgelaufen. Dieser Aufschluss wurde 2-mal durchgeführt. Für Aufschlussmethode 1 in Tabelle 16 wurde vor der Realprobenanalytik kein Aufschluss speziell zur Bestimmung der Wiederfindungen durchgeführt. In Kapitel IV1.1.2 sind aber trotzdem Wiederfindungen dargestellt. Sie stammen von BCR-144-R-Standards, die bei 2 Aufschlüssen mitgelaufen sind.

### 2.1.2 Elutionstest

Als Elutionstest wurde der vorgeschriebene DEV-S4-Test (DIN 38414/4 [189]) durchgeführt, bei dem zerkleinertes Probenmaterial (TR) im Verhältnis 1:10 mit entionisiertem Wasser gemischt und 24 Stunden geschüttelt wird. Anschließend wird im Eluat die Leitfähigkeit, der pH-Wert und die Konzentration der Inhaltsstoffe untersucht.

### 2.1.3 Sequentielle Extraktion

Um Informationen zur Differenzierung der Bindungsfestigkeiten von Metallen zu erhalten, ist die Anwendung von Extraktionssequenzen möglich. Die Probe wird in mehreren getrennten Schritten mit verschiedenen Extraktionsmitteln behandelt und die einzelnen Phasen dabei sequentiell gelöst. Die an den jeweiligen Phasen gebundenen Metalle gehen dabei ebenfalls in Lösung. Dadurch entsteht die Möglichkeit, Bindungsformen für einzelne Elemente zu bestimmen. Dabei werden potentielle Schadstoffe nicht nach ihrem Gesamtgehalt, wie es bei einem Totalaufschluss der Fall ist, sondern nach ihren Bindungsfestigkeiten und ihrer Mobilisierbarkeit bewertet.

Für sequentielle Extraktion von Sedimenten und Schlämmen existieren zahlreiche Veröffentlichungen [190-224], wobei sich ein Großteil an der 1979 von Tessier [168] entwickelten Methode orientiert. Für diese Arbeit wurden die Schlämme nach einer an der TU Hamburg-Harburg entwickelten Methode für Schlämme aus der Trinkwasseraufbereitung extrahiert [3, 190], deren Extraktionssequenzen in Tabelle 17 dargestellt ist.

Tabelle 17: Extraktionssequenz zur Bestimmung von Bindungsformen in Schlämmen, nach [3, 190].

---

<b>1. Austauschbare Kationen:</b> Ammoniumacetat ( $c=1$ mol/L), pH=7, Feststoff/Lösung: 1:20, Schüttelzeit: 2 Stunden
<b>2. Leicht lösliche Phasen:</b> Natriumacetat ( $c=1$ mol/L), pH=5, Feststoff/Lösung: 1:20, Schüttelzeit: 5 Stunden
<b>3. Leicht reduzierbare Phasen:</b> Hydroxylammoniumchlorid ( $c=0,1$ mol/L), Zugabe von $\text{HNO}_3 \Rightarrow$ pH=2, Feststoff/Lösung: 1:100, Schüttelzeit: 12 Stunden
<b>4. Mäßig reduzierbare Phasen:</b> Ammoniumoxalat ( $c=0,2$ mol/L) mit Oxalsäure ( $c=0,2$ mol/L), pH=3, Feststoff/Lösung: 1:100, Schüttelzeit: 24 Stunden
<b>5. Organische Substanzen und Sulfide:</b> langsame Zugabe von wenigen mL $\text{H}_2\text{O}_2$ (30%), bei 85°C eindampfen, bis Probe eine weißliche Farbe angenommen hat, Aufnehmen in Ammoniumacetat ( $c=1$ mol/L), Feststoff/Lösung: 1:100, Schüttelzeit: 12 Stunden
<b>6. Residualfraktion:</b> Königswasseraufschluss nach EN 13346 [179]

---

Bei dieser Extraktionssequenz werden in sechs Extraktionsschritten leicht austauschbare bis residual gebundene Fraktionen erfasst. Es wurde eine Probe von  $m_T = 500$  mg in 50-mL-Zentrifugenröhrchen (Polypropylen) eingewogen und die erste Extraktionslösung hinzugegeben. Nach Schüttelzeit und Zentrifugation der Probe (15 Minuten bei 4000 U) wurde das Überstandswasser abpipettiert und die Extraktionslösung des zweiten Schrittes hinzugegeben. Für die weiteren Schritte wurde analog vorgegangen. Das Überstandswasser wurde jeweils membranfiltriert ( $0,45 \mu\text{m}$ ) und mit konzentrierter Salzsäure angesäuert.

Die Trennschärfe zwischen den einzelnen Phasen ist nicht immer gleich, so dass eine Zuordnung zu bestimmten Mineralphasen nur begrenzt zutrifft [225]. In [190] wird detailliert auf die Probleme bei der sequentiellen Extraktion eingegangen, die hier kurz erläutert werden sollen. Grundsätzlich ist zu beachten, dass der Großteil der Auslaugungsschritte weder phasenspezifisch noch selektiv ist, sondern es sich vielmehr um definierte Gruppen handelt, die intern unterschiedliche Bindungsphasen für die verschiedenen Elemente aufweisen können. Untersuchungen haben ergeben, dass carbonatgebundene und leicht reduzierbare Elemente gut definiert sind [226], wohingegen kationenaustauschbare und organisch gebundene Elemente schlecht definiert sind [227]. Probleme bereiten auch hohe Anteile an organischen Substanzen, die je nach pH-Wert unterschiedlich gute Sorbenten darstellen. Bei niedrigen pH-Werten stellen sie bessere Sorbenten als mineralische Komponenten dar, bei

höheren pH-Werten findet eine stärkere Desorption von Metallkomplexen statt [228]. Als besonders kritisch stellen sich Materialien mit hohen Carbonatgehalten heraus. Bei der Trocknung der Probe können Veränderungen an der Oberfläche stattfinden, was vor allem einen Einfluss auf die kationenaustauschbaren Anteile hat.

Bei der Wahl der Extraktionslösungen für die für diese Arbeit verwendete Extraktion treten unterschiedliche Probleme auf, auf die in [190] eingegangen wird. Auf die Verwendung von Chloridverbindungen zur Bestimmung der kationenaustauschbaren Elemente wurde in dieser Arbeit verzichtet, da sich für verschiedene Elemente spezifische Freisetzungseffekte ergeben, so bildet z.B. Cadmium lösliche Chloro-Komplexe. Bei Untersuchungen an kontaminierten Schlämmen stellte sich die Verwendung von Ammoniumacetat als besseres Extraktionsmittel heraus [227]. Bei der Extraktion der carbonatisch gebundenen Fraktion (leicht lösliche Phasen) entschied man sich für die von [168] vorgeschlagene Methode (Verwendung einer bei pH 5 gepufferten Natriumacetatlösung), da bei der Verwendung von sauren Kationenaustauscherharzen, wie sie bei [229] eingesetzt werden, vor allem Schlämme mit einem hohen organischen Anteil Probleme bereiten. Bei einer anderen Methode, bei der die leicht löslichen Phasen durch ein Einleiten von CO<sub>2</sub>-Gas gelöst werden sollen [230], können eventuell die gelösten Elemente als Oxide ausfallen. Bei der Lösung der mäßig reduzierbaren Phasen hat man sich für einen Ammoniumoxalatpuffer entschieden, da bei der Wiederholung dieser Extraktion nur relativ wenig zusätzliche Metallanteile in Lösung gehen [231]. Als kritischer Schritt stellt sich die Behandlung mit Wasserstoffperoxid heraus, bei der der organisch gebundene Anteil gelöst werden soll. Vor allem hier können Sekundärprozesse stattfinden, bei denen es zu einer Wiederadsorption bzw. -ausfällung von bereits gelösten Elementen an die suspendierten Schlamm- bzw. Bodenpartikeln kommen kann [232]. Auch werden organische *und* sulfidisch gebundene Komponenten gelöst. Da aber kein Verfahren existiert, das eine Auftrennung von organischer und sulfidischer Substanz ermöglicht, wurde dieser Extraktionsschritt unter Verwendung von Wasserstoffperoxid durchgeführt. Organische Lösungsmittel [233] scheinen für den Routinebetrieb wenig geeignet, sie wurden für diese Extraktionssequenz nicht verwendet [227].

#### 2.1.4 Glühverlust

Der Glühverlust (GV) wurde nach EN 12879 [234] bestimmt. Die bei 105°C getrocknete Probe wird bei 550°C geglüht, der Glühverlust stellt die Differenz zwischen Trockenmasse vor der Glühung und Restmasse nach der Glühung dar. Bei Klärschlämmen stellt der Glühverlust den Anteil an organischer Substanz dar. Bei überwiegend anorganischen Schlämmen wie Schlämmen aus der Trinkwasseraufbereitung können große Teile des Glühverlustes aus dem Verlust von Kristallwasser und der Verbrennung von Teilen der Carbonate herrühren. Der Glühverlust bei den hier untersuchten Schlämmen ist also nicht ohne weiteres der organischen Substanz gleichzusetzen.

#### 2.1.5 Zetapotenzialmessungen

Die Zetapotenzialmessungen wurden mit einem Zetaphoremeter (Zetaphoremeter IV der Firma CAD INSTRUMENTATION) durchgeführt.

Bei dieser Messmethode werden die Schlammproben zunächst verdünnt (1:1000). Anschließend werden sie bei unterschiedlichen pH-Werten (Veränderung der pH-Werte der Probe durch tröpfchenweises Zugeben von 0,1 molarer NaOH bzw. 0,1 molarer HCl) vermessen. Dabei wird in einer Zelle mit Hilfe von zwei Palladiumelektroden ein elektrisches Feld angelegt und die Bewegung der Partikel (Partikelgrößen zwischen 0,1 und 50  $\mu\text{m}$ ) optisch aufgenommen. Über die Bewegung der Partikel werden die Elektrophorese und daraus das Zetapotenzial berechnet. Als Ergebnis erhält man für jede Probe eine Verteilung des Zetapotenzials in Abhängigkeit des pH-Wertes.

### 2.1.6 Schlammaufbereitung für Messungen mittels IR-Spektrometrie, Rasterelektronenmikroskopie und Röntgendiffraktometrie

Für die Analytik am Infrarotspektrometer (IR) und am Röntgendiffraktometer (XRD) wurden die Schlammproben bei 105°C getrocknet und anschließend mit einer Achatmühle (Fritsch Pulverisette, Typ 06/102) auf eine Korngröße von < 0,1 mm gemahlen. Für die Analytik am Rasterelektronenmikroskop (REM) wurden die Schlammproben bei 105°C getrocknet und mit einem Mörser zerkleinert.

## 2.2 Mess- und Analysemethoden

In Tabelle 18 sind die unterschiedlichen Mess- und Analysemethoden für die verschiedenen Elemente und Materialien dargestellt.

Tabelle 18: Mess- und Analysemethoden für verschiedene Elemente und Materialien.

Einsatzbereich	Mess- und Analysemethode	Probenmaterial
Aluminium	AAS, Bestimmung mittels Atomabsorptionsspektroskopie bei 309,3 nm, Graphitofen, nach Perkin Elmer [235] ICP-MS, quantitatives Verfahren	Lösung
Arsen	AAS, Bestimmung mittels Atomabsorptionsspektroskopie bei 193,7nm, Flamme, nach [175, 236, 237] ICP-MS, quantitatives Verfahren	Lösung
Blei	AAS, Bestimmung mittels Atomabsorptionsspektroskopie bei 283,3 nm, Graphitofen, nach Perkin Elmer [235] ICP-MS, quantitatives Verfahren	Lösung
Cadmium	AAS, Bestimmung mittels Atomabsorptionsspektroskopie bei 228,8 nm, Graphitofen, nach Perkin Elmer [235] ICP-MS, quantitatives Verfahren	Lösung
Calcium	Flammenphotometrie ICP-MS, quantitatives Verfahren	Lösung
Chrom	AAS, Bestimmung mittels Atomabsorptionsspektroskopie bei 357,9 nm, Graphitofen, nach Perkin Elmer [235] ICP-MS, quantitatives Verfahren	Lösung
Cobalt	AAS, Bestimmung mittels Atomabsorptionsspektroskopie bei 240,7 nm, Graphitofen, nach [235] ICP-MS, quantitatives Verfahren	Lösung
Eisen	Flammenphotometrie ICP-MS, quantitatives Verfahren	Lösung
Kalium	Flammenphotometrie ICP-MS, quantitatives Verfahren	Lösung
Kupfer	AAS, Bestimmung mittels Atomabsorptionsspektroskopie bei 324,8 nm, Graphitofen, nach Perkin Elmer [235]	Lösung

Kupfer	ICP-MS, quantitatives Verfahren	Lösung
Lithium	AAS, Bestimmung mittels Atomabsorptionsspektroskopie bei 670,8 nm, Graphitofen, nach Perkin Elmer [235]	Lösung
Magnesium	Flammphotometrie ICP-MS, quantitatives Verfahren	Lösung
Mangan	AAS, Bestimmung mittels Atomabsorptionsspektroskopie bei 279,5 nm, Graphitofen, nach Perkin Elmer [235] ICP-MS, quantitatives Verfahren	Lösung
Natrium	Flammenphotometrie ICP-MS, quantitatives Verfahren	Lösung
Nickel	AAS, Bestimmung mittels Atomabsorptionsspektroskopie bei 232 nm, Graphitofen, nach Perkin Elmer [235] ICP-MS, quantitatives Verfahren	Lösung
Rubidium	AAS, Bestimmung mittels Atomabsorptionsspektroskopie bei 780 nm, Graphitofen, nach Perkin Elmer [235]	Lösung
Selen	ICP-MS, quantitatives Verfahren	Lösung
Zink	AAS, Bestimmung mittels Atomabsorptionsspektroskopie bei 213,9 nm, Graphitofen, nach Perkin Elmer [235] Flammenphotometrie ICP-MS, quantitatives Verfahren	Lösung
Phosphat	IC	Lösung
Sulfat	IC	Lösung
TC	IR-Spektrometrie	Feststoff
TOC	IR-Spektrometrie	Feststoff
Carbonat	IR-Spektrometrie (indirekt)	Feststoff
Struktur, Gefüge, Morphologie, qualitative Elementzusammensetzung, Phasencharakterisierung	REM/EDX	Feststoff
Phasenidentifizierung	XRD	Feststoff

Die Elementanalytik mittels Atomabsorptionsspektroskopie wurde entweder an der Graphitrohr-AAS (Modell Perkin Elmer Atomic Absorption Spectrometer 4100) oder an der Flammen-AAS (Modell Perkin Elmer Atomic Absorption Spectrometer 3300) durchgeführt. Für die Arsenmessungen (Schlammproben und Elektrolytlösungen) an der Flammen-AAS wurden als Reduktionsmittel Kaliumiodid und Ascorbinsäure hinzugefügt und im Anschluss sofort vermessen (nach [175, 236, 237]).

Die Flammenphotometriemessungen wurden an dem Modell Elex 6361, Eppendorf, durchgeführt.

Die Messung der Anionen erfolgte an dem Ionenchromatographen Dionex IC25 (Trennsäule AS4A, Vorsäule A64A, Leitfähigkeitsdetektion mit Suppression).

An der ICP-MS wurden die Elemente quantitativ gemessen, die Kalibrationsreihe wurde aus Kalibrationslösungen erstellt, denen ein Multielementstandard (ICP Multi Element Standard Solution VI CertiPUR, 30 Elemente, Merck) zugrunde lag. Die Konzentration dieser Lösungen wurde so gewählt, dass sie den Messbereich vieler wichtiger Schadstoffe umfasste. Die Proben wurden einfach bemessen. Z.T. wurden die Proben vor der quantitativen Messung halbquantitativ bemessen, um die Höhe der Konzentrationen in der Lösung abzuschätzen. Die halbquantitative Methode bezieht sich auf eine Nullwert-Messung und eine Referenzmessung. Die Messungen wurden an einem Modell von Perkin Elmer (Elan 6100) durchgeführt.

Für die Analytik am Rasterelektronenmikroskop wurde folgendes Modell benutzt: REM Leica Cambridge Instruments S 360 mit UHV Dewar X-flash Detektorsystem, EDX-Softwaresystem Easy Use/DER288M, Kathode Wolfram A052.

Die Röntgendiffraktometrie-messungen wurden an einem Röntgendiffraktometer der Firma Siemens (D500/501) an der TU Hamburg-Harburg, Arbeitsbereich Umweltschutztechnik, Arbeitsgruppe Dr. Joachim Gerth, durchgeführt. Die Messungen wurden mit einer Cu-Röhre (Cu-K-alpha-Strahlung) bei einer Spannung von 40 kV und einer Stromstärke von 30 mA vorgenommen.

Die Messungen am IR-Spektrometer LECO CS 225 wurden an der Technischen Universität München am Lehrstuhl für Ingenieurgeologie von Dipl.-Geol. Sabine Volland durchgeführt.

### 3 Versuchsaufbau und Ablauf der Versuche

#### 3.1 Elektrokinetische Zellen

##### 3.1.1 Zelle 1

Abbildung 17 zeigt eine Skizze von Zelle 1.

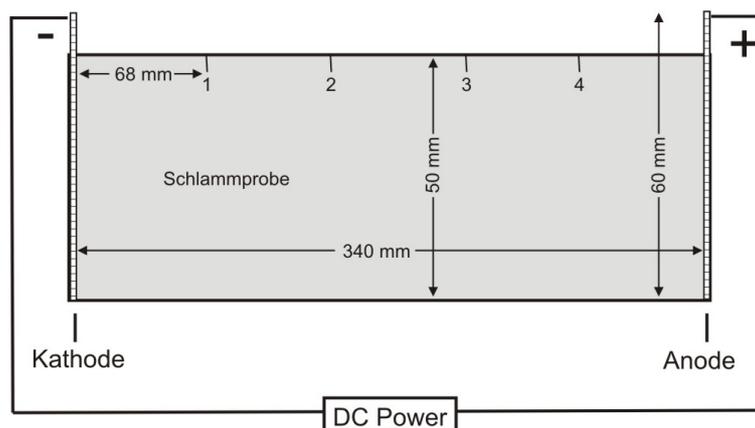


Abbildung 17: Zelle 1, Skizze.

Bei dieser Zelle handelt es sich um eine rechteckige, nach oben offene Wanne aus Acrylglas mit Zelleninnenmaßen  $340 \times 50 \times 50 \text{ mm}^3$  (850 mL Volumen). An der Wanne sind 6 Positionen (K für Kathode, 1, 2, 3, 4, und A für Anode) gekennzeichnet, die eine Längsunterteilung der Wanne in 5 gleichgroße Abschnitte darstellen. Sie dienen als Orientierungspunkte bei der Probenahme und bei den pH-Messungen. Als Elektroden wurden Platten der Größe  $50 \times 60 \text{ mm}^2$  mit einer Dicke von 1 mm an die gelochte Elektrodenhalterung geschraubt. Die Elektroden bestanden aus Titan, z. T. wurde für die Anode eine Graphitelektrode verwendet. Als Verdunstungsschutz wurde die Wanne mit einer maßgerechten Kunststoffplatte abgedeckt. Aufgrund der Gasentwicklung an den Elektroden (v. a. Wasserstoff an der Kathode, Sauerstoff an der Anode etc.) ist die Abdeckung nicht ganz an die Elektroden heranzuführen, ein Abstand von wenigen Millimetern ist empfehlenswert. Die Experimente wurden unter einem Abzug durchgeführt.

## 3.1.2 Zelle 2

Abbildung 18 zeigt eine Skizze und ein Foto des Versuchsaufbaus der Zelle 2.

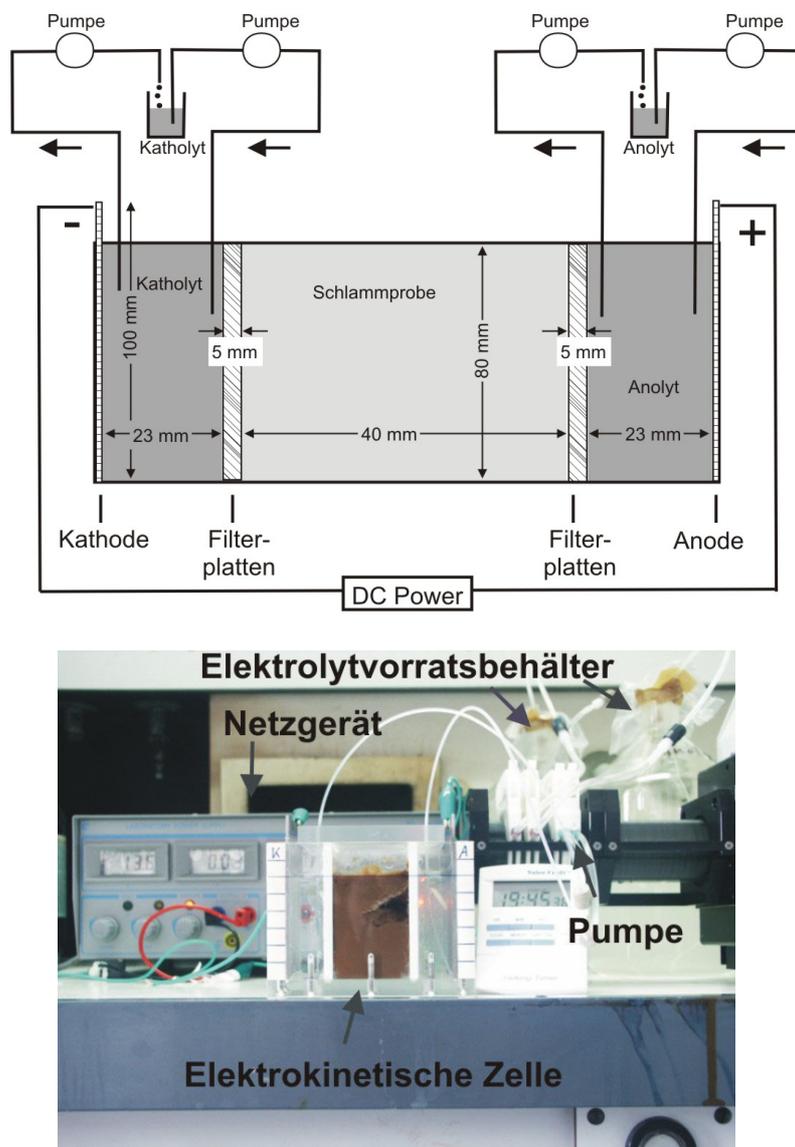


Abbildung 18: Zelle 2, Zellaufbau und Versuchsaufbau, Skizze und Photo.

Die Innenmaße der aus Plexiglas bestehenden Zelle betragen 100 mm (Breite) x 80 mm (Tiefe) x 80 mm (Höhe). An den jeweiligen Enden der Zelle wurden 2 mm dicke Titan-elektroden eingebaut. 23 mm von den Elektroden entfernt sind Filterplatten (Firma Robu Glasfiltergeräte), bestehend aus Borosilikatglas mit einem Porendurchmesser von  $1\ \mu\text{m}$  und einer Stärke von 5 mm, eingebaut. Die Filterplatten trennen die Probe von der Elektrode ab, um unerwünschte elektrochemische Reaktionen im Bereich der Elektroden mit dem Schlamm zu verhindern. Zwischen Filterplatte und Elektrode befindet sich eine Elektrolytlösung, über die eine gezielte pH-Kontrolle des Schlamms möglich ist. Außerdem hat die Elektrolytlösung den weiteren Vorteil, dass sie über den Versuchszeitraum hinweg leicht beprobt und analysiert werden kann, eine Schlammanalytik ist weitaus aufwändiger. Die Elektrolytlösungen werden über eine Pumpe (Ismatec) in Vorratsbehälter umgepumpt, die ca. das 10-fache

Volumen der jeweiligen Elektrolytlösung fassen. Dabei wird über einen Überlauf die jeweilige Elektrolytlösung abgepumpt, in den dazugehörigen Vorratsbehälter transferiert und aus diesem Vorratsbehälter wieder in den dazugehörigen Elektrolyten hineingepumpt. Für das Absaugen der Elektrolytlösung aus der Zelle wurden Tefzel-Schläuche mit einem Innendurchmesser von 2,4 mm (Postnova) verwendet, für das Einpumpen in die Zelle Tefzel-Schläuche mit einem Innendurchmesser von 1 mm (Postnova). Die verwendeten Tygenschläuche an der Pumpe hatten entweder Innendurchmesser von 2,79 mm (Schläuche zum Absaugen aus der Zelle, Postnova) oder Innendurchmesser von 1,85 mm (Einsaugen in die Zelle, Postnova). Das Umpumpen hat den Vorteil, dass die Pufferkapazität der Elektrolytlösung erhöht wird und der pH-Wert besser kontrolliert werden kann. Als Verdunstungsschutz wurde die Zelle mit einer maßgerechten Plexiglasplatte abgedeckt. Aufgrund der Gasentwicklung an den Elektroden (v. a. Wasserstoff an der Kathode, Sauerstoff an der Anode etc.) wurde die Abdeckung mit einem Abstand von wenigen Millimetern an die Elektroden herangeführt. Die Versuche wurden unter einem Abzug durchgeführt.

### **3.2 Elektrolytlösungen**

Elektrolytlösungen kamen nur bei Zelle 2 zum Einsatz. Dabei wurde für die Versuche 8 und 9 destilliertes Wasser verwendet, das mit Salpetersäure angesäuert wurde (pH 5, ähnlich [127]) wurde. Für Versuchs 9 wurde die Elektrolytlösung ebenfalls mit Salpetersäure angesäuert, anschließend wurden 2,3 g  $\text{NaNO}_3/\text{L}$  (ähnlich [128]) hinzugefügt. Bei Versuch 9 wurde zusätzlich die Elektrolytlösung über die Elektrolytvorratsbehälter umgepumpt (siehe Versuchsbeschreibung Tabelle 19).

### **3.3 Stromversorgung**

Die Stromversorgung erfolgte bei Zelle 1 und Zelle 2 jeweils über dasselbe Netzgerät. Dabei wurden die Elektroden mit Steckverbindungen über Schaltlitzen ( $1,5 \text{ mm}^2$  Aderquerschnitt) an das Netzgerät „Power Supply PS 2403-D“ der Fa. Conrad angeschlossen. Dieses Netzgerät ermöglicht eine stufenlose Spannungsversorgung von 0 bis 40 V (Gleichspannung). Da dieses Gerät auch eine Spannungs- und Stromanzeige besitzt, wurden die 2 Parameter an dem Netzgerät abgelesen. Im Verlauf der Versuche stellte sich aber heraus, dass bei geringen Stromstärken die Angaben zum Stromverbrauch nicht ausreichend exakt waren, es wurden daher z. T. Kontrollmessungen mit einem Multimeter durchgeführt. Messungen, die mit dem Multimeter gemessen wurden, sind in den Versuchsbeschreibungen extra vermerkt. Wenn keine Angaben zu der Art der Strom- und Spannungsmessung gemacht wurden, sind es Messungen des Netzgerätes.

### **3.4 Messung der Leitfähigkeit**

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden bei beiden Zellen mit einem Leitfähigkeitsgerät der Firma WTW (LF 318) durchgeführt. Die Leitfähigkeitsmessungen erfolgten außerhalb des elektrischen Feldes.

### 3.5 Messung des pH-Wertes

#### 3.5.1 Zelle 1

Die pH-Messungen wurden mit einem pH-Meter der Firma WTW (Modell pH 330/Set2) durchgeführt. Es wurde jeweils 1 mL Schlamm aus der Zelle entnommen und außerhalb des elektrischen Feldes vermessen. Dabei wurden die Proben nach der Entfernung von der Kathode bezeichnet, d.h. die Schlammprobe direkt an der Kathode wurde mit „K“ bezeichnet, die Schlammprobe, die in 10 cm Entfernung von der Kathode entnommen worden ist, wurde als „K+10“ bezeichnet.

#### 3.5.2 Zelle 2

Die pH-Messungen bei den Versuchen mit dieser Zelle wurden mit einem pH-Meter der Firma WTW (Modell 315i/Set) durchgeführt. Es wurde ca. 1 mL Schlamm aus der Zelle entnommen und außerhalb des elektrischen Feldes vermessen. Dabei wurden die pH-Werte des Schlammes an 2 Stellen gemessen, einmal im Abstand von 1 cm von der Filterplatte an der Katholytseite (Bezeichnung: „Schlamm Kath.“) und einmal im Abstand von 1 cm von der Filterplatte an der Anolytseite (Bezeichnung „Schlamm An.“). Die pH-Werte der Elektrolytlösungen werden als „Katholyt“ für die Probe aus dem Katholyten, und „Anolyt“ für die Probe aus dem Anolyten bezeichnet.

### 3.6 Probenahme

#### 3.6.1 Zelle 1

Am Ende des Versuchs wurden noch im elektrischen Feld die Schlammproben entnommen. Dafür wurden an den Positionen 1 bis 4 senkrecht zum Stromfluss Plastikschieber eingeführt, um den Schlamm in 5 unterschiedliche Bereiche zu trennen, anschließend wurde es aus diesen Bereichen abpipettiert. Der Schlamm wurde getrocknet und für die weitere Elementanalytik aufbereitet.

#### 3.6.2 Zelle 2

Während des Versuchs wurden in regelmäßigen Abständen Proben aus dem Katholyt und dem Anolyt entnommen, gefiltert (0,45µm-Filter, Sartorius, Minisart NML), mit einigen Tropfen HCl bzw. HNO<sub>3</sub> angesäuert und anschließend die Elementanalytik durchgeführt. Am Ende des Versuchs wurde noch im elektrischen Feld der komplette Katholyt und Anolyt aus der Zelle entnommen, filtriert (0,45µm-Filter, Sartorius, Minisart NML), mit HCl bzw. HNO<sub>3</sub> angesäuert und anschließend ebenfalls analysiert. Die Schlammprobe aus dem Zellenkompartiment in der Mitte wurde ebenfalls abgefüllt, bei 105°C getrocknet [187] und für die weitere Analytik aufbereitet. Die Filterplatten, die die Elektrolytlösungen vom Schlammkompartiment abtrennen, wurden am Ende des Versuchs mit HCl (halbkonz.) versetzt, um die dort sorbierten Elemente zu lösen. Auch an diesen Proben wurde anschließend eine Elementanalytik durchgeführt (siehe Kapitel III.2.2). Die Elektroden wurden in eine HCl-Lösung versetzt und anschließend an der Lösung eine Elementanalytik durchgeführt.

### 3.7 Ablauf der Versuche

In Tabelle 19 sind die Versuchsbedingungen der elektrokinetischen Versuche dargestellt.

Tabelle 19: Elektrokinetische Versuche, Versuchsbedingungen.

Versuch	Zelle	Schlamm	Vol. Schlamm	Elektrolytlös.	Vol. Elektrolytlös.	Elektroden	Dauer (h)	Spannung (V)	Strom (mA)
Versuch 1	1	Synth.-1	500	keine		K: Titan A: Graphit	26	20 (k)	20
Versuch 2	1	Synth.-2	600	keine		K: Titan A: Graphit	27	20 (k)	270/380
Versuch 3	1	Synth.-3	490 mL	keine		K: Titan A: Graphit	49,7	3,4 (k)	20
Versuch 4	1	Synth.-4	310 mL	keine		Titan	67	20 (k)	10
Versuch 5	1	WWR-1	650	keine		Titan	144	35 (k)	10/2,2 (Multi)
Versuch 6	1	WWR-1	650	keine		Titan	144	35 (k)	13,5/5,5 (Multi)
Versuch 7	2	WWR-2	140 mL	H <sub>2</sub> O mit H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> angesäuert, ohne Pumpsystem	Anolyt: 62 mL Katholyt: 62 mL	Titan	2,25	40 (k)	16,7/3,9 (Multi)
Versuch 8	2	WWR-4	140 mL/220 mL	H <sub>2</sub> O mit H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> angesäuert, ohne Pumpsystem	Anolyt: 62 mL/100 mL Katholyt: 62 mL/100 mL	Titan	4	14/17	23 (k)
Versuch 9	2	WWR-6	210 mL	NaNO <sub>3</sub> mit H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> angesäuert, mit Pumpsystem	Anolyt: 100 mL+1000 mL Katholyt: 100 mL+1000 mL	Titan	120	11,8/18	30 (k)

Bei Versuch 8 sind in Tabelle 19 jeweils 2 verschiedene Schlamm- und Elektrolytlösungsvolumina eingetragen. Das kommt daher, dass nach 2 Stunden Versuchsdauer das Schlamm- und Elektrolytlösungsvolumen erhöht wurde. Bei Versuch 9 sind jeweils 2 Angaben für die Elektrolytlösungsvolumina angegeben. Der erste Wert bezeichnet die Menge, die sich in den Elektrolytkompartimenten der Zelle befindet, der zweite Wert die Menge, die sich in Elektrolytvorratsbehältern befindet. Bei dem Netzgerät ist es möglich, entweder die Stromstärke oder die Spannung konstant einzustellen. In Tabelle 19 ist der Wert, der konstant eingestellt wurde, mit einem „k“ versehen. Bei den Versuchen wurden z. T. Unterschiedliche Elektroden an Kathode und Anode verwendet. In der Spalte „Elektrode“ bedeutet daher „K“ die Kathode und „A“ die Anode.

## 4 Verwendete Reagenzien

Aluminiumsulfat Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18H<sub>2</sub>O (Baker, Baker Analyzed)

Ammoniumacetat CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> (Merck, p.a.)

Ammoniumoxalat monohydrat C<sub>2</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O (Riedel-deHaen, puriss.)

Arsenlösung (c<sub>As</sub> = 1000mg/L, Atomabsorptionsspektroskopie-Standardlösung, angesetzt mit As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NaOH, HNO<sub>3</sub>, Fluka)

Calciumcarbonat CaCO<sub>3</sub> (Merck, gefällt, p.a.)

Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Lösung (c<sub>Cr</sub> = 996±5 mg/L, Atomabsorptionsspektroskopie-Standardlösung Merck)

Fluorwasserstoffsäure HF 40% (Merck, p.a.)  
Huminsäure (Roth)  
Hydroxylammoniumchlorid  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  (Merck p.a.)  
Magnesiumnitrat  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Merck, p.a.)  
Natriumacetat  $\text{CH}_3\text{COONa}$  (Merck p.a.)  
Natriumcarbonat  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Merck, wasserfrei, p.a.)  
Natriumnitrat  $\text{NaNO}_3$  (Merck, p.a.)  
Oxalsäure wasserfrei  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$  (Fluka, puriss. p.a.)  
Salpetersäure  $\text{HNO}_3$  65% (Merck, selectipur)  
Salpetersäure  $\text{HNO}_3$  65% (Merck, p.a.)  
Salzsäure  $\text{HCl}$  30% (Riedel-de Haen, p.a.)  
Salzsäure  $\text{HCl}$  37% (Merck, p.a.)  
Schwefelsäure  $\text{H}_2\text{SO}_4$  95-97% (Merck, p.a.)  
Standard CRM 144 R, sewage sludge from domestic origin, Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM)  
Standard SRM 2781 domestic sludge, National Institute of Standards and Technology (NIST)



## **IV Ergebnisse und Diskussion**

### **1 Geochemische Charakterisierung des Schlamm**

#### **1.1 Totalaufschluss**

##### **1.1.1 Zusammensetzung des Schlamm**

Abbildung 19 zeigt eine Totalanalyse des Wasserwerksrückstandes Flanitz. Dabei wurde das Element As nach Aufschlussmethode 3 (Kapitel III2.1.1) aufgeschlossen, die weiteren Elemente nach Aufschlussmethode 2 (Kapitel III2.1.1) Die Analytik wurde mittels AAS und Flammenphotometrie (Kapitel III2.2) durchgeführt. Die Werte der Totalanalyse sind auch in Kapitel III1.2, Tabelle 13 aufgelistet. Als Vergleich wurden in derselben Abbildung die Konzentrationen (Durchschnittswerte) von 19 im Rahmen einer Doktorarbeit untersuchten Schlämme [3] aufgetragen.

Die Schwermetallkonzentrationen im Wasserwerksrückstand aus Flanitz liegen zwischen 1,7 mg/kg TR für Cd und 163 mg/kg TR für Zn. Im Gegensatz dazu liegen die Durchschnittswerte der Schwermetallkonzentrationen im Rahmen einer Doktorarbeit untersuchten Wasserwerksschlämme [3] deutlich höher. Diese liegen zwischen 37 mg/kg TR für Cd und 1300 mg/kg TR für Zn. Zu beachten ist auch, dass es sich hierbei um Durchschnittswerte handelt.

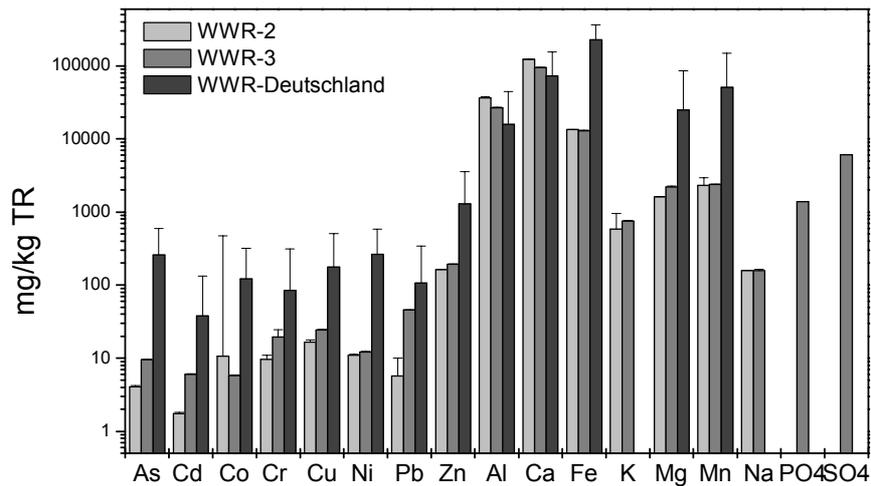


Abbildung 19: Totalanalyse des Wasserwerksrückstandes Flanitz. As: Aufschlussmethode 3, Analytik AAS, weitere Elemente: Aufschlussmethode 2, Analytik AAS, Flammenphotometrie, IC. „WWR-2“: Charge aus dem Jahre 2002, „WWR-3“: Charge aus dem Jahre 2003, „WWR – Deutschland“: Durchschnittswerte einer Untersuchung an 19 Schlämmen aus der Trinkwasseraufbereitung [3].

Der Konzentrationsdurchschnittswert bei den im Rahmen des Projekts untersuchten Schlämmen liegt für Arsen z.B. bei 260 mg/kg TR, die höchste Arsenkonzentration beträgt aber 1185 mg/kg TR. Als Vergleich: die Arsenkonzentration im Wasserwerksrückstand aus Flanitz liegt zwischen 4 und 10 mg/kg TR.

Die Hauptbestandteile im Wasserwerksrückstand sind Ca (ca. 10 Gew.-%), Al (ca. 4 Gew.-%), Fe (ca. 1,3 Gew.-%) und Mn (ca. 0,2 Gew.-%). Die hohe Calciumkonzentration hat ihre Ursache in der Zugabe von Kalkmilch vor der ersten Filterstufe und der Verwendung von Marmorkiesfiltern in der zweiten Filterstufe. Al stellt aufgrund der Verwendung von Aluminiumsulfat als Flockungsmittel einen Hauptbestandteil des Wasserwerksrückstandes dar. Fe und Mn sind im Rohwasser enthalten und werden somit nach der Flockung im Wasserwerksrückstand aufkonzentriert. Ergebnisse zur mineralogischen Zusammensetzung des Schlammes sind in Kapitel IV1.7 und Kapitel IV1.8 nachzulesen.

## 1.1.2 Bestimmung der Wiederfindungen verschiedener Schlammstandards

### 1.1.2.1 Totalaufschluss mit Flußsäure

Diese Aufschlussmethode ist in Tabelle 16 als Methode 1 angegeben. Es wurde der Standard BCR 144 R aufgeschlossen und anschließend an der AAS vermessen. Abbildung 20 zeigt die Wiederfindung für verschiedene Elemente.

Die Wiederfindungen schwanken zwischen 60 und 125%, die Fehler bewegen sich in Bereichen zwischen 8 und 17%. Insgesamt liegen die Schwankungsbreiten der Wiederfindungen und auch die Fehler bei diesem Aufschlussverfahren höher als beim Königwasseraufschluss (siehe Kapitel IV1.1.2.2) und bei dem speziellen Aufschlussverfahren für das Element Arsen (siehe Kapitel IV1.1.2.3), was vermutlich an der - im Gegensatz zum Königwasseraufschluss und zum Aufschlussverfahren für das Element Arsen – geringen Einwaage liegt. Für den Totalaufschluss wurden 20 mg Probe eingewogen, für die beiden anderen Aufschlussverfahren zwischen 250 und 300 mg. Es wurde für die weitere Analytik auf ein Aufschluss-

verfahren mit Königswasser (siehe Kapitel IV1.1.2.2) und ein spezielles Aufschlussverfahren für das Element Arsen (siehe Kapitel IV1.1.2.3) umgestiegen.

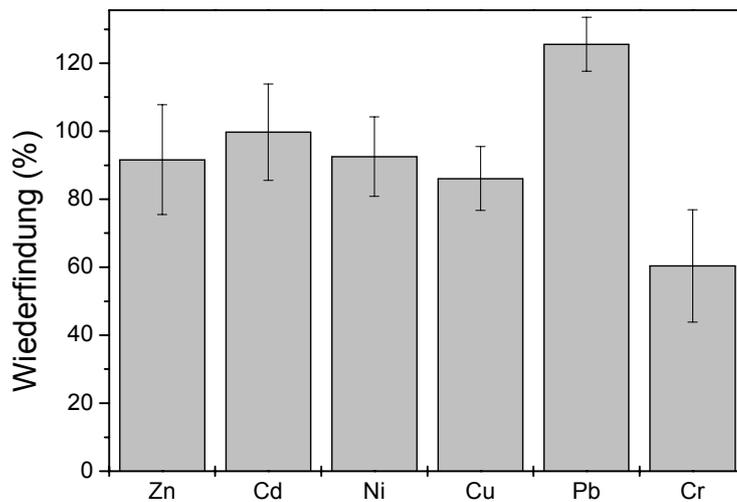


Abbildung 20: Wiederfindung verschiedener Elemente, Totalaufschluss (Aufschlussmethode 1, Tabelle 16), Analytik: AAS, Standard: BCR 144 R.

### 1.1.2.2 Königswasseraufschluss

Der Königswasseraufschluss, der nach EN-Norm [179] durchgeführt wurde, ist in Tabelle 16 als Methode 2 beschrieben. Es wurden die Standards Nist SRM 2781 und BCR 144 R zur Bestimmung der Wiederfindung aufgeschlossen. Die Elementanalytik wurde an der AAS, an der ICP-MS und am Flammenphotometer durchgeführt. Dabei wurden die Elemente Al, Cd, Co Cr, Cu, Mn, Ni und Blei an der AAS vermessen, die Elemente Ca, Fe, K, Mg, Na und Zn mittels Flammenphotometrie vermessen (siehe Tabelle 18). Abbildung 21 zeigt die Wiederfindungen verschiedener Elemente.

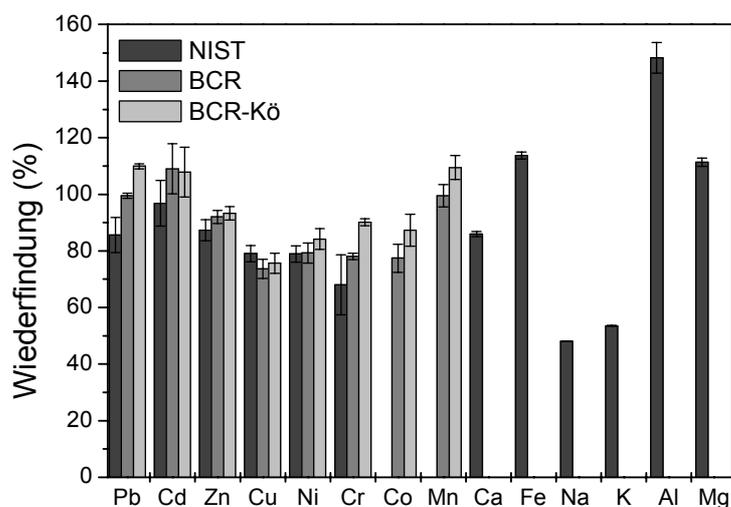


Abbildung 21: Wiederfindung verschiedener Elemente, Königswasseraufschluss (Aufschlussmethode 2, Tabelle 16), Analytik: AAS, Flammenphotometrie, Standard: NIST SRM 2781 und BCR 144 R.

Die Wiederfindungen der Standards BCR 144 R und NIST SRM 2781 liegen für die Elemente Pb, Cd, Zn, Cu, Ni, Mn, Co, Ca, Fe und Mg zwischen 75 und 115% und sind somit im vertretbaren Bereich. Für das Element Cr liegt die Wiederfindung für den Standard NIST SRM 2781 unter 75%, wohingegen die Wiederfindung bei dem Standard BCR 144 R über 75% liegt. Die Fehler für diese Elemente schwanken zwischen 0,8 und 10,6%. Für die Analytik der Elemente Na, K und Al liegen die Fehler höher.

Die Elemente Cr, Ca, Fe, Na, K, Al und Mg des NIST-Standards (SRM 2781) sind nichtzertifizierte Elemente, deren Konzentrationen zwar von den Laboratorien von NIST und zusammenarbeitender Laboratorien kontrolliert werden, sie entsprechen aber nicht den Kriterien einer Zertifizierung. In Abbildung 21 sind zusätzlich für den Standard BCR 144 R Wiederfindungen aufgetragen, die sich nicht auf die Totalkonzentration, sondern auf die in Königswasser lösliche Konzentration beziehen. Die in Königswasser löslichen Konzentrationen sind auf dem Zertifikat dieses Standards angegeben. Diese Wiederfindungen sind in Abbildung 21 als „BCR-Kö“ aufgetragen. Die Wiederfindungen schwanken zwischen 75 und 110% und sind erwartungsgemäß etwas höher als die Wiederfindungen in Bezug auf die Totalkonzentration. In Abbildung 22 sind die Wiederfindungen für den Königswasseraufschluss (siehe Tabelle 16) mit anschließender Analytik an der ICP-MS (siehe Tabelle 18) dargestellt.

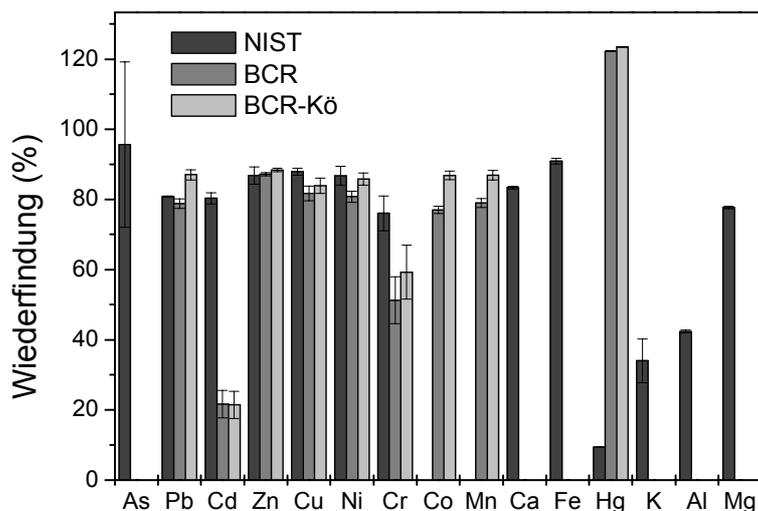


Abbildung 22: Wiederfindung verschiedener Elemente, Königswasseraufschluss (Aufschlussmethode 2, Tabelle 16), Analytik: ICP-MS, Standard: NIST SRM 2781 und BCR 144 R.

Die Wiederfindungen für die meisten Elemente (As, Blei, Zn, Cu, Ni, Co, Mn, Ca, Fe und Mg) liegen zwischen 77 und 96%, die Fehler schwanken zwischen 0,15 und 2,6%, eine Ausnahme bildet As mit einem Fehler von 23,6%. Bis auf das Element As sind die Wiederfindungen der oben genannten Elemente im vertretbaren Bereich. Für die Elemente Cd und Cr liegen die Wiederfindungen des NIST-Standards im akzeptierbaren Bereich (Cd 80%, Cr 76%), die Wiederfindungen für dieselben Elemente mit dem BCR-Standard liegen deutlich niedriger (21,6% für Cd und 51,3% für Cr). Für die Elemente Hg, K und Al ist das Aufschlussverfahren wegen der starken Abweichung nur bedingt geeignet. Die Wieder-

findungen, bezogen auf die in Königswasser löslichen Elemente, in Abbildung 22 als „BCR-Kö“ bezeichnet, sind erwartungsgemäß etwas höher (ca. 2-10%).

### 1.1.2.3 Aufschlussmethode für das Element Arsen

Diese Aufschlussmethode ist in Tabelle 16 als Methode 3 dargestellt.

Die Elementanalytik wurde an der Flammen-AAS und an der ICP-MS durchgeführt. Für die Analytik an der ICP-MS wurden die Aufschlüsse nicht mit 2% HCl, sondern mit Wasser verdünnt, da das HCl bei der Analytik zu Störungen führt, außerdem musste die Salpetersäure nicht abgedampft werden, da sie bei der Elementanalytik an der ICP-MS zu keinen Abweichungen führt. Abbildung 23 zeigt die Wiederfindungen für das Element Arsen mit den unterschiedlichen Analysemethoden. Die Aufschlüsse wurden in einer Mikrowelle der Firma Berghof (siehe III2.1.1) durchführt. Zusätzlich wurde auch ein Aufschluss an einem Modell der Firma CEM (siehe III2.1.1) durchgeführt, dessen Analytik an der AAS durchgeführt wurde.

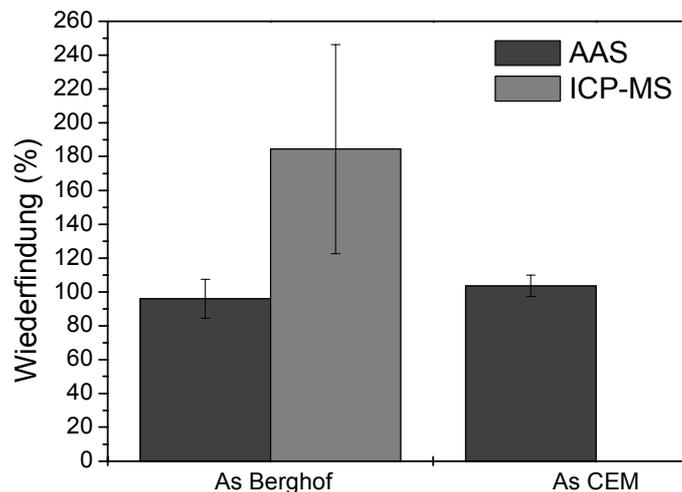


Abbildung 23: Wiederfindung für das Element Arsen (Aufschlussmethode 3, Tabelle 16), Analytik: AAS, ICP-MS, Standard: NIST SRM 2781.

Bei der Elementanalytik an der Flammen-AAS liegen die Wiederfindung für das Element Arsen zwischen 103% und 95%. Die Fehler schwanken zwischen 6% und 11%. Die Methode erwies sich somit als brauchbar. Die Wiederfindung für das Element Arsen an der ICP-MS liegt mit 180% und einem Fehler von 62% deutlich über dem akzeptierbaren Bereich. Die weitere Analytik des Elements Arsen wurde an der Flammen-AAS durchgeführt.

## 1.2 Elutionstest

Der DEV-S4-Test wurde an 2 Schlammchargen des Wasserwerksrückstandes aus Flanitz (WWR-2, WWR-3) und an einer präparierten Schlammprobe des Wasserwerksrückstandes aus Flanitz (WWR-5, siehe Tabelle 15) durchgeführt. In Abbildung 24 ist der Gesamttrockenmassenanteil ( $w_R$ ) verschiedener Elemente in den unterschiedlichen Eluaten dargestellt. Tabelle 20 zeigt die Messergebnisse.

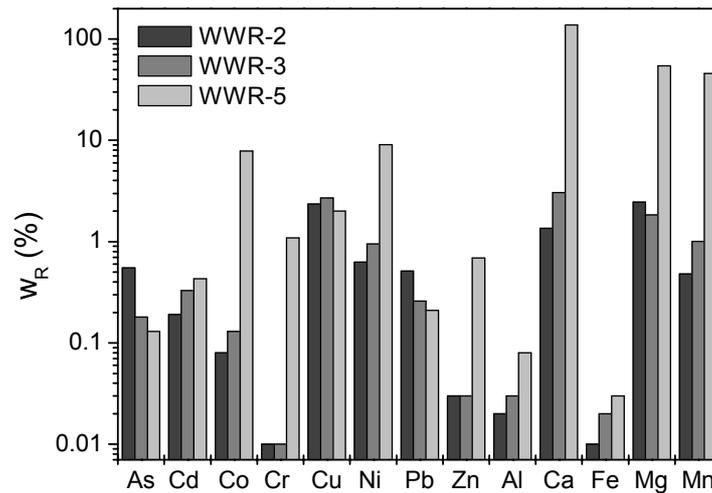


Abbildung 24: Elutionstest (DEV-S4-Test nach [189]) am Wasserwerksrückstand Flanitz, WWR-2: Schlammcharge aus dem Jahr 2002, WWR-3: Schlammcharge aus dem Jahr 2003, WWR-5: mit Salpetersäure angesäuerter Schlamm.

Tabelle 20: Elutionstest (DEV-S4-Test nach [189]) am Wasserwerksrückstand Flanitz, tabellarisch.

	$w_R$ (%) im Eluat WWR-2	$w_R$ (%) im Eluat WWR-3	$w_R$ (%) im Eluat WWR-5
As	0,55	0,18	0,13
Cd	0,19	0,33	0,43
Co	0,08	0,13	7,86
Cr	0,01	0,01	1,09
Cu	2,35	2,71	2,01
Ni	0,63	0,95	9,04
Pb	0,51	0,26	0,21
Zn	0,03	0,03	0,69
Al	0,02	0,03	0,08
Ca	1,36	3,04	137,78
Fe	0,01	0,02	0,03
Mg	2,46	1,84	54,58
Mn	0,48	1,01	45,62

Es zeigt sich, dass bei den Schlammchargen von 2002 (WWR-2) und 2003 (WWR-3) bei allen Elementen - mit Ausnahme von Cu, Ca und Mg - nur bis zu 1% des Gesamttrockenmassenanteils eluiert werden konnte. Die Elemente Cu und Ca konnten bis zu 3% ihres Gesamttrockenmassenanteils eluiert werden. Die Elutionsraten der Probe WWR-5 lag in meisten Fällen deutlich höher. Das liegt daran, dass dieser Schlamm vor der Elution mit Salpetersäure versetzt wurde. Wie die Ergebnisse zeigen, konnten dadurch die Elutionsraten deutlich erhöht werden. Die Elutionsrate bei der Probe WWR-5 liegt für das Element Ca bei 137%, was nicht sein kann, da im Eluat nicht mehr Ca nachgewiesen werden kann, als in der Probe vor der Elution enthalten war. Das lässt auf einen Analysefehler schließen. Bei der Analytik des Elementes Ca traten auch im Zuge der elektrokinetischen Versuchen Probleme auf, wobei die Ursache des Fehlers vermutlich in den hohen Verdünnungen bei der Probenaufbereitung lag (siehe auch Kapitel IV2.4.4.2, Tabelle 31).

### 1.3 Sequentielle Extraktion

Mit einer Schlammcharge aus der Trinkwasseraufbereitungsanlage in Flanitz von Oktober 2002 (Bezeichnung in den Abbildungen: WWR-2, siehe auch Tabelle 15) und Oktober 2003 (Bezeichnung in den Abbildungen: WWR-3, siehe auch Tabelle 15) und mit dem für einen elektrokinetischen Versuch (Versuch 9, Schlammbeschreibung siehe Tabelle 15, Bezeichnung in den Abbildungen: WWR-5) präparierten Schlamm wurde eine sequentielle Extraktion durchgeführt. Zusätzlich wurde auch ein Schlammstandard (NIST 2781, Bezeichnung in den Abbildungen: NIST) sequentiell extrahiert.

Die Ergebnisse der Extraktionen für die Elemente Al, Ca, Fe, Mg und Mn (Hauptbestandteile) und As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb und Zn (Schwermetalle) sind in Abbildung 25 bis Abbildung 36 wiedergegeben. Der fünfte Schritt erfasst sowohl organische als auch sulfidisch gebundene Elemente. Da die Schlämme aus der Aufbereitung belüfteter Oberflächenwässer stammen, werden sulfidische Minerale in der Regel nicht anzutreffen sein. Die Fraktionsverteilung im Schlammstandard weicht in den meisten Fällen nicht stark von der Verteilung im Wasserwerksrückstand aus Flanitz ab, bei größeren Abweichungen – wie bei den Elementen Al, Mg und Cd – ist die Ursache in der im Vergleich zum Wasserwerksrückstand unterschiedlichen Zusammensetzung zu sehen. Genauere Angaben dazu können wegen der z. T. Fehlenden Analyseergebnisse für den Schlammstandard nicht gemacht werden.

#### 1.3.1 Hauptbestandteile

**Aluminium** Al stellt aufgrund der Verwendung von Aluminiumsulfat als Flockungsmittel einen Hauptbestandteil des Wasserwerksschlammes dar. Es wird zum größten Teil von der vierten Extraktionssequenz durch Lösen in Oxalsäure erfasst, wie Abbildung 25 deutlich zeigt.  $w_R$  bedeutet hierbei den Gesamttrockenmassenanteil.

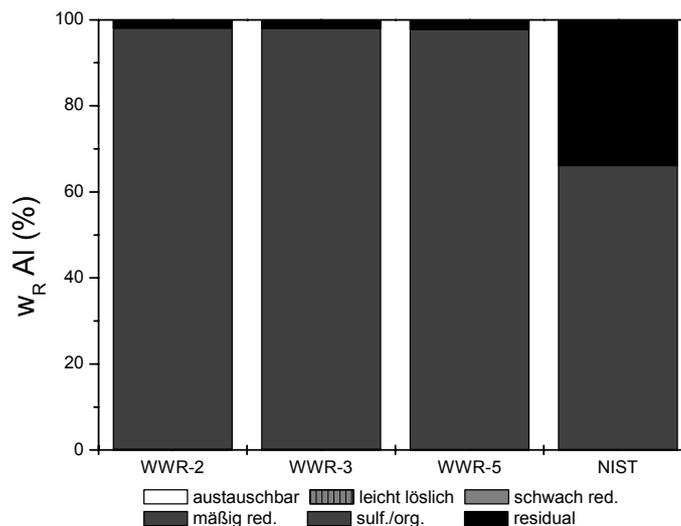


Abbildung 25: Sequentielle Extraktion an den Proben WWR-2, WWR-3, WWR-5 und einem Standard (NIST 2781), Bindungsform von Al, absolute Verteilung.

**Calcium** Ca stellt aufgrund der Zugabe von Kalkmilch vor der ersten Filterstufe und der Verwendung von Marmorkiesfiltern in der zweiten Filterstufe ca. 10 Gew.-% des Wasserwerksrückstandes dar. In Abbildung 26 sind die Bindungsformen von Ca dargestellt. Die Hauptträger von Ca bilden Carbonate wie Dolomit oder Calcit (siehe Kapitel IV1.8). Diese sollten im zweiten Extraktionsschritt mit Essigsäure gelöst werden. In der Schlammcharge von 2002 (WWR-2) und 2003 (WWR-3) wurde der Großteil des Ca erst im dritten Extraktionsschritt gelöst. Dies lässt auf eine Mischkristallbildung mit Mangan schließen, die auch bei der Untersuchung an anderen Wasserwerksschlämmen beobachtet werden konnte [3], eventuell können auch Verschleppungen eine Rolle spielen. In dem für einen elektrokinetischen Versuch präparierten Schlamm (WWR-5, Zugabe von Salpetersäure) führte die Zugabe von Salpetersäure zu einer Auflösung des Calciumcarbonats, das  $\text{CO}_2$  entwich als Gas und das Ca war somit in Lösung. Das zeigt sich auch in der sequentiellen Extraktion, in dem das Ca zu 70% als austauschbares Kation vorliegt.

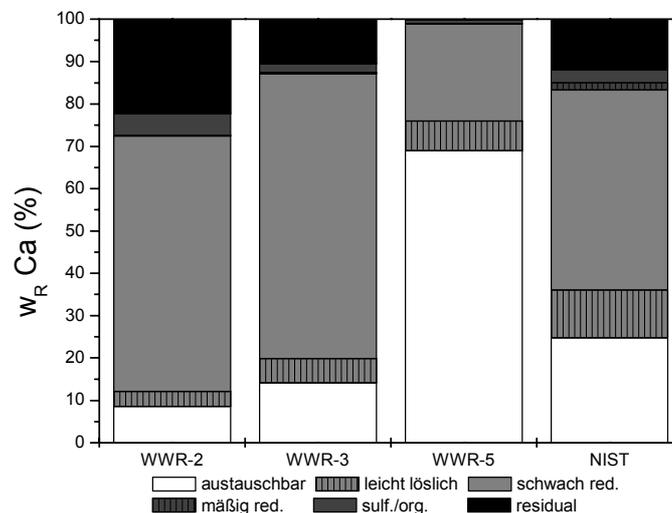


Abbildung 26: Sequentielle Extraktion an den Proben WWR-2, WWR-3, WWR-5 und einem Standard (NIST 2781), Bindungsformen von Ca, absolute Verteilung.

**Eisen** Auch Fe stellt einen Hauptbestandteil des Wasserwerksrückstandes aus Flanitz dar. Wegen der oxidierenden Bedingungen liegt es überwiegend als Eisen(III)-Hydroxid vor. Diese Phase wird zum großen Teil (70-80%) von der vierten Extraktionssequenz durch Lösen in Oxalsäure erfasst, was in Abbildung 27 deutlich zu sehen ist. Fe liegt aber auch zwischen 15-20% in der Residualfraktion vor. Auch der für einen elektrokinetischen Versuch angesäuerte Schlamm zeigt keine großen Abweichungen zu den nicht vorbehandelten Schlämmen. Das bedeutet, dass das Ansäuern des Schlammes durch eine Zugabe von Salpetersäure die Eisenverbindungen nicht beeinflusst.

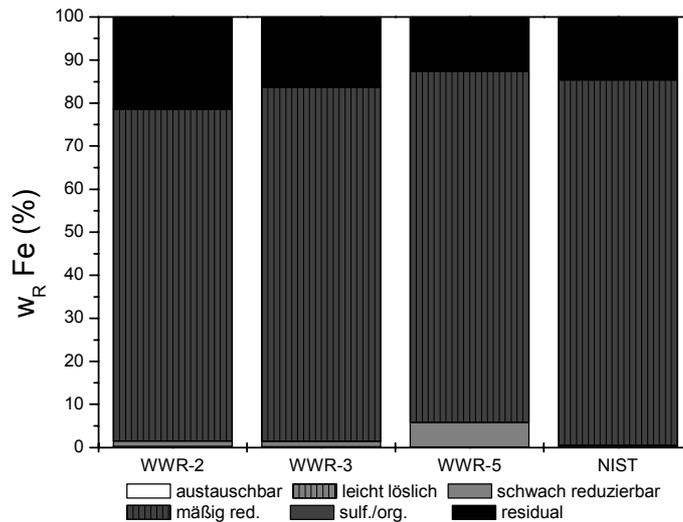


Abbildung 27: Sequentielle Extraktion an den Proben WWR-2, WWR-3, WWR-5 und einem Standard (NIST 2781), Bindungsformen von Fe, absolute Verteilung.

**Magnesium** Mg bildet einen weiteren Hauptbestandteil des Schlamms (Kapitel IV1.1.1). Die Ergebnisse der sequentiellen Extraktion für dieses Element sind in Abbildung 28 dargestellt. Das Mg im nicht angesäuerten Wasserwerksrückstand (WWR-2, WWR-3) wird zu ca. 25% in den ersten drei Extraktionsschritten gelöst. Der Großteil des Mg (ca. 50-60%) liegt in mäßig reduzierter Form vor und wird bei der Extraktion mit Ammoniumoxalat und Oxalsäure gelöst. Ca. 25% des Mg werden erst im 6. Extraktionsschritt (Residualfraktion) gelöst. In dem angesäuerten Schlamm (WWR-5) werden 60% des Mg in den ersten drei Extraktionsschritten gelöst, wobei davon 40% des Mg in austauschbarer Form vorliegt. Durch die Zugabe von Salpetersäure werden Mg-Verbindungen gelöst, vermutlich Dolomitverbindungen, wobei das Carbonat als CO<sub>2</sub> entweicht und das Magnesium in austauschbarer Form im Wasserwerksrückstand zurückbleibt.

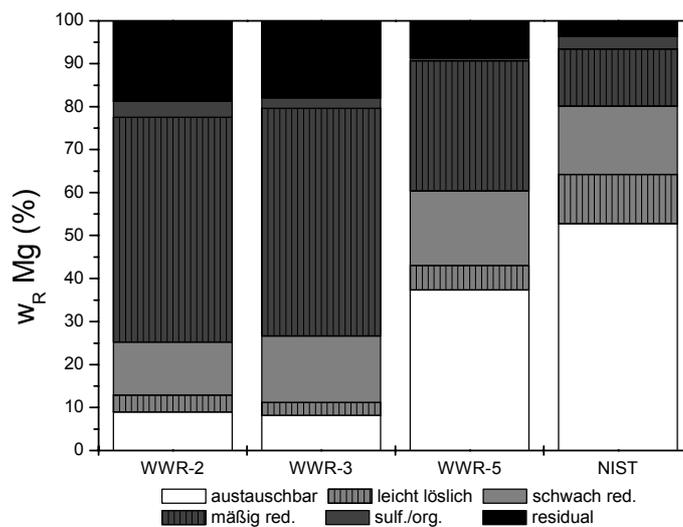


Abbildung 28: Sequentielle Extraktion an den Proben WWR-2, WWR-3, WWR-5 und einem Standard (NIST 2781), Bindungsformen von Mg, absolute Verteilung.

**Mangan** Mn ist ein weiterer Hauptbestandteil der Schlämme. Wenn es als Manganoxid vorliegt, sollte es in einer leichter reduzierbaren Form als Fe vorliegen. Das bestätigt sich in der sequentiellen Extraktion (Abbildung 29). Die schwach reduzierbare Phase stellt bei dem nicht angesäuerten Schlamm (WWR-2, WWR-3) die vorherrschende Bindungsform dar (50-60%). In dem angesäuerten Schlamm stellt die austauschbare Fraktion 50% dar, wohingegen in den nicht angesäuerten Schlämmen die austauschbare Fraktion nur ca. 10% bildet. Das bedeutet, dass durch die Zugabe von Salpetersäure die Manganverbindungen z. T. gelöst werden.

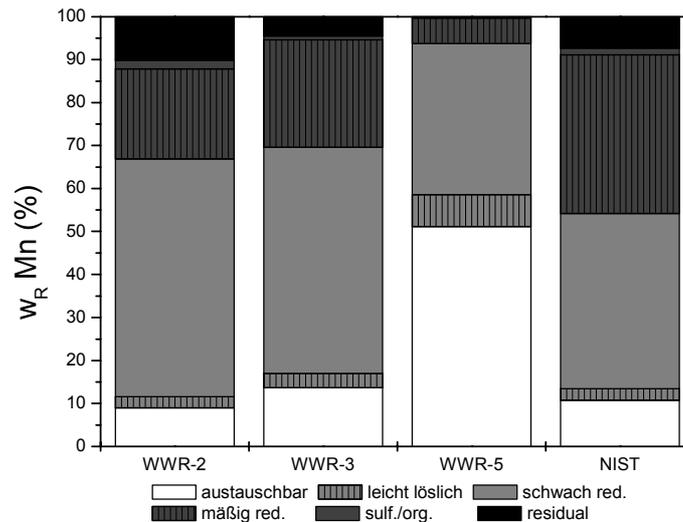


Abbildung 29: Sequentielle Extraktion an den Proben WWR-2, WWR-3, WWR-5 und einem Standard (NIST 2781), Bindungsformen von Mn, absolute Verteilung.

### 1.3.2 Schwermetalle und Arsen

**Arsen** Die Ergebnisse der sequentiellen Extraktion für das Element As (Abbildung 30) zeigen deutliche Parallelen zu Fe. In dem Wasserwerksrückstand aus Flanitz liegt As zu über 95% in mäßig reduzierbaren Fraktion und in der Residualfraktion vor. Der größte Teil des Arsens ist in der mäßig reduzierbaren Phase (50-60% bei den Proben WWR-2 und WWR-3 und 95% bei der Probe WWR-5) gebunden. Somit ist von einer dominierenden Sorption des As an den Eisenhydroxiden auszugehen. Ebenso ist wegen der oxidierenden Verhältnisse im Schlamm davon auszugehen, dass das As als Arsenat ( $\text{As(V)}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ ) vorliegt. Bei den Proben „WWR-2“ und „WWR-3“ liegen zwischen 30 und 40% des As in der Residualfraktion vor, in der Probe „WWR-5“ sind es nur knapp 5%. In der sulfidischorganischen Fraktion ist As im Wasserwerksrückstand Flanitz nicht nachweisbar. As bildet zwar metallorganische Verbindungen, diese sind aber unter oxidierenden Bedingungen sehr instabil und somit im Wasserwerksrückstand nicht zu erwarten [3]. In der austauschbaren, leicht löslichen und schwach reduzierbaren Fraktion liegt die Arsenkonzentration zum Großteil unter 1%. In dem Schlammstandard liegen die Arsenkonzentrationen in den ersten drei Fraktionsschritten etwas höher (ca. 15%), was an seiner unterschiedlichen Zusammensetzung liegt. Insgesamt kann man sagen, dass As bei den Proben „WWR-2“ und „WWR-3“ zu fast 100% in schwer löslichen Fraktionen auftritt (mäßig reduzierbare Fraktion und Residualfraktion), die auch

durch ein Ansäuern des Schlammes nicht gelöst werden können. Bei der Probe „WWR-5“ zeigt sich, dass in dem angesäuerten Schlamm die Konzentration der Residualfraktion abgenommen hat (von 30 auf unter 5%), die Konzentration des As in der mäßig reduzierbaren Fraktion dahingegen zugenommen. Da das Element As nicht in austauschbarer Form vorliegt, ist eine signifikante Bewegung des As im elektrischen Feld nicht zu erwarten.

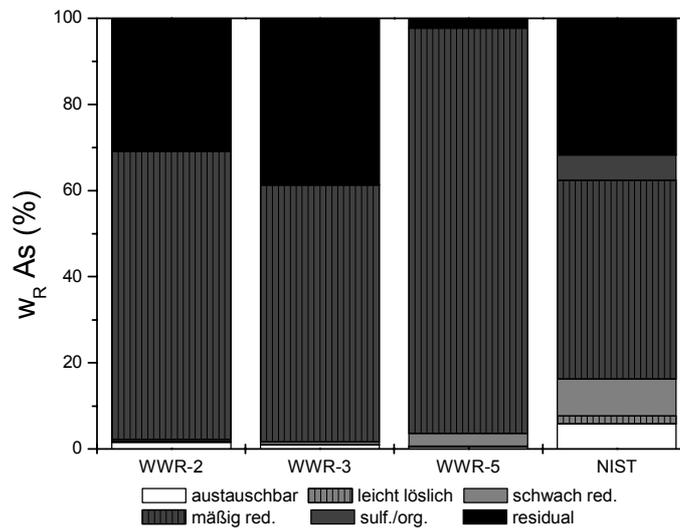


Abbildung 30: Sequentielle Extraktion an den Proben WWR-2, WWR-3, WWR-5 und einem Standard (NIST 2781), Bindungsformen von As, absolute Verteilung.

**Cadmium Cd** liegt im Wasserwerksrückstand in austauschbarer (WWR-2, WWR-3 ca.5%, WWR-5 ca. 20%), leicht löslicher (WWR-2, WWR-3, WWR-5 ca. 30%), mäßig reduzierbarer Fraktion (WWR-2, WWR-3 ca. 20-30%, WWR-5 ca. 40%) und in Residualfraktion vor (WWR-2, WWR-3 ca. 30-40%, WWR-5 ca. 6%) (Abbildung 31). Durch ein Ansäuern des Schlammes konnte die Konzentration der austauschbaren Fraktion von knapp 5% auf knapp 20% erhöht werden. Diese austauschbare Fraktion kann leicht mobilisiert werden und sich dann im elektrischen Feld bewegen.

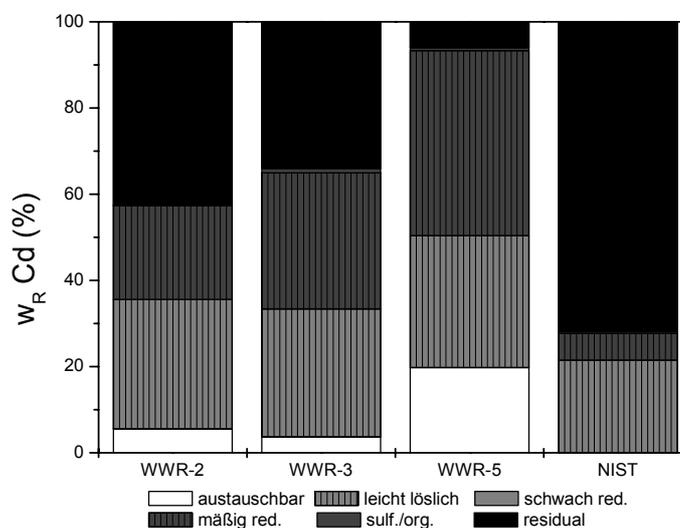


Abbildung 31: Sequentielle Extraktion an den Proben WWR-2, WWR-3, WWR-5 und einem Standard (NIST 2781), Bindungsformen von Cd, absolute Verteilung.

**Chrom** Cr liegt im Wasserwerksrückstand überwiegend in mäßig reduzierbarer Form (ca. 90%) und in der Residualfraktion (ca. 10%) vor (Abbildung 32). Die austauschbare und sulfidisch/organische Fraktion ist mit einem Gesamtrockenmassenanteil von <1% zu vernachlässigen. Im Schlammstandard sind im Gegensatz zum Wasserwerksrückstand 10% des Cr in der sulfidisch/organischen Fraktion gebunden. Mit einer signifikanten Bewegung des Cr im elektrischen Feld ist nicht zu rechnen.

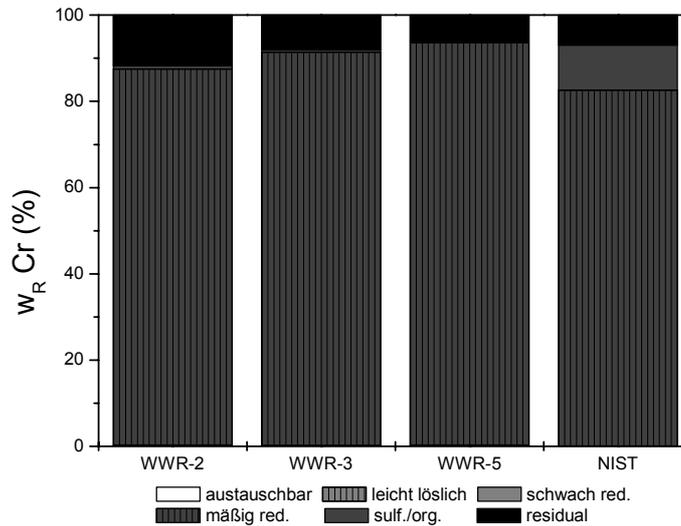


Abbildung 32: Sequentielle Extraktion an den Proben WWR-2, WWR-3, WWR-5 und einem Standard (NIST 2781), Bindungsformen von Cr, absolute Verteilung.

**Kupfer** Cu ist im Wasserwerksrückstand aus Flanitz (WWR-2, WWR-3) in allen Bindungsformen vertreten (Abbildung 33). Es liegt in austauschbarer (ca. 5%), leicht löslicher (ca. 10%), schwach reduzierbarer (ca. 1%), mäßig reduzierbarer (ca. 30-40%), sulfidischorganischer (ca. 2%) und in der Residual-Fraktion (40-50%) vor. Insgesamt ist das Kupfer, das zu 80% im 4., 5. und 6. Extraktionsschritt vorliegt, relativ fest gebunden. In dem für einen elektrokinetischen Versuch angesäuerten Schlamm (WWR-5) liegt das Cu dahingegen zu 50% in der austauschbaren Fraktion vor. Diese austauschbare Fraktion kann leicht mobilisiert werden und sich dann im elektrischen Feld bewegen.

**Nickel** Die Fraktionsverteilung für das Element Nickel ist für den Wasserwerksrückstand (WWR-2, WWR-3) und den angesäuerten Wasserwerksrückstand (WWR-5) relativ ähnlich (Abbildung 34). Nach der Zugabe von Säure sind keine signifikanten Veränderungen zu erkennen. Nur ca. 10% des Ni liegen in austauschbarer, leicht löslicher und schwach reduzierbarer Form vor, 90% des Ni liegen den letzten 3 Extraktionsschritten (in mäßig reduzierbarer (ca. 65%), in sulfidischorganischer (ca. 1%) Fraktion und in der Residualfraktion (ca. 25%)) vor, also in relativ fest gebundener Form. Eine signifikante Bewegung des Elementes Ni im elektrischen Feld ist somit nicht zu erwarten.

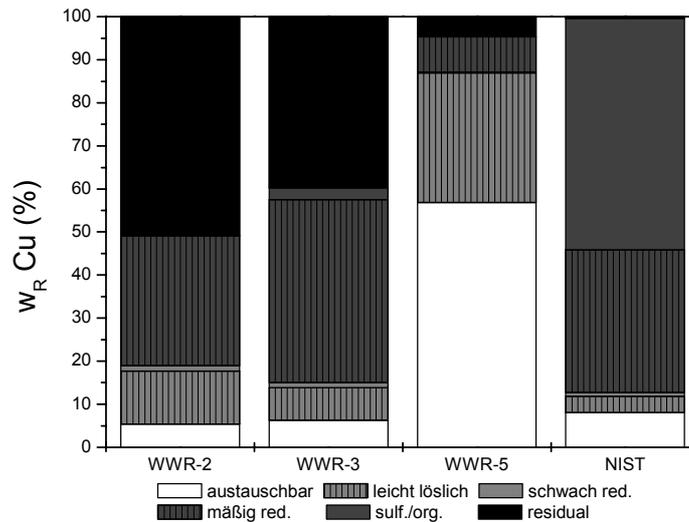


Abbildung 33: Sequentielle Extraktion an den Proben WWR-2, WWR-3, WWR-5 und einem Standard (NIST 2781), Bindungsformen von Cu, absolute Verteilung.

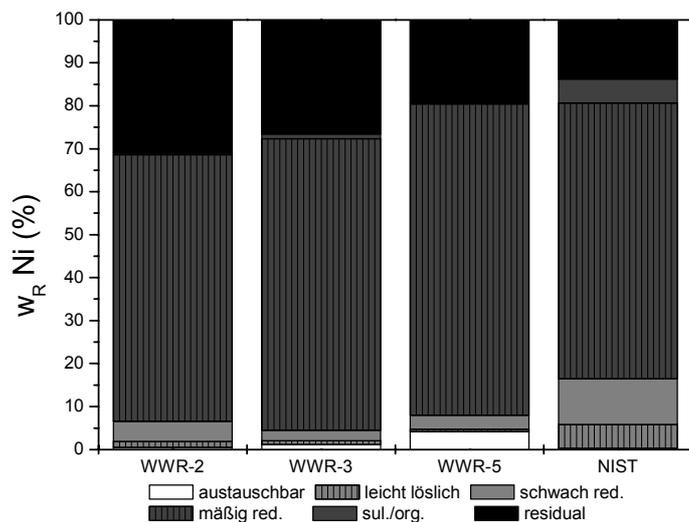


Abbildung 34: Sequentielle Extraktion an den Proben WWR-2, WWR-3, WWR-5 und einem Standard (NIST 2781), Bindungsformen von Ni, absolute Verteilung.

**Blei** Pb liegt im Wasserwerksrückstand überwiegend fest gebunden in der mäßig reduzierbaren Fraktion (ca. 35-50%) und in der Residualfraktion (ca. 50-60%) vor (Abbildung 35). Wenige Prozent des Pb liegen in der schwach reduzierbaren Fraktion vor. Bei dem angesäuerten Schlamm dahingegen liegen ca. 15% des Pb in austauschbarer Fraktion vor. Diese Menge könnte sich im elektrischen Feld bewegen.

**Zink** Auch Zn ist, ebenso wie Pb, relativ fest gebunden (Abbildung 36). In den Proben „WWR-2“, „WWR-3“ liegt es zu ca. 75% in mäßig reduzierbarer Form und zu knapp 15% in der Residualfraktion vor. Lediglich ca. 7% sind in den ersten 3 Fraktionen (austauschbar, leicht löslich, schwach reduzierbar) gebunden. In dem angesäuerten Wasserwerksrückstand (WWR-5) ist die Verteilung der Fraktionen ähnlich, eine Ausnahme bildet die schwach reduzierbare Fraktion. Die ist mit 15% im angesäuerten Schlamm etwas stärker vertreten als

in den nicht behandelten Proben, dort sind es ca. 5%. Insgesamt ist eine signifikante Bewegung des Zn im elektrischen Feld nicht zu erwarten.

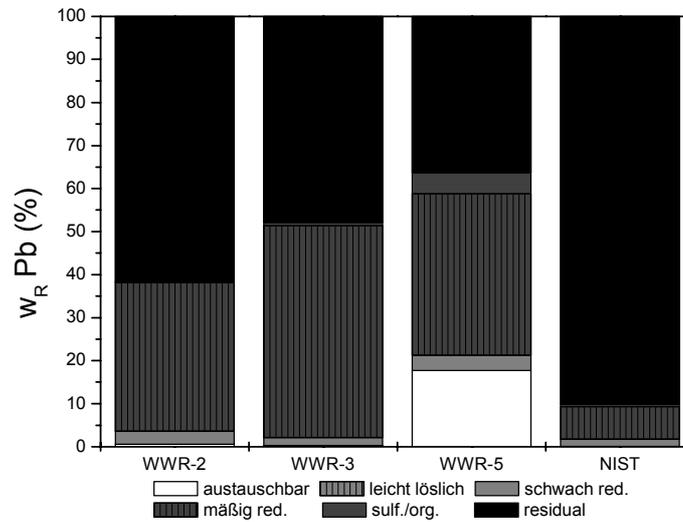


Abbildung 35: Sequentielle Extraktion an den Proben WWR-2, WWR-3, WWR-5 und einem Standard (NIST 2781), Bindungsformen von Pb, absolute Verteilung.

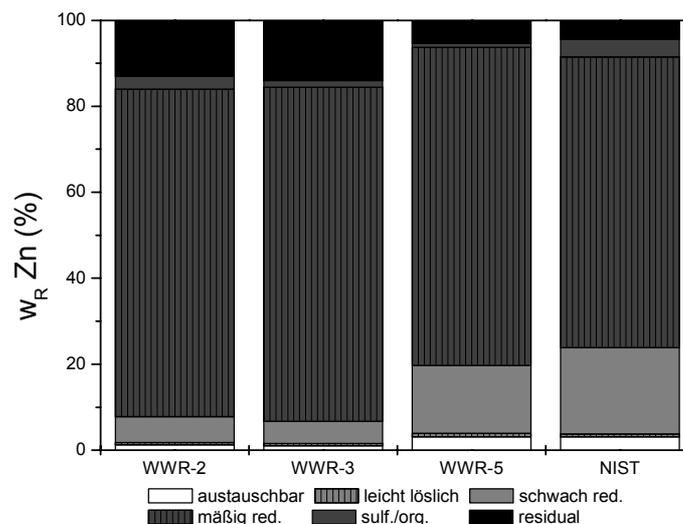


Abbildung 36: Sequentielle Extraktion an den Proben WWR-2, WWR-3, WWR-5 und einem Standard (NIST 2781), Bindungsformen von Zn, absolute Verteilung.

#### 1.4 Zetapotenzialmessungen

In Abbildung 37 sind die Zetapotenziale von Schlamm Synthetisch-5 und Schlamm Synthetisch-6 aufgetragen (Schlammzusammensetzung siehe Tabelle 12).

Bei niedrigeren pH-Werten sind mehr  $H^+$ -Ionen in der Lösung, diese können an den freien Oberflächenplätzen der Schlammteilchen adsorbieren, was zu einer Erhöhung der Oberflächenladung der Partikel führt. Mit zunehmendem pH-Wert und abnehmender  $H^+$ -Ionenkonzentration nimmt die Oberflächenladung dementsprechend ab. Das höhere Zetapotenzial bei niedrigeren pH-Werten war bei allen Schlämmen zu beobachten.

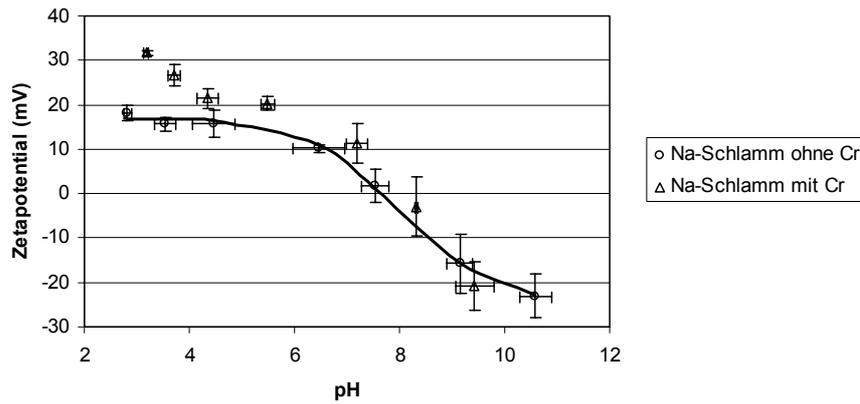


Abbildung 37: Zetapotenzial von Schlamm Synthetisch-5 (Natriumschlamm mit Chrom) und Schlamm Synthetisch-6 (Natriumschlamm ohne Chrom).

Insgesamt sind die Potenziale des Natriumschlamm mit Chrom höher als die des Schlamm ohne Chrom (Natriumschlamm ohne Chrom: 18 mV bei pH 3, -20 mV bei ca. pH 11, Natriumschlamm mit Chrom: 30 mV bei pH 3, -20 mV bei knapp pH 10). Die Zetapotenzialänderung in positiver Richtung deutet an, dass das Chrom nicht in das Kristallgitter der Partikel eingebaut wird, sondern an der Oberfläche der Partikel adsorbiert wird. Der Ladungsnullpunkt ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$  point of zero charge) liegt bei Schlamm Synthetisch 6 bei einem pH-Wert von knapp unter 8, bei Schlamm Synthetisch 5 bei 8.

Abbildung 38 zeigt das Zetapotenzial von Schlamm Synthetisch-7 (Schlammzusammensetzung siehe Tabelle 12).

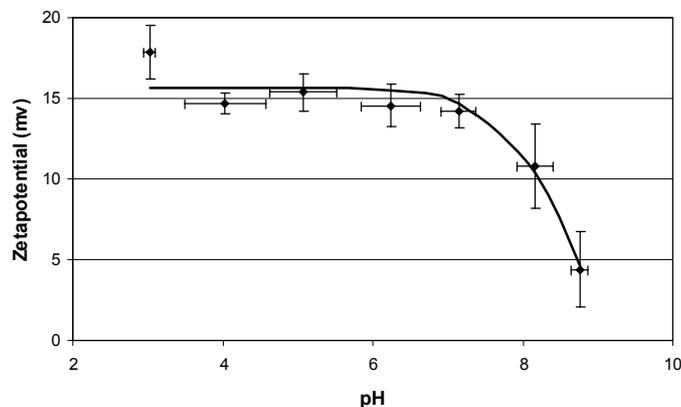


Abbildung 38: Zetapotenzial von Schlamm Synthetisch-7 (Calciumschlamm ohne Chrom).

Hier liegt das Zetapotenzial ausnahmslos im positiven Bereich, zwischen 18 mV bei pH 3 und 5 mV bei pH 9. Ursache dafür sind die stark positiv geladenen Oberflächen des Calciums.

Abbildung 39 zeigt das Zetapotenzial des Wasserwerksrückstandes aus Flanitz (WWR-1, Tabelle 15) bei verschiedenen pH-Werten.

Das Zetapotenzial im Wasserwerksrückstand aus Flanitz liegt immer im negativen Bereich (Potential von -2 mV bei pH 3, -15 mV bei pH 9). Die Ursache liegt in der hohen Huminstoffkonzentration. Die negativ geladenen Huminstoffkomplexe adsorbieren an den Oberflächen der Partikel, was zu einer negativen Oberflächenladung der Partikel führt.

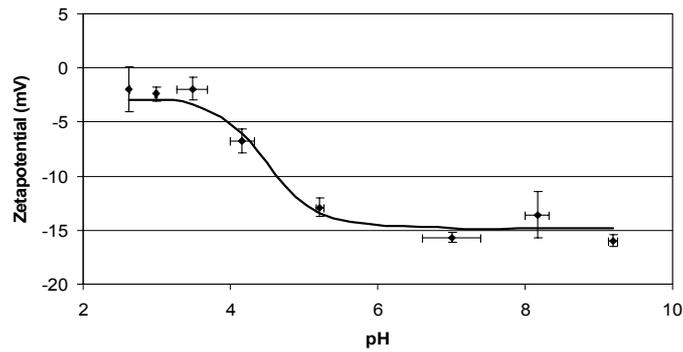


Abbildung 39: Zetapotenzial des Wasserwerksrückstandes aus Flanitz (WWR-1).

## 1.5 Glühverlust

Der Glühverlust (Tabelle 21) beträgt in der Schlammcharge von Oktober 2002 (WWR-2) 26% und in der Schlammcharge von Oktober 2003 (WWR-3) 36%. Wie die Ergebnisse der IR-Spektrometriemessungen in Kapitel IV1.8 zeigen, ist der Glühverlust aber in keiner Weise dem organisch gebundenen Kohlenstoff gleichzusetzen. Der organisch gebundene Kohlenstoff im Wasserwerksrückstand aus Flanitz beträgt nach Messungen am IR-Spektrometer (siehe Kapitel IV1.8) ca. 3 Gew.-%. Fehler bei der Ermittlung des organisch gebundenen Kohlenstoffs über den Glühverlust entstehen dadurch, dass bei 550°C nicht nur der organisch gebundene Kohlenstoff verbrennt, sondern auch Teile des anorganisch gebundenen Kohlenstoffs. So verbrennt z.B. bei 550°C der gesamte in Form von  $\text{MgCO}_3$  gebundene Kohlenstoff und kleine Teile des in Form von  $\text{CaCO}_3$  gebundenen Kohlenstoffs [238]. Zusätzlich wandelt sich beim Glühen amorphes Ferrihydrit durch Kristallwasserverlust in kristallinen Hämatit um, was zu einem weiteren Massenverlust führt:



In Tabelle 21 ist zusätzlich der durchschnittliche Wert des Glühverlustes von 19 im Rahmen einer Dissertation [3] untersuchten Wasserwerksrückstände angegeben. Er liegt etwas niedriger als der Glühverlust des Wasserwerksrückstandes aus Flanitz. Ursache hierfür könnte ein höherer  $\text{MgCO}_3$ - bzw.  $\text{CaCO}_3$ -Wert sein.

Tabelle 21: Glühverlust in 2 Schlammchargen des Wasserwerksrückstandes Flanitz. „WWR-2“: Charge aus dem Jahre 2002, „WWR-3“: Charge aus dem Jahre 2003, „WWR – Deutschland“: Durchschnittswerte einer Untersuchung an 19 Schlämmen aus der Trinkwasseraufbereitung [3].

Probe	Glühverlust (Gew.-%)
WWR-2	26
WWR-3	36
WWR-Deutschland	18

## 1.6 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

### 1.6.1 Qualitative Elementzusammensetzung

Abbildung 40 zeigt die qualitative Elementzusammensetzung von 2 Chargen (Charge Oktober 2002 „WWR-2“ und Charge Oktober 2003 „WWR-3“) des Wasserwerksrückstandes

aus Flanitz. Die Gewichtsprozent-Angaben beziehen sich immer auf den Trockenrückstand. In beiden Chargen sind keine signifikanten Unterschiede zu erkennen. Die 3 häufigsten Elemente stellen C (ca. 45 Gew.-%), O (ca. 40 Gew.-%) und Ca (ca. 6 Gew.-%) dar. Die Cl-Konzentrationen liegen bei ca. 2,5 Gew.-%, die Konzentrationen der restlichen Elemente ((Al, Fe, Mn, S, Si) liegen bei maximal 1 Gew.-%. Bei diesen Messungen zeichnet sich ab, dass das CaCO<sub>3</sub> den Hauptbestandteil des Schlammes darstellt.

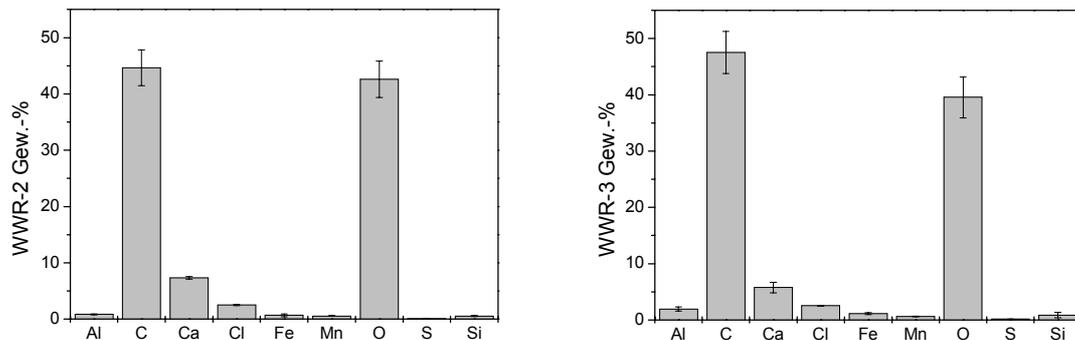


Abbildung 40: Qualitative Elementzusammensetzung des Wasserwerksrückstandes Flanitz, links: Charge Oktober 2002 (WWR-2), rechts: Charge Oktober 2003 (WWR-3). Analytik: REM.

Bei einem Vergleich der qualitativen Elementmessungen am Rasterelektronenmikroskop mit den quantitativen Elementmessungen mittels AAS und Flammenphotometrie nach vorhergehenden Säureaufschluss zeigt sich, dass die Messergebnisse etwas voneinander abweichen. Z.B. beträgt die Ca-Konzentration in Charge 2002 (WWR-2) und Charge 2003 (WWR-3) nach Säureaufschluss 12,3 bzw. 9,5 Gew.-% (bezogen auf den Trockenrückstand), d.h. die Konzentrationen liegen mit dieser Methode um die Hälfte bis ein Drittel höher als mit der Messung am Rasterelektronenmikroskop. Dabei sind die AAS- bzw. Flammenphotometrie-Messungen am aussagekräftigsten, die Messungen am Rasterelektronenmikroskop sind qualitativ, der Fehlerbereich liegt hier relativ hoch (ca. 15-20%). Kohlenstoff und Sauerstoff können nach einem Säureaufschluss an der AAS nicht bemessen werden, sie fehlen somit – im Gegensatz zu den Messungen am Rasterelektronenmikroskop – bei dieser Methode. Eine quantitative Bestimmung des Kohlenstoffs (TC) liefern IR-Spektrometriemessungen (Kapitel IV1.8).

### 1.6.2 Phasencharakterisierung, Struktur

In Abbildung 41 sind Rasterelektronenmikroskopaufnahmen zweier Schlammchargen des Wasserwerksrückstandes aus Flanitz abgebildet. Das linke Bild zeigt Calciumcarbonat in tetraedrischer Form (Charge 2002, WWR-2), wohingegen auf der rechten Seite (Charge 2003, WWR-3) Calciumcarbonat in blättriger Form zu erkennen ist.

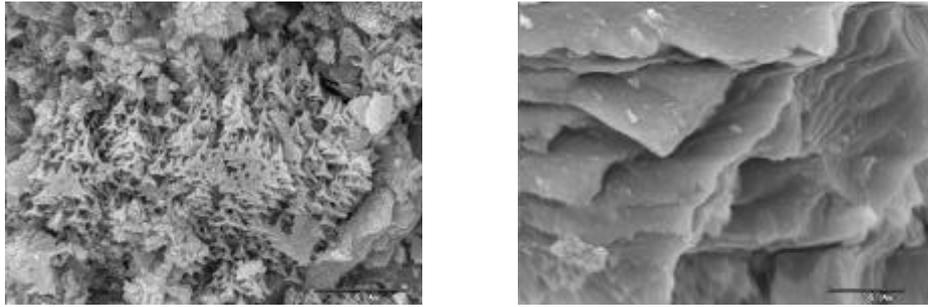


Abbildung 41: Rasterelektronenmikroskopaufnahmen des Wasserwerksrückstandes Flanitz, links: WWR-2, rechts: WWR-3.

## 1.7 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die Schlammchargen des Wasserwerksrückstandes Flanitz von Oktober 2002 und Oktober 2003 wurden vermessen. Zu beachten ist, dass die Röntgendiffraktometrie eine qualitative, nicht aber eine quantitative Messmethode darstellt. Abbildung 42 und Abbildung 43 zeigen die Röntgendiffraktogramme. In der Schlammcharge von Oktober 2002 (Probe WWR-2, Abbildung 42) konnte Calciumcarbonat und Quarz nachgewiesen werden. Natürlich liegen in diesem Schlamm weitere Minerale, wie z.B. Eisenhydroxide, Gips, Gibbsit und amorphe Feststoffe wie Silikate vor. Wegen der geringen Konzentrationen konnten sie aber nicht nachgewiesen werden. Hier bestätigt sich auch – wie bei den Rasterelektronenmikroskopmessungen –, dass der Hauptbestandteil des Schlammes das Calciumcarbonat darstellt.

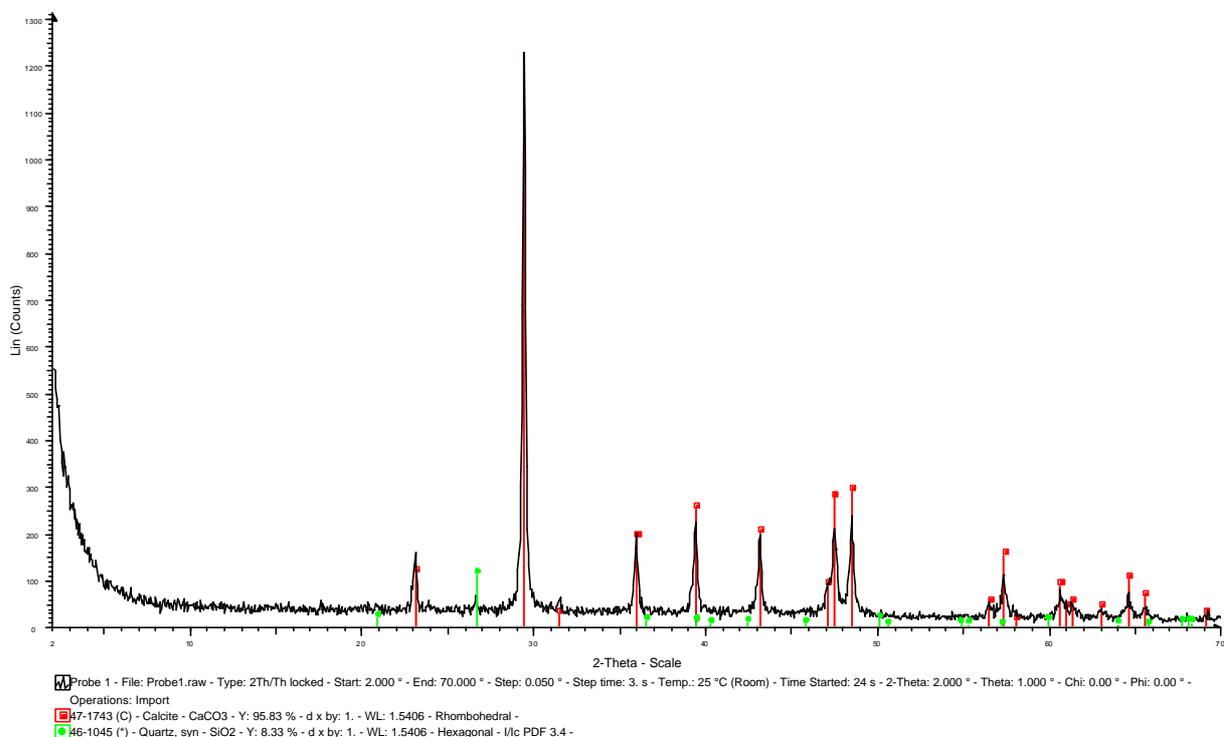


Abbildung 42: Röntgendiffraktogramm Wasserwerksrückstand Flanitz, Probe WWR-2.

In der Schlammcharge von Oktober 2003 (WWR-3, Abbildung 43) wurde Calciumcarbonat nachgewiesen. Auch in dieser Probe sind weitere Minerale wie Quarz, Eisenhydroxide Gips,

Gibbsit und amorphe Feststoffe zu erwarten, wegen der geringen Konzentrationen konnten sie nicht nachgewiesen werden.

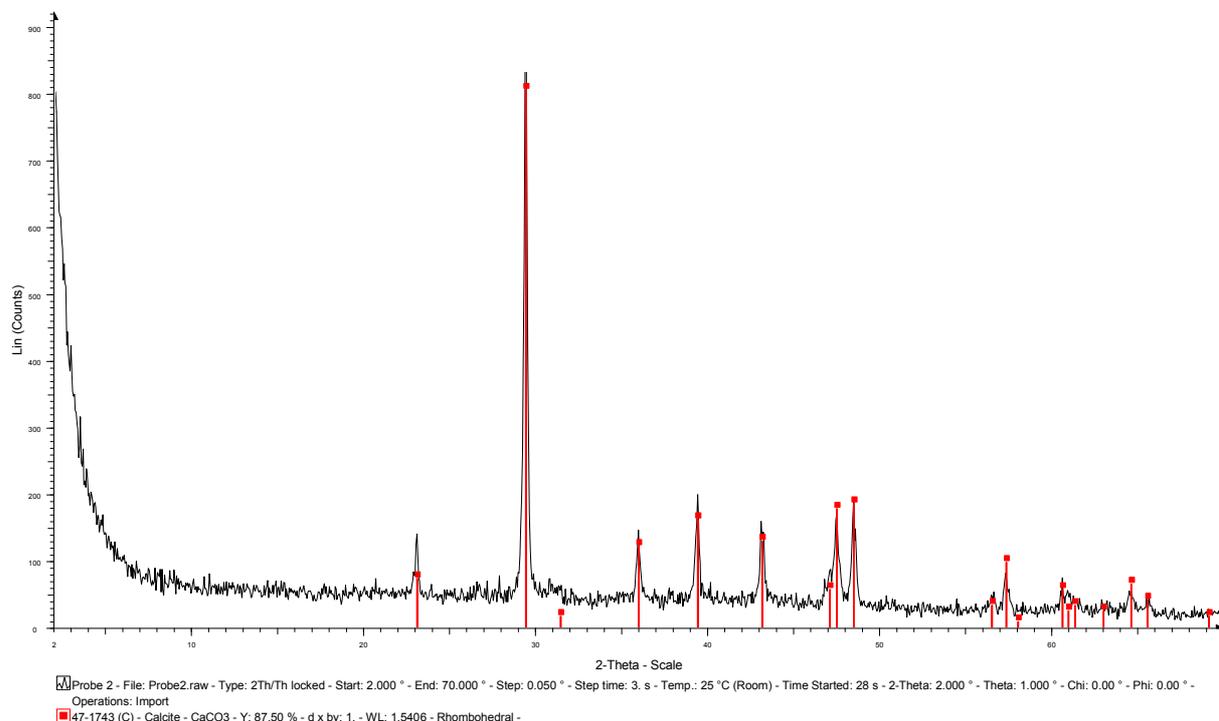


Abbildung 43: Röntgendiffraktogramm Wasserwerksrückstand Flanitz, Probe WWR-3.

### 1.8 IR-Spektrometrie

Die Schlammchargen des Wasserwerksrückstandes Flanitz von Oktober 2002 (WWR-2) und Oktober 2003 (WWR-3) wurden auf den Gesamtkohlenstoff und den organischen Kohlenstoff analysiert. In Tabelle 22 sind die Messergebnisse dargestellt.

Tabelle 22: Wasserwerksrückstand Flanitz, Probe WWR-2 und WWR-3, Gesamtkohlenstoff und organischer Kohlenstoff, Analytik: IR-Spektrometrie; anorganischer Kohlenstoff: Berechnung aus der Differenz von Gesamtkohlenstoff und organischen Kohlenstoff.

Probe	Gesamtkohlenstoff	Organischer Kohlenstoff	Anorganischer Kohlenstoff
	TC (Gew.-%)	TOC (Gew.-%)	TIC (Gew.-%)
WWR-2	14,5	2,65	11,85
WWR-3	16,1	3,52	12,58

Die Zusammensetzung der beiden Schlammchargen in Bezug auf den Kohlenstoffgehalt ist ähnlich. Der anorganische Kohlenstoffgehalt (12 Gew.-%) ist deutlich höher als der organische (3 Gew.-%). Dabei wird der Großteil des anorganischen Kohlenstoffs in Form von Kalkmilch bei der Trinkwasseraufbereitung hinzugegeben, der organische Kohlenstoffgehalt stammt aus dem Rohwasser aus der Trinkwassertalsperre.

## 2 Elektrokinetische Versuche

### 2.1 Versuchsbeschreibungen

#### 2.1.1 Versuch 1

Es wurde 500 mL synthetischer Schlamm (Synthetisch-1, Calciumschlamm, siehe Tabelle 12) in der elektrokinetischen Zelle 1 behandelt. Bei vollem Elektrodenabstand (30,4 cm) wurden 20 V bei 0,02 A für die Dauer von 26 Stunden angelegt. Die Kathode bestand aus Titan, die Anode aus Graphit. Der pH-Wert des Schlammes betrug bei Versuchsbeginn 6,7 und die Leitfähigkeit 1780  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

Abbildung 44 zeigt die elektrokinetische Zelle mit zwei Detailaufnahmen nach 26 Stunden Versuchsdauer. Dabei zeigt die linke Detailaufnahme den Bereich um die Kathode, es sind kleine Bläschen zu sehen, die von der Schlammauflösung und der Dissoziation des  $\text{H}_2\text{O}$  herrühren. Das Überstandswasser in diesem Bereich ist daher leicht trüb. An der Anode (rechtes Bild) dahingegen ist das Überstandswasser klar ausgebildet.

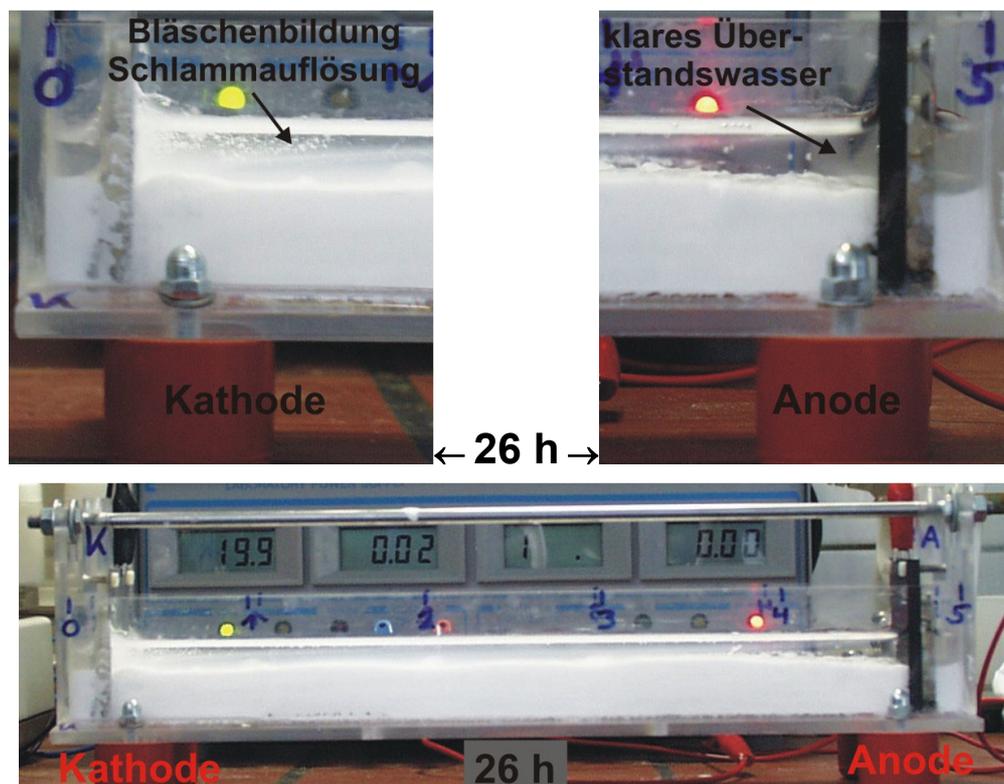


Abbildung 44: Versuch 1, Versuchsende (26 Stunden Versuchsdauer), Photoserie elektrokinetische Zelle 1.

#### 2.1.2 Versuch 2

Es wurde 600 mL synthetischer Schlamm (Synthetisch-2, Natriumschlamm, siehe Tabelle 12) in der elektrokinetischen Zelle 1 behandelt. Bei vollem Elektrodenabstand (30,4 cm) wurden 20 V bei 0,27/0,38 A für die Dauer von 27 Stunden angelegt. Die Kathode bestand

aus Titan, die Anode aus Graphit. Der pH-Wert des Schlammes betrug bei Versuchsbeginn 7,4, und der Trockenrückstand 4,8%.

Abbildung 45 zeigt ein Photo der elektrokinetischen Zelle nach 5,5 Stunden Versuchsdauer und ein Photo bei Versuchsende nach 27 Stunden. Deutlich ist zu sehen, dass schon nach 5,5 Stunden (Bild 1) ein Großteil des Schlammes aufgelöst wurde, wobei die Auflösung im Bereich der Elektroden größer war als in der Mitte der Zelle. An der Kathode bilden sich wegen der kathodischen Reduktion Wasserstoffbläschen, an der Anode auf Grund der anodischen Oxidation Sauerstoffbläschen. Zusätzlich löst sich der Schlamm von den Elektroden zur Zellenmitte hin auf. Nach 27 Stunden Versuchsdauer (Bild 2) war der Natriumslamm fast vollständig gelöst. Hinzu kam, dass sich die Graphitelektrode z. T. ebenfalls auflöste, was an der Verfärbung des Schlammes an der Anodenseite zu erkennen war.

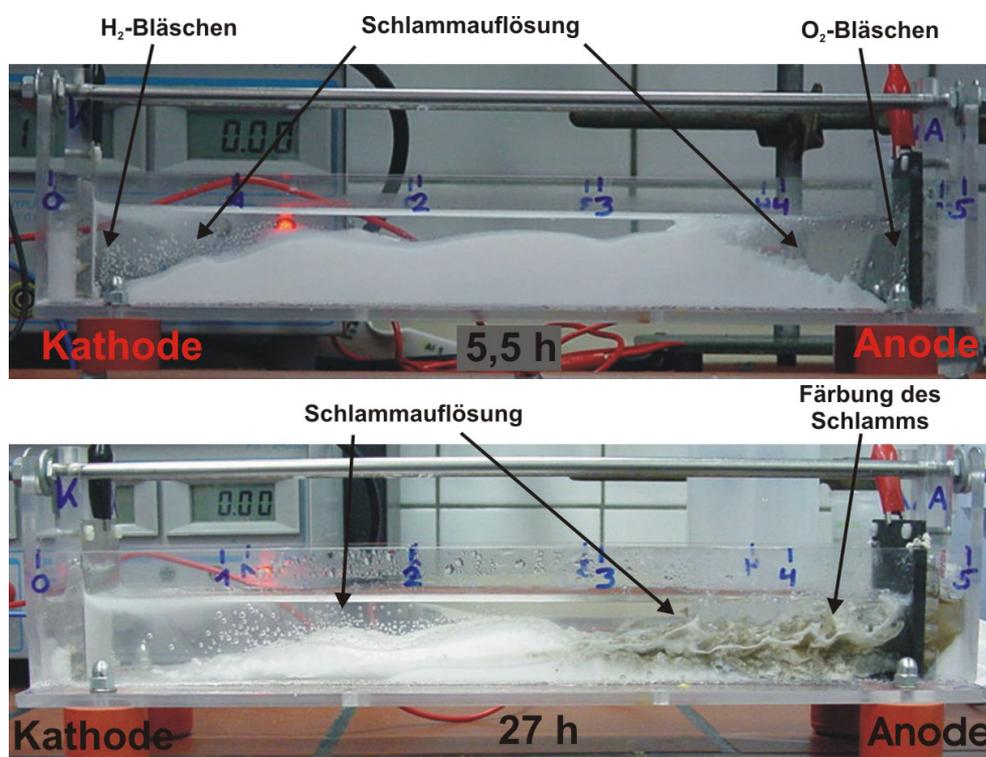


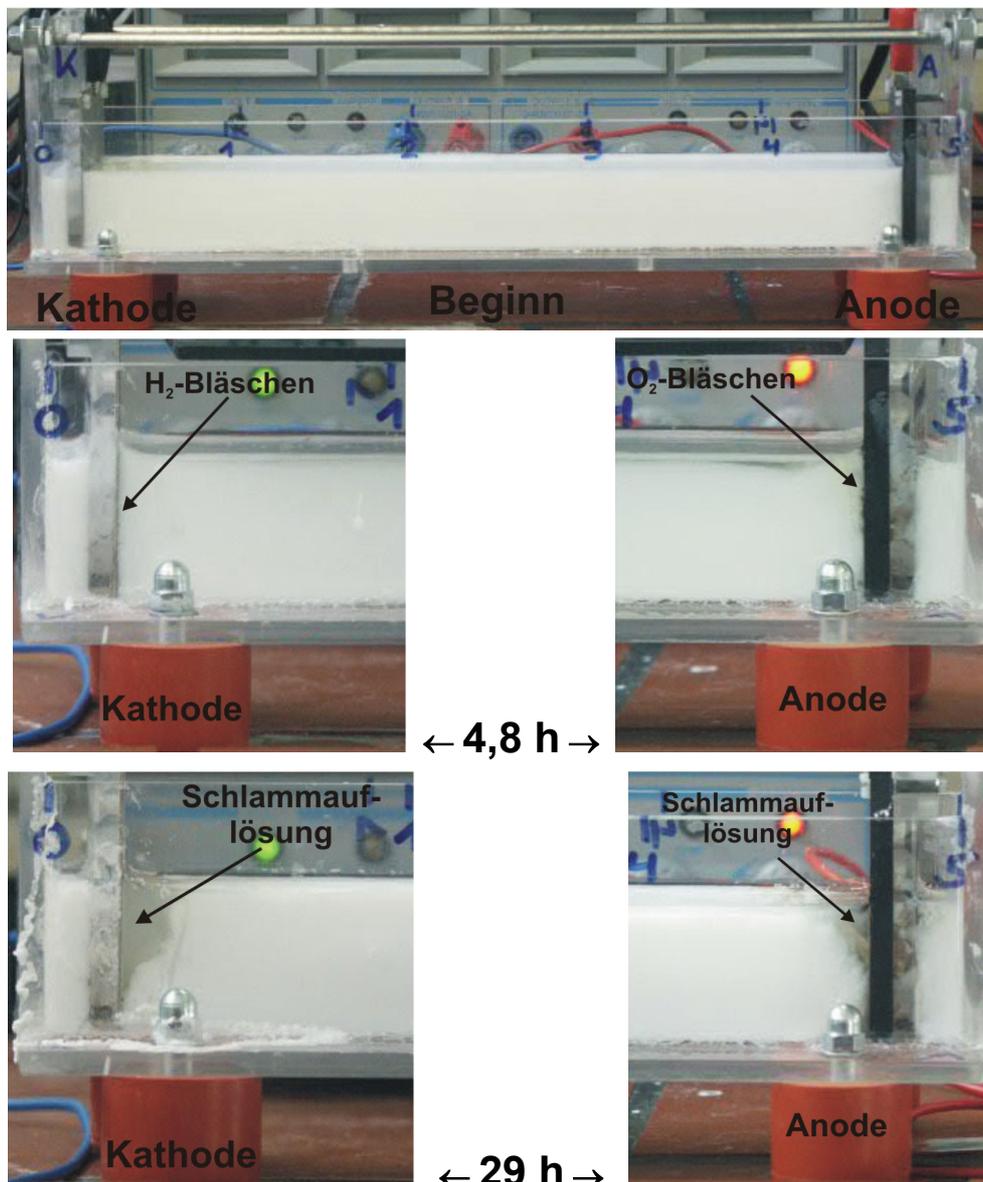
Abbildung 45: Versuch 2, Photoserie (5,5 und 27 Stunden Versuchsdauer), elektrokinetische Zelle 1.

### 2.1.3 Versuch 3

Es wurde 490 mL synthetischer Schlamm (Synthetisch-3, Natriumslamm, siehe Tabelle 12) in der elektrokinetischen Zelle 1 behandelt. Bei vollem Elektrodenabstand (30,4 cm) wurden 3,4 V bei 0,02 A für die Dauer von 2 Tagen angelegt. Die Kathode bestand aus Titan, die Anode aus Graphit. Der pH-Wert des Schlammes betrug bei Versuchsbeginn 7,8, der Trockenrückstand 5,7% und die Leitfähigkeit 29000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

Abbildung 46 zeigt eine Photoserie von Versuch 3. Der homogen ausgebildete Schlamm war bei Versuchsbeginn in der Messzelle gleichmäßig verteilt (Bild 1). Bild 2 und 3 zeigen 2 Detailaufnahmen von Kathode und Anode nach 4,8 Stunden Versuchsdauer. Zu erkennen ist auf diesen 2 Bildern eine leichte Bläschenbildung im Bereich der Kathode (Wasserstoffbläschen, kathodische Reduktion) und im Bereich der Anode (Sauerstoffbläschenbildung,

anodische Oxidation). Bild 4 und 5 zeigen 2 Detailaufnahmen von Kathode und Anode nach 29 Stunden Versuchsdauer. Es war eine beginnende Auflösung des Schlammes im Bereich der Elektroden zu erkennen. Die Auflösungsfront betrug einen knappen Zentimeter. Nach gut zwei Tagen Behandlungsdauer (49,6 Stunden, Bild 6, elektrokinetische Zelle) hatte die Auflösung des Schlammes im Bereich der Elektroden weiterhin zugenommen. In der Mitte der Zelle blieb der Schlamm weitestgehend stabil. Das Schlammvolumen betrug bei Versuchsende ca. 90% seines ursprünglichen Volumens.



(Fortsetzung der Abbildung auf der nächsten Seite)

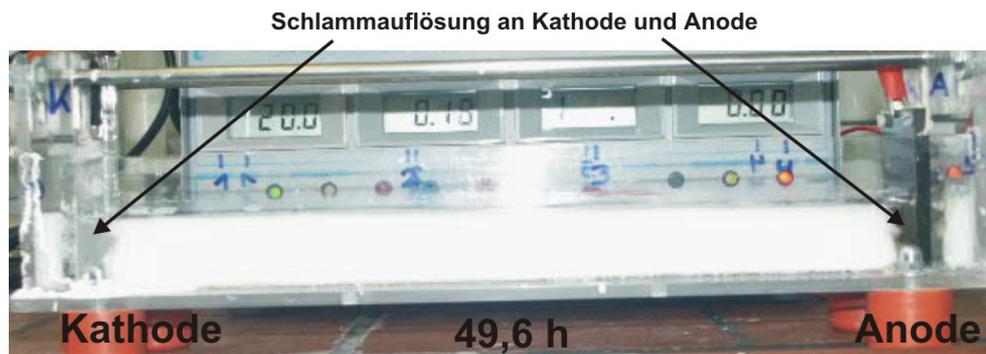


Abbildung 46: Versuch 3, Photoserie (Versuchsbeginn; 4,8; 29 und 49,6 Stunden Versuchsdauer), elektrokinetische Zelle 1.

#### 2.1.4 Versuch 4

Es wurde 310 mL synthetischer Schlamm (Synthetisch-4, Calciumschlamm mit Huminstoffen versetzt, siehe Tabelle 12) in der elektrokinetischen Zelle 1 behandelt. Bei vollem Elektrodenabstand (30,4 cm) wurden 20 V bei 0,01 A für die Dauer von 67 Stunden angelegt. Kathode und Anode bestanden aus Titan. Der pH-Wert des Schlammes betrug bei Versuchsbeginn 6,6, der Trockenrückstand 23,2% und die elektrische Leitfähigkeit 1588  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

Abbildung 47 zeigt einige Photos, die während des Versuchs aufgenommen wurden. Zu Beginn des Versuchs war der Schlamm homogen in der Messzelle verteilt (Bild 1). Bild 2 und 3 zeigen Detailaufnahmen von Kathode und Anode bei Versuchsende nach 67 Stunden Versuchsdauer. Im Bereich der Elektroden konnten Auflösungserscheinungen beobachtet werden, die sich aber nur bis zu einer Abstand von 0,5 cm von den Elektroden bildeten. Im Bereich der Anode war eine Bläschenbildung zu beobachten (Bild 3).

#### 2.1.5 Versuch 5

Es wurde 650 mL Wasserwerksrückstand (WWR-1, siehe Tabelle 15) in der elektrokinetischen Zelle 1 behandelt. Kathode und Anode bestanden aus Titan. Der pH-Wert des Schlammes betrug bei Versuchsbeginn 7,3, der Trockenrückstand 4,4% und die Leitfähigkeit 741  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Bei vollem Elektrodenabstand (30,4 cm) nahm bei einer konstanten Spannung von 35 V die Stromstärke bei einer Versuchsdauer von 144 Stunden von 10 auf 2,2 mA (Messung Multimeter) ab.

Abbildung 48 zeigt eine Photoserie von Versuch 5. Bei Versuchsbeginn ist der Wasserwerksrückstand aus Flanitz gleichmäßig in der Zelle verteilt (Bild 1). Nach 7 Stunden war eine deutliche Bildung von Überstandswasser sichtbar (Bild 2). Nach ca. 35 Stunden (Bild 3) sind im Schlamm Risse zu sehen und es befindet sich deutlich mehr Überstandswasser im Bereich der Kathode. Ursache für die Rissbildung und die Bildung von Überstandswassers im Bereich der Kathode ist der elektroosmotische Fluss. Außerdem begann sich der Schlamm im unteren Bereich der Messzelle zu entfärben, er nahm langsam eine weißliche Farbe an. Im Bereich der Anode und der Kathode war der Schlamm etwas dunkler.

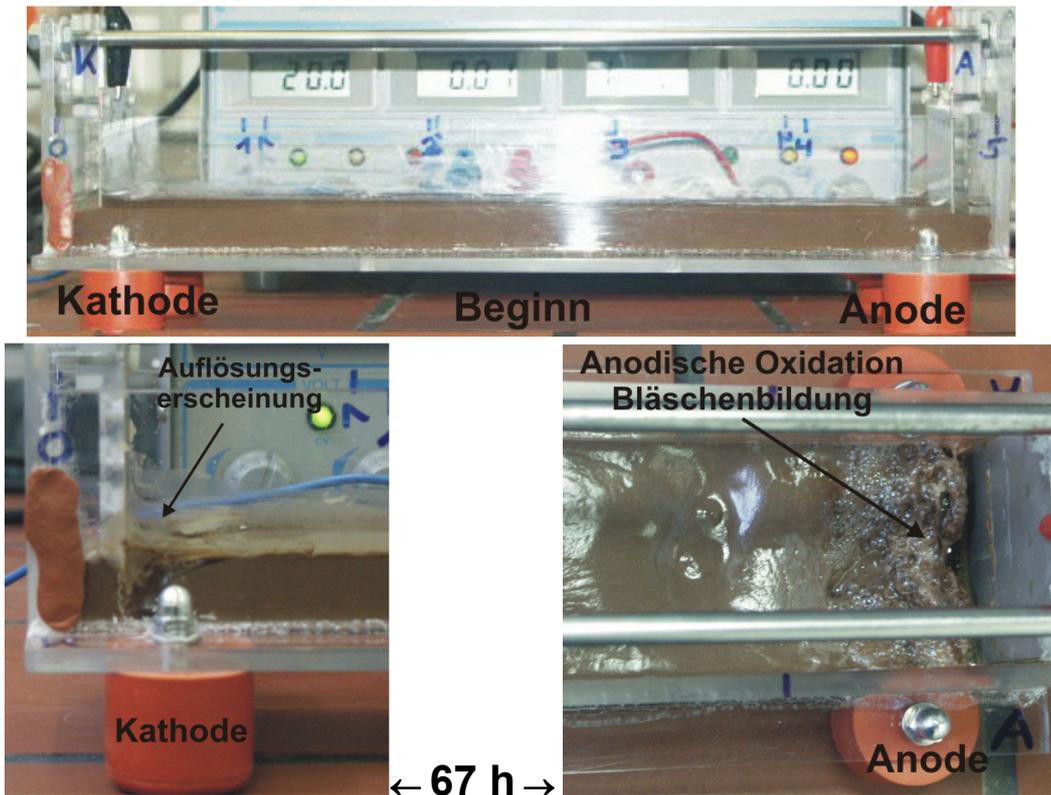
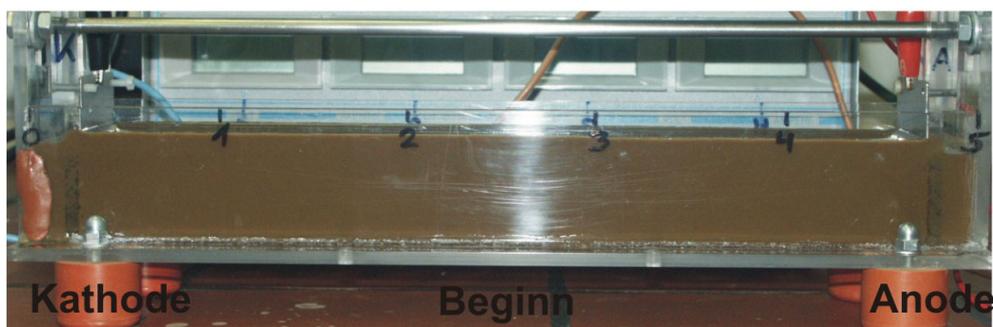


Abbildung 47: Versuch 4, Photoserie (Versuchsbeginn, 67 Stunden Versuchsdauer, elektrokinetische Zelle 1.

Die Ursache für die Hellfärbung in der Mitte der Zelle und die etwas dunklere Färbung im Bereich der Elektroden kann einerseits durch die Verlagerung organischer Substanz in Richtung Anode, andererseits durch die Wanderung von  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen in Richtung Kathode bedingt sein. Die Rissbildung im Schlamm breitete sich weiter in Richtung Anode aus, im Bereich der Kathode bildete sich mehr Überstandswasser. Bild 4 zeigt die elektrokinetische Zelle nach 82 Stunden Versuchsdauer. Die Hellfärbung des Schlammes in der Mitte der Zelle ist nun deutlich zu sehen, es bildeten sich weiter senkrechte Risse, die z. T. bis zum Boden reichten. Bis zum Versuchsende nach 144 Stunden (Bild 5) bildeten sich weitere senkrechte Risse im Schlamm. Die Hellfärbung im unteren mittleren Bereich der Zelle ist deutlich zu sehen, im Bereich der Kathode fand eine stärkere Entwässerung des Schlammes, bedingt durch den elektroosmotischen Fluss in Richtung Kathode, statt als im Bereich der Anode. Der Schlamm hat sich auf ca. 85% seines ursprünglichen Volumens eingedickt.



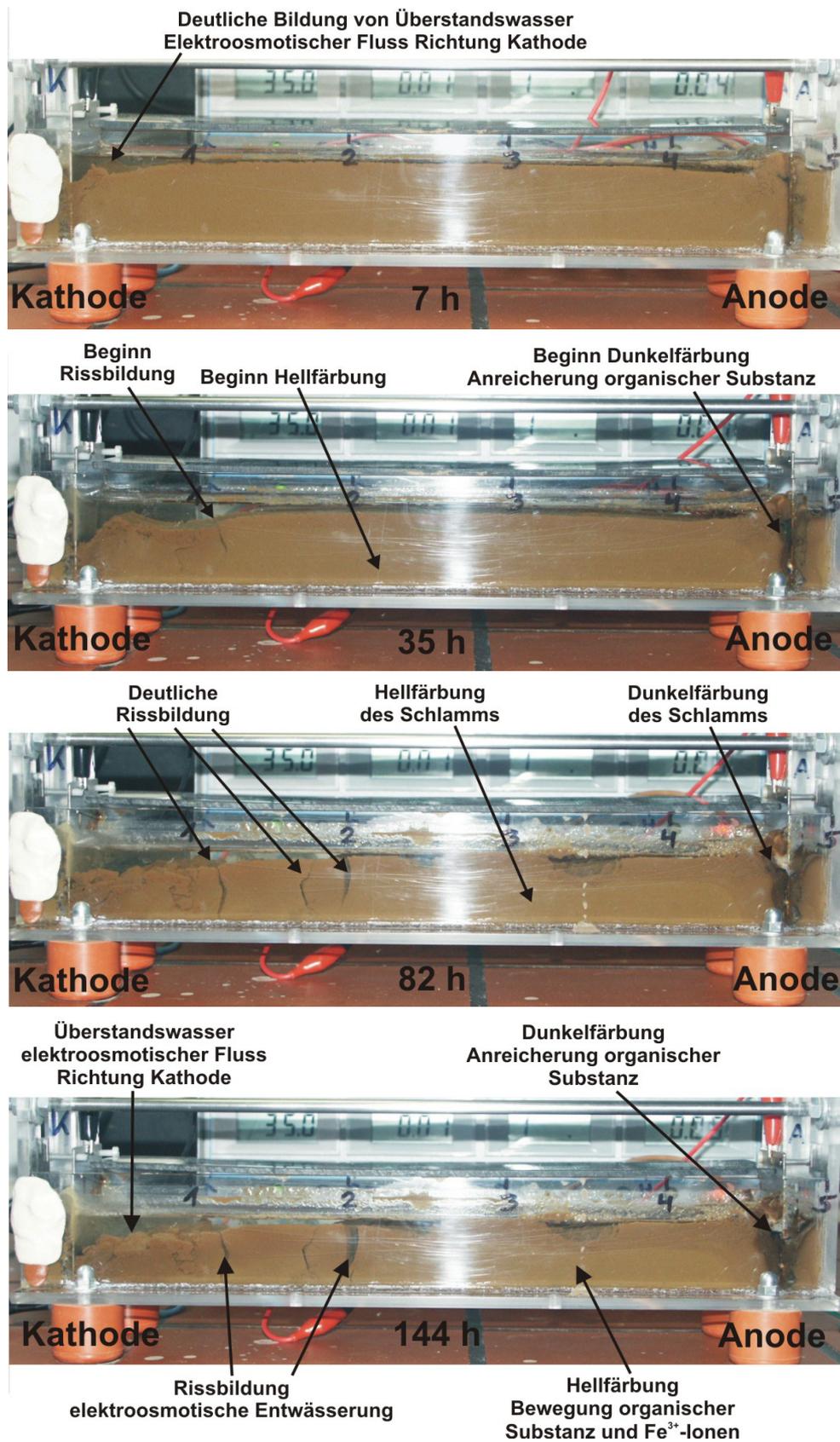


Abbildung 48: Versuch 5, Photoserie (Versuchsbeginn, 7, 35, 82 und 144 Stunden Versuchsdauer), elektrokinetische Zelle 1.

### 2.1.6 Versuch 6

Nun wurde ein weiterer Versuch mit dem Wasserwerksrückstand aus Flanitz (WWR-1, Tabelle 15) bei gleichen Parametern wie Versuch 5 (650 mL Schlamm, konstante Spannung von 35 V über einen Versuchszeitraum von 144 Stunden) in der elektrokinetischen Zelle 1 durchgeführt. Die Leitfähigkeit bei Versuchsbeginn betrug 850  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , der pH-Wert 7,17 und der Trockenrückstand 4,27 Gew.-%. Dieser Versuch wird als Versuch 6 bezeichnet.

Abbildung 49 zeigt den Wasserwerksrückstand in der Zelle 1 nach Versuch 6. Bei Ende des Versuch 6 (Abbildung 49) war, ebenso wie in Versuch 5, der Wasserwerksrückstand stark mit Rissen zersetzt, die Entwässerung des Schlammes war im Bereich der Kathode deutlich höher als im Bereich der Anode. Im Gegensatz zu Versuch 5 war die Entwässerung des Schlammes in der Mitte der Zelle ebenso stark ausgeprägt wie im Bereich der Kathode, in einer Entfernung von 3-7 cm von der Anode hatte sich der Schlamm stärker entfärbt als in Versuch 5.

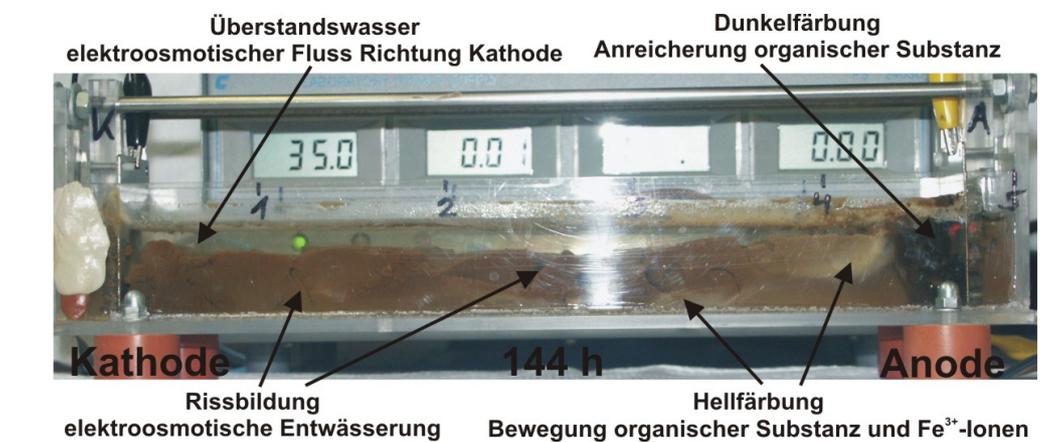


Abbildung 49: Versuch 6, Photo (144 Stunden Versuchsdauer), elektrokinetische Zelle 1.

### 2.1.7 Versuch 7

Dieser Versuch wurde in der elektrokinetischen Zelle 2 durchgeführt. Zuallererst wurden in dieser Zelle Versuche zur Bestimmung der Elektroosmose durchgeführt, da abgeschätzt werden muss, wie viel Wasser aufgrund des elektroosmotischen Flusses vom Anolyten zum Katholyten durch den Schlamm fließt. Daraus wird die Größe und Handhabung der Vorratsbehälter der Elektrolytlösungen festgesetzt.

Bei Versuch 7 wurde ein Schlamm aus der Trinkwasseraufbereitungsanlage Flanitz (WWR-2, siehe Tabelle 15) verwendet, der pH-Wert lag bei Versuchsbeginn bei 7,4, die Leitfähigkeit bei 490  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Es wurden 140 mL Schlamm und je 62 mL Elektrolytlösung (destilliertes Wasser, das durch Zugabe von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf einen pH-Wert von 5 angesäuert wurde) in die Elektrodenräume gefüllt, die Zelle hatte somit eine Füllhöhe von 40 mm. Es wurde versucht, eine konstante Stromstärke von 30 mA einzustellen (nach [127, 128]). Da bei Anlegen der maximal möglichen Spannung von 40 V aber nur eine Stromstärke von 15 mA erreicht wurde, wurde eine konstante Spannung von 40 V eingestellt.

Abbildung 50 zeigt die elektrokinetische Zelle 2 bei Versuchsbeginn, die Zelle ist bis auf eine Füllhöhe von 40 mm mit Schlamm und Elektrolytlösung befüllt.

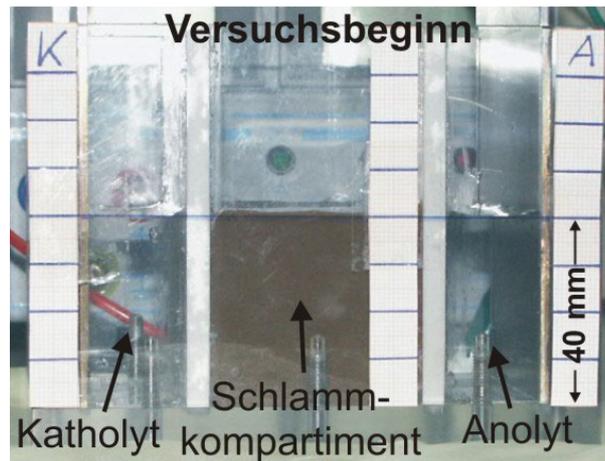


Abbildung 50: Versuch 7, Versuchsbeginn, Photo, elektrokinetische Zelle 2.

Der elektroosmotische Fluss von der Anode in Richtung Kathode war deutlich zu erkennen. Nach 135 min Versuchsdauer war fast die gesamte Elektrolytlösung aus dem Anodenraum entwichen (insgesamt 62 mL) und befand sich entweder im Schlammkompartiment (36 mL) oder im Kathodenraum (28 mL). Im Schlammkompartiment stieg somit das Volumen bis zum Versuchsende auf 176 mL an (Volumenzunahme um 26%). Das Kompartiment war am Ende des Versuchs bis auf eine Höhe von 50 mm gefüllt. Im Kathodenraum stieg das Volumen auf 90 mL an (Volumenzunahme um 45%). Das Kathodenkompartiment war am Ende des Versuchs bis auf eine Höhe von 57 mm gefüllt. Der Versuch lief über einen Zeitraum von 135 min, nach 105 min stellte sich ein Gleichgewicht betreffend die Füllhöhen in den Kompartimenten ein. Abbildung 51 zeigt die Volumenänderungen in den unterschiedlichen Kompartimenten abhängig von der Zeit. Im Schlammkompartiment änderte sich nach ca. 60 min das Volumen nicht mehr, wohingegen die Volumenänderungen im Anolyten und Katholyten erst nach 105 min beendet waren.

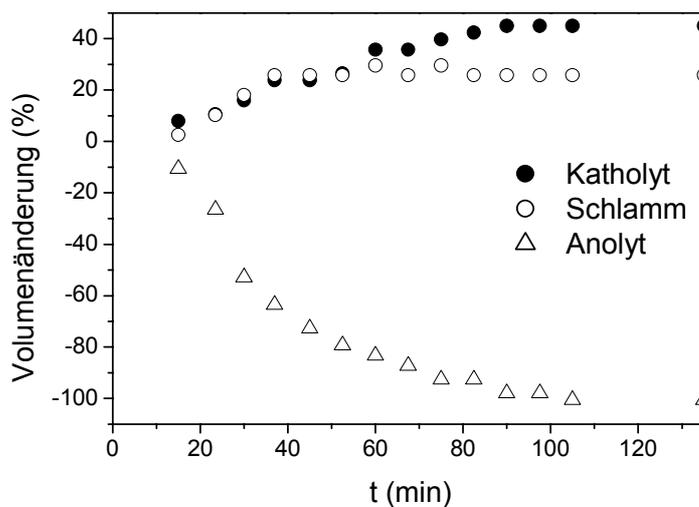


Abbildung 51: Versuch 7, Volumenänderungen von Katholyt, Anolyt und Schlamm nach 135 Minuten Versuchsdauer.

Abbildung 52 zeigt die elektrokinetische Zelle bei Versuchsende, im Anodenkompartiment befindet sich nahezu keine Elektrolytlösung mehr. Im rechten Bild sind die Füllhöhen der jeweiligen Kompartimente auf den verschiedenen Skalen aufgetragen.

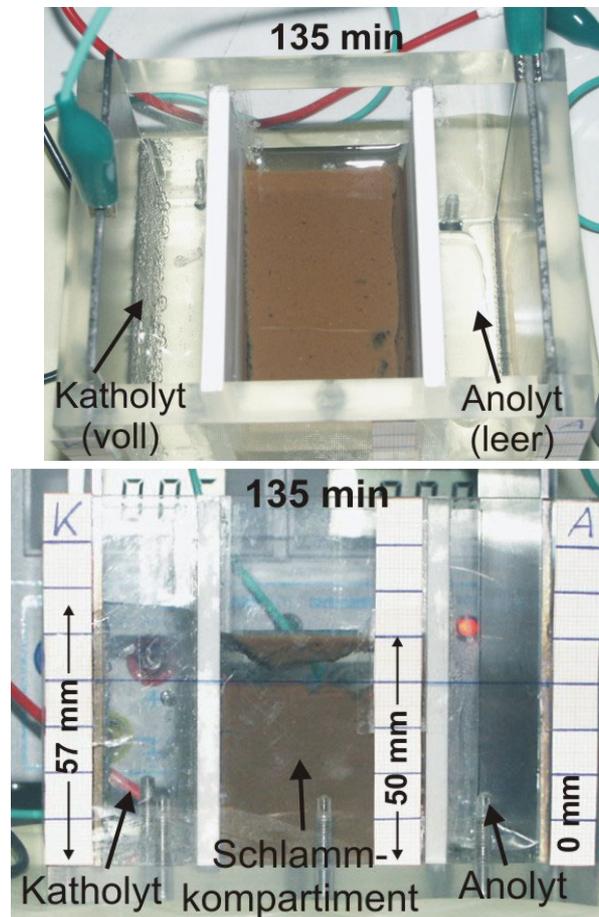


Abbildung 52: Versuch 7, Photo, Versuchsende (135 Minuten), elektrokinetische Zelle 2.

### 2.1.8 Versuch 8

Versuch 8 wurde in der elektrokinetischen Zelle 2 mit einem Schlamm der Trinkwasseraufbereitungsanlage Flanitz (WWR-4, siehe Tabelle 15) durchgeführt. Auch bei diesem Versuch sollte der elektroosmotische Fluss bestimmt werden. Im Gegensatz zu Versuch 7 wurde der Schlamm aus der Trinkwasseraufbereitungsanlage Flanitz so vorbehandelt, dass er dieselbe Zusammensetzung wie der Schlamm hatte, der für den Versuch 9 verwendet wurde. So konnte in Versuch 8 abgeklärt werden, was für ein elektroosmotischer Fluss in Versuch 9 zu erwarten war.

Es wurde zu 300 mL Schlamm aus der Trinkwasseraufbereitungsanlage Flanitz 5 mL Salpetersäure hinzugegeben und gut verrührt. Der Schlamm hatte einen pH-Wert von 5,5 und die elektrische Leitfähigkeit betrug 20 mS/cm. Die elektrokinetische Zelle wurde auf 40 mm Höhe befüllt (140 mL Schlamm, je 62 mL Katholyt- und Anolytlösung). Es wurde kein Pumpsystem eingesetzt. Da bei einem Anlegen einer konstanten Spannung von 40 V die Stromstärke zu Beginn des Versuchs innerhalb von 10 min von 32 auf 80 mA anstieg, wurde das Netzgerät auf eine konstante Stromstärke von 23 mA eingestellt. Die Stromstärke wurde

über einen Versuchszeitraum von 120 min aufrechterhalten, die Spannung schwankte zwischen 14 und 17 V. Nach 120 min Versuchsdauer wurde die Zelle auf eine Höhe von 60 mm mit Schlamm und Elektrolytlösung befüllt, das Schlammvolumen in dem mittleren Kompartiment betrug nun 220 mL, in den Elektrolyträumen befand sich je 100 mL Lösung. Die Stromstärke wurde auf 40 mA erhöht.

Während Versuch 8 war kein elektroosmotischer Fluss zu erkennen, zu Beginn und am Ende des Versuchs waren die Kompartimente in der Zelle gleich hoch befüllt. Das lässt darauf schließen, dass bei einem Versuch mit angesäuertem Schlamm die Elektroosmose keine nennenswerte Rolle spielt. Abbildung 53 zeigt die Zelle bei Versuchsbeginn und bei Versuchsende.

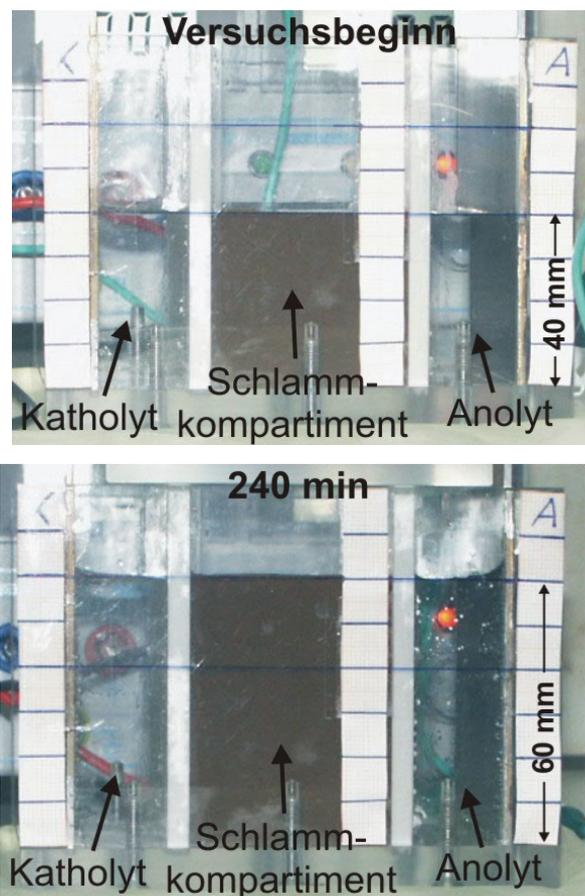


Abbildung 53: Versuch 8, Photoserie (Versuchsbeginn, 240 Minuten Versuchsdauer), elektrokinetische Zelle 2.

### 2.1.9 Versuch 9

Dieser Versuch wurde in der elektrokinetischen Zelle 2 mit einem Schlamm der Trinkwasseraufbereitungsanlage Flanitz (WWR-6, siehe Tabelle 15) durchgeführt. Vor Versuchsbeginn wurde der Schlamm der Trinkwasseraufbereitungsanlage aus Flanitz aufbereitet. Es wurden einem Volumen von 600 mL Schlamm 13 mL Salpetersäure zugegeben und über Nacht auf einem Rührer umgerührt. Anschließend wurden 4 mL einer Arsenstandardlösung hinzugegeben und einige Stunden weitergerührt. Von diesem Schlamm wurden 210 mL in die Zelle gefüllt. Der Trockenrückstand betrug 5,4 Gew.-%, der pH-Wert

lag bei 5,5, die Leitfähigkeit betrug 22,6 mS/cm und die Arsenkonzentration betrug 128 mg/kg TR. In die Anolyt- bzw. Katholyträume wurden jeweils 100 mL Elektrolytlösung (Natriumnitratlösung,  $c = 2,3 \text{ g NaNO}_3/\text{L}$ , ähnlich [128], mit Schwefelsäure,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 95-97%, ähnlich [127] auf einen pH-Wert von 5,5 angesäuert) gefüllt. An die Katholyt-, bzw. Anolyträume, wurde jeweils ein Elektrolytvorratsbehälter mit einem Lösungsvolumen von einem Liter angeschlossen. Die Elektrolytlösungen wurden mit einer Rate von 5 mL/min umgepumpt. Der Elektrodenabstand betrug 100 mm. Es wurde eine konstante Stromstärke von 30 mA über 5 Versuchstage angelegt (Versuchsbeschreibung siehe auch Kapitel III3.7).

Abbildung 54 zeigt eine Photoserie während Versuch 9 (Versuchsbeginn, 48, 72, 96, 120 Stunden Versuchsdauer) Zu Beginn des Versuchs (Bild 1) war der Schlamm homogen in der Zelle verteilt. Nach 48 Stunden Versuchsdauer (Bild 2) begann sich ein Teil des Schlammes aufzulösen. Die Auflösungserscheinung war an der Front der Zelle in Form eines Dreiecks an der Filterplatte an der Anodenseite zu beobachten. Das Dreieck hatte an der Frontseite der Zelle eine Fläche von ca.  $2 \text{ cm}^2$ . Die Katholytlösung war klar und durchsichtig, die Anolytlösung hatte eine leicht gelbliche, milchige Farbe. Die Auflösungserscheinungen im Schlamm waren auch nach 72 Stunden (Bild 3) Versuchsdauer weiterhin zu beobachten, die Fläche an der Frontseite der Zelle hatte sich auf ca.  $5 \text{ cm}^2$  vergrößert. Die gelblichmilchige Farbe im Anodenraum wurde etwas kräftiger. Im Kathodenraum kam es zu Ausfällungserscheinungen, es bildeten sich weißliche Schlieren, die mit einer Mächtigkeit von ca. 2 mm die Oberfläche des Bodens des Katholytvorratsbehälters und des Kathodenraums der Zelle bedeckten. Der pH-Wert des Katholyten betrug zu diesem Zeitpunkt 11,8. Um ein weiteres Ausfällen zu verhindern, wurden 2 mL Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 95-97%) hinzugegeben, nach der Säurezugabe hatte der Katholyt einen pH-Wert von 2. Nach 96 Stunden Versuchsdauer (Bild 4) zeigte der Schlamm weitere Auflösungserscheinungen, die Fläche der Auflösungserscheinungen an der Frontseite der Zelle betrug gute  $9 \text{ cm}^2$ . Oberhalb dieses Bereiches hatte der Schlamm eine deutlich dunklere Farbe, was an der Verlagerung der organischen Substanz in Richtung Anode liegen kann. Der Anolyt hatte eine trübe gelblich-weißliche Farbe. Nach 120 Stunden Versuchsdauer (Bild 5) hatten sich die Auflösungserscheinungen im Schlamm so weit ausgeprägt, dass der Versuch abgebrochen wurde. Die Fläche an der Frontseite der Zelle, an der die Auflösungserscheinungen zu beobachten waren, hatte eine Größe von gut  $12 \text{ cm}^2$ . Die Auflösungsfront im Schlamm hatte sich nun auch bis zur Filterplatte an der Kathodenseite ausgebreitet. Anolyt und Katholyt hatten eine leicht weißliche Färbung, wobei der Anolyt deutlich trüber war.

### 2.1.10 Diskussion

In der elektrokinetischen Zelle 1 konnten Beobachtungen an unterschiedlichen Schlämmen durchgeführt werden. Bei den Versuchen mit den synthetischen Schlämmen zeigt sich ein unterschiedliches Schlammverhalten bei gleichen Parametern zwischen Calciumcarbonatschlamm (Versuch 1) und Natriumcarbonatschlamm (Versuch 2). Bei gleichen Spannungen liegt die Stromstärke bei dem Versuch mit dem Natriumcarbonatschlamm (Versuch 2, 0,3 mA) um das 10-fache höher als bei dem Versuch mit dem Calciumcarbonatschlamm (Versuch 1, 0,02 mA, siehe auch Kapitel IV2.2).

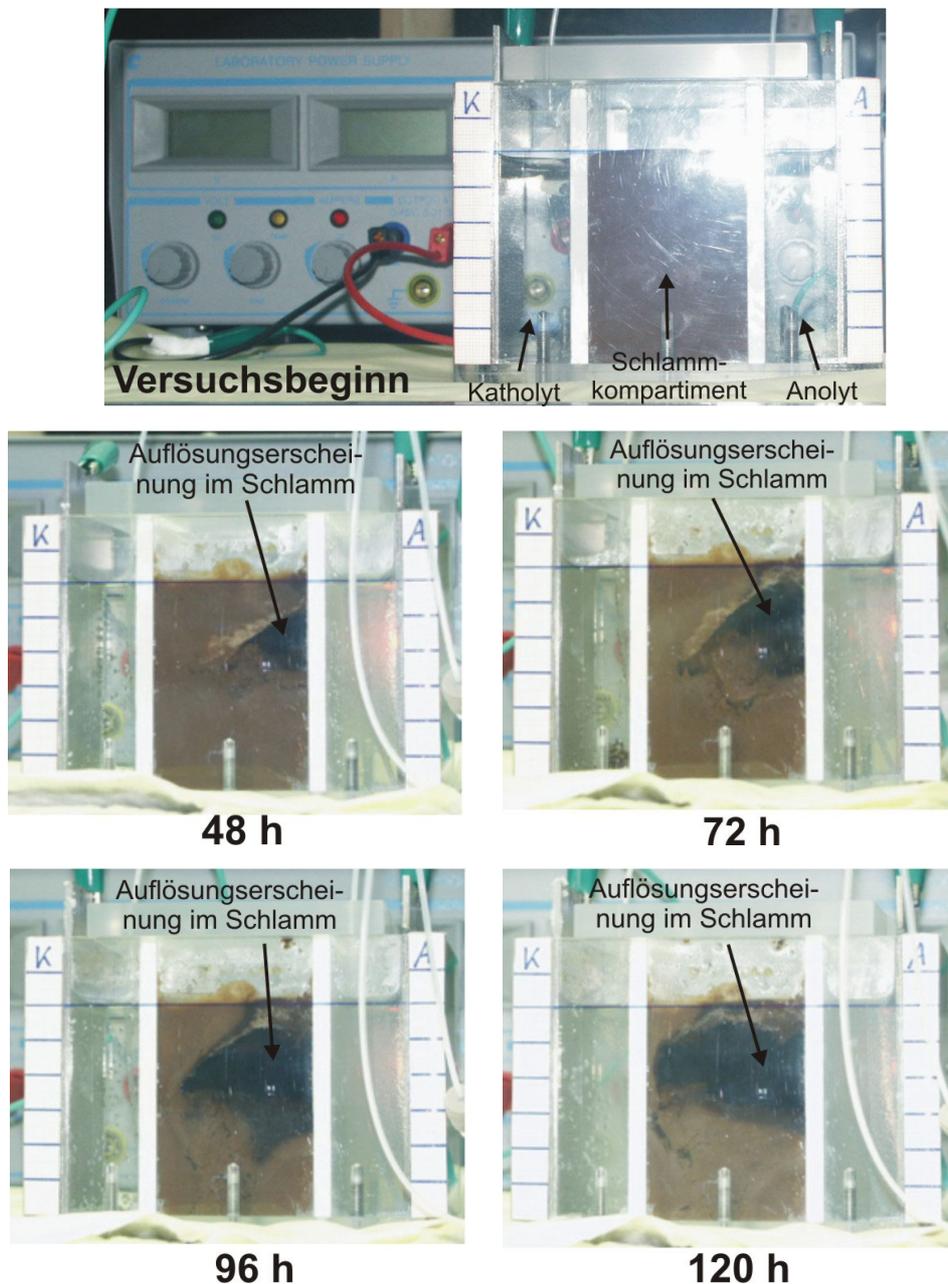


Abbildung 54: Versuch 9, Photoserie (Versuchsbeginn, 48, 72, 96, 120 Stunden Versuchsdauer), elektrokinetische Zelle 2.

Der deutlich höhere Stromfluss im Natriumcarbonatschlamm führt dazu, dass sich dieser nach 27 Stunden nahezu vollständig aufgelöst hat. Bei einem weiteren Versuch mit dem Natriumcarbonatschlamm (Versuch 3) wurde deswegen eine niedrigere Spannung eingestellt. Bei einem mit Huminstoffen versetzten Calciumcarbonatschlamm (Versuch 4, Schlamm Synthetisch 4) ist wiederum ein anderes Schlammverhalten zu beobachten. Bei einem Vergleich mit Versuchen mit anderen Schlämmen, bei denen ähnlich hohe Stromstärken auftraten (Versuch 1, Versuch 3, Versuch 5 und Versuch 6), wird deutlich, dass sich dieser Schlamm anders verhält. Weder bildeten sich Risse und deutliche Mengen Überstandswasser, wie das beim Wasserwerksrückstand in Versuch 5 und Versuch 6 der Fall war, noch zeigten sich starke Auflösungserscheinungen im Bereich der Elektroden, wie es beim

Wasserwerksrückstand (Versuch 5 und Versuch 6) und bei den synthetischen Schlämmen ohne Huminstoffe (Versuch 1 und Versuch 3) zu beobachten war. Eine Erklärung dafür wäre der hohe Trockenrückstandsgehalt des Schlammes. Er war mit 23% um das ca. 10-fache höher als der der anderen Schlämme. Auflösungserscheinungen, der elektroosmotische Fluss und damit die Bildung von Überstandswasser und Rissen war deswegen nicht so stark ausgebildet wie bei den Versuchen mit Schlämmen geringeren Trockenrückstandes. Bei den Versuchen mit dem Schlamm aus der Trinkwasseraufbereitungsanlage aus Flanitz (Versuch 5 und Versuch 6) ist im Gegensatz zu den synthetischen Schlämmen eine starke Rissbildung, hervorgerufen durch die elektroosmotische Entwässerung, zu beobachten. Vermutlich konnten sich die Risse in dem Schlamm der Trinkwasseraufbereitungsanlage deswegen so deutlich bilden, da dieser Schlamm deutlich älter als die synthetischen Schlämme ist. Die synthetischen Schlämme lagerten höchstens einige Wochen, während der Schlamm aus der Trinkwasseraufbereitungsanlage schon mehrere Monate im Absetzbecken verbrachte und anschließend auch mehrere Monate im Keller des Instituts lagerte.

In der elektrokinetischen Zelle 2 wurden ausschließlich Versuche mit dem Wasserwerksrückstand der Trinkwasseraufbereitungsanlage Flanitz durchgeführt. Bei Versuch 7 und Versuch 8 wurden Untersuchungen zum elektroosmotischen Fluss in der Zelle durchgeführt. Bei Versuch 7 betrug die elektroosmotischen Flussrate 0,6 mL/min, der elektroosmotische Fluss bewegte sich in Richtung Kathode. Das war zu erwarten, da die Schlammpartikel eine negative Oberflächenladung aufweisen (siehe Zetapotenzialmessungen Kapitel IV1.4). Die Ursache für den elektroosmotischen Fluss in Richtung Kathode bei negativ geladener Partikeloberflächenladung liegt darin, dass positiv geladene Ionen an den negativen Oberflächen adsorbieren, aber nicht in das Mineralgitter eingebaut werden. Diese positiv geladenen Partikel sind im Boden- bzw. Überstandswasser löslich [41]. Wird ein elektrisches Feld angelegt, bewegen sich alle im Boden gelösten geladenen Partikel. Dabei ist die Anzahl der im Boden gelösten positiven Partikel – aufgrund der Anlagerung an die negativ geladenen Bodenpartikel - größer als die der negativen Partikel. Da alle im Bodenwasser gelösten Ionen von einer Hydrathülle umgeben sind, ergibt sich daraus ein Nettofluss des Bodenwassers in Richtung Kathode (siehe auch Kapitel II2.2.1). Eine Rissbildung im Schlamm, wie sie bei Versuch 5 und Versuch 6 beobachtet wurde, fand bei Versuch 7 wegen der zu kurzen Versuchsdauer von 2,25 Stunden nicht statt. Bei Versuch 8 konnte kein elektroosmotischer Fluss gemessen werden. Der Schlamm wurde für diesen Versuch angesäuert. Durch die Zugabe der Säure wurde der Schlamm so stark aufgelöst, dass nicht mehr zwischen Bodenkörper und Porenwasser unterschieden werden kann, was eine Voraussetzung für den elektroosmotischen Fluss darstellt. Bei Versuch 9 konnte aus denselben Gründen wie bei Versuch 8 weder eine Rissbildung, eine elektroosmotische Entwässerung des Schlammes noch ein elektroosmotischer Fluss gemessen werden.

## **2.2 Elektrische Parameter**

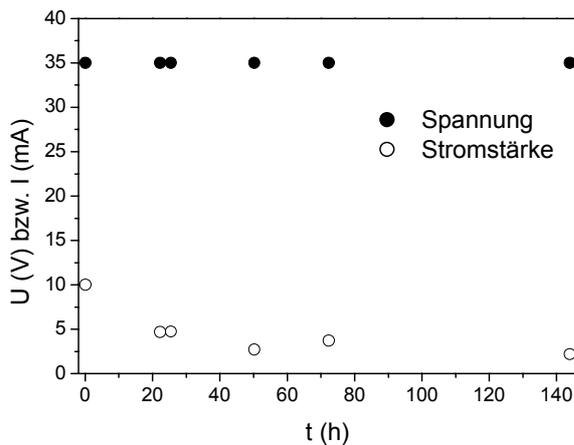
### **2.2.1 Versuch 1 bis Versuch 4**

Die elektrischen Parameter von Versuch 1 bis Versuch 4 sind in Tabelle 24, Kapitel IV2.2.7, dargestellt. Bei Versuch 2 nahm die Stromstärke im Lauf des Versuchs von 270 mA

auf 380 mA zu. Der Energieverbrauch schwankte bei diesen Versuchen zwischen 3,45 und 292,5 kWh/m<sup>3</sup> Schlamm.

### 2.2.2 Versuch 5

Abbildung 55 zeigt den Strom- und Spannungsverlauf während Versuch 5. Es wurde eine konstante Spannung von 35 V eingestellt. Die Stromstärke nahm im Lauf des Versuchs von 10 mA auf 2,2 mA ab. Insgesamt wurde während des Versuchs eine Energie von 23,9 Wh aufgewendet, der kWh-Verbrauch für einen m<sup>3</sup> Schlamm beträgt somit 36,7 kWh/m<sup>3</sup> (Tabelle 24).

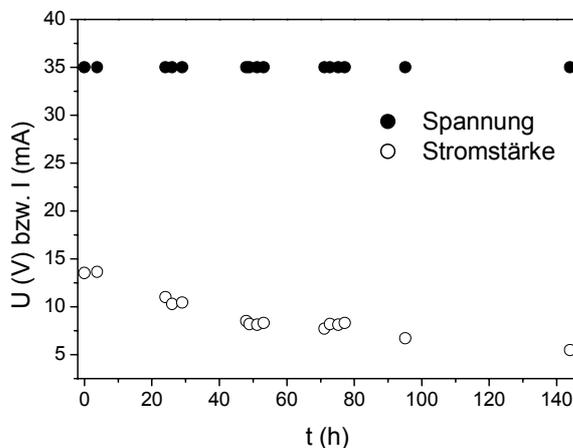


Zeit (h)	Spannung (V)	Stromstärke (mA)
0	35	10
22,3	35	4,7
25,5	35	4,7
50,25	35	2,7
72,36	35	3,7
144	35	2,2

Abbildung 55: Versuch 5, Strom- und Spannungsverlauf.

### 2.2.3 Versuch 6

Bei Versuch 6 nahm die Stromstärke über den Versuchszeitraum von 144 Stunden von 13,5 auf 5,5 mA ab. Abbildung 56 zeigt den Strom- und Spannungsverlauf während Versuch 6. Bei dem Versuch wurden 45,2 Wh Energie verbraucht. Somit sind für die Behandlung von einem m<sup>3</sup> Schlamm 69,5 kWh notwendig (Tabelle 24).

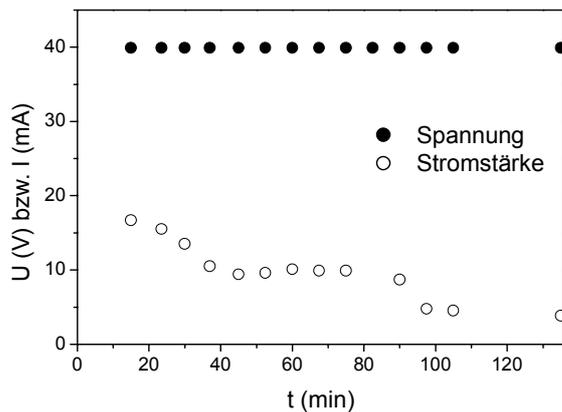


Zeit (h)	Spannung (V)	Stromstärke (mA)
0	35	13,5
4	35	13,6
24	35	11,0
29	35	10,4
48	35	8,5
50	35	8,1
53	35	8,3
71	35	7,7
75	35	8,1
77	35	8,3
95	35	6,7
144	35	5,5

Abbildung 56: Versuch 6, Strom- und Spannungsverlauf.

### 2.2.4 Versuch 7

Während der 135 min Versuchsdauer wurde eine konstante Spannung von 40 V angelegt, die Stromstärke nahm im Lauf des Versuches von 16,7 auf 3,9 mA ab (Abbildung 57). Es wurden 0,8 Wh Energie aufgewendet, was einem Energieverbrauch von 5,5 kWh pro m<sup>3</sup> Schlamm entspricht.

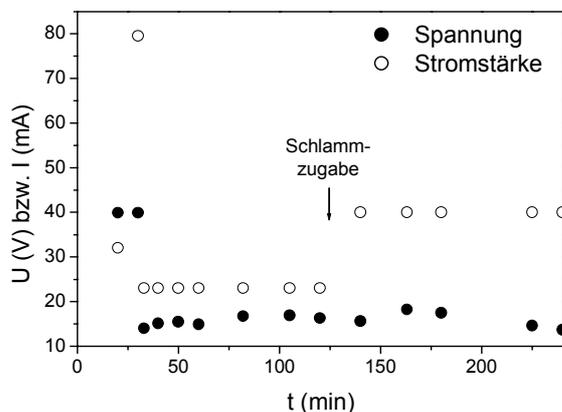


Zeit (min)	Spannung (V)	Stromstärke (mA)
15	39,9	16,7
23,5	39,9	15,5
30	39,9	13,5
37	39,9	10,5
45	39,9	9,4
52,5	39,9	9,6
60	39,9	10,1
67,5	39,9	9,9
75	39,9	9,9
90	39,9	8,7
97,5	39,9	4,78
105	39,9	4,51
135	39,9	3,85

Abbildung 57: Versuch 7, Strom- und Spannungsverlauf.

### 2.2.5 Versuch 8

Abbildung 58 zeigt den Strom- und Spannungsverlauf während Versuch 8. Da bei einem Anlegen einer konstanten Spannung von 40 V die Stromstärke zu Beginn des Versuchs innerhalb von 10 min von 32 auf 80 mA anstieg, wurde das Netzgerät auf eine konstante Stromstärke von 23 mA eingestellt. Die Stromstärke wurde über einen Versuchszeitraum von 120 min aufrechterhalten, die Spannung schwankte zwischen 14 und 17 V. Nach 120 min Versuchsdauer wurde die Zelle auf eine Höhe von 60 mm mit Schlamm und Elektrolytlösung befüllt, die Stromstärke wurde auf einen konstanten Wert von 40 mA eingestellt. Der Energieverbrauch lag bei 2,8 Wh, das entspricht einem kWh-Verbrauch von 16,6 pro m<sup>3</sup> Schlamm.

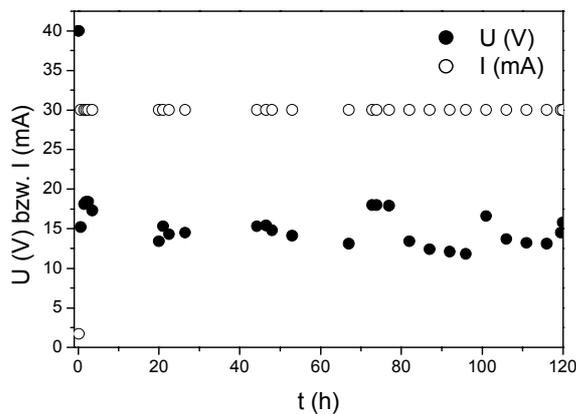


Zeit (min)	Spannung (V)	Stromstärke (mA)
20	39,9	23
30	39,9	79,5
33	14	23
40	15,1	23
50	15,5	23
60	14,9	23
82	16,7	23
105	16,9	23
120	16,3	23
140	15,6	40
163	18,2	40
180	17,5	40
225	14,6	40
240	13,7	40

Abbildung 58: Versuch 8, Strom- und Spannungsverlauf.

2.2.6 Versuch 9

Während des Versuchs wurde eine konstante Stromstärke von 30 mA angelegt, die Spannung schwankte zwischen 11,8 und 18 V. Die Spannungsschwankungen ergeben sich aus Störeffekten wie Probenahme oder pH-Messung. Abbildung 59 zeigt den Strom- und Spannungsverlauf während des Versuchs. Während des Versuchs wurden 51,5 Wh Energie verbraucht. Das entspricht einem Energieverbrauch von 233 kWh pro m<sup>3</sup> Schlamm.



Zeit (h)	Spannung (V)	Stromstärke (mA)
0,15	40	1,7
0,66	15,2	30
1,5	18,1	30
3,5	17,3	30
20	13,4	30
22,5	14,3	30
46,5	15,4	30
53	14,1	30
67	13,1	30
72,8	18	30
82	13,4	30
92	12,1	30
96	11,8	30
106	13,7	30
116	13,1	30
120	15,8	30

Abbildung 59: Versuch 9, Strom- und Spannungsverlauf während des Versuchs.

In Tabelle 23 sind die elektrischen Leitfähigkeiten des Schlammes und der Elektrolytlösungen zu unterschiedlichen Zeitpunkten aufgelistet.

Tabelle 23: Versuch 9, elektrische Leitfähigkeit des Schlammes und der Elektrolytlösungen.

	Vor Versuch Lfk. (mS/cm)	72 h Versuchsdauer Lfk. (mS/cm)	120 h Versuchsdauer Lfk. (mS/cm)
Schlamm	22,6		17,3
Anolyt	2,8	14,11	17,81
Katholyt	2,8	5,77	9,79

Die elektrische Leitfähigkeit des Schlammes nahm im Verlauf des Versuchs von 22,6 auf 17,3 mS/cm ab, die elektrischen Leitfähigkeiten der Elektrolytlösungen dahingegen nahmen zu.

2.2.7 Diskussion

Tabelle 24 zeigt die elektrischen Daten der elektrokinetischen Versuche. Dabei sind Stromstärke, Spannung, Energieverbrauch, die spezifische Leitfähigkeit des Schlammes (mit einem Leitfähigkeitsgerät gemessen), das Volumen des in der Zelle befindlichen Schlammes und der spezifische Widerstand der Zelle aufgelistet. Es wurde entweder die Spannung oder die Stromstärke konstant eingestellt, was mit einem „k“ hinter dem jeweiligen Wert versehen ist.

Der spezifische Widerstand der Zelle wurde mit Hilfe folgender Formel berechnet:

$$R = \rho_0 \cdot \frac{l}{A} \quad (17)$$

mit dem Widerstand  $R$  (in  $\Omega$ ), dem spezifischen Widerstand  $\rho_0$  (in  $\Omega \cdot \text{mm}^2/\text{m}$ ), der Länge  $l$  (in m) und der Querschnittsfläche  $A$  (in  $\text{mm}^2$ ).

Tabelle 24: Elektrische Daten der elektrokinetischen Versuche.

	Stromstärke (mA)	Spannung (V)	Elektrische Lfk. Schlamm ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	Vol. Schlamm (mL)	Spez. Widerstand Zelle ( $\text{M}\Omega \cdot \text{mm}^2/\text{m}$ ) Versuchsbeginn	Energiever- brauch ( $\text{kWh}/\text{m}^3$ )
Versuch 1	20	20 (k)	1780	500	5,48	20,8
Versuch 2	270/380	20 (k)		600	0,49	292,5
Versuch 3	10	3,4 (k)	29000	490	0,91	3,45
Versuch 4	10	20 (k)	1588	310	6,58	43,23
Versuch 5	10/2,2	35 (k)	741	650	16,45	36,7
Versuch 6	13,5/5,5	35 (k)	850	650	17,06	69,5
Versuch 7	16,7/3,9	40 (k)	490	140	76,65	5,5
Versuch 8	23 bzw. 40 (k)	14/17	20000	140/220	19,48	16,6
Versuch 9	30 (k)	11,8/18	22600	220	24,23	233

Auffallend bei den Versuchen mit der elektrokinetischen Zelle 1 war, dass bei konstanter Spannung die Stromstärken im Lauf der Versuche z. T. stark variierten. Bei Versuch 1, Versuch 3 und Versuch 4 wurde die Stromstärke nicht mit dem Multimeter, sondern nur an dem Netzgerät gemessen, das über den ganzen Versuchszeitraum eine konstante Stromstärke anzeigte. Für Versuch 2, Versuch 5 und Versuch 6 hingegen liegen detaillierte Messungen vor. Bei Versuch 2 nahm die Stromstärke über den Versuchszeitraum von 49,7 Stunden von 270 mA auf 380 mA zu. Das liegt daran, dass sich der Schlamm in Lauf des Versuchs aufgelöst hat und dadurch die Leitfähigkeit und infolgedessen auch die Stromstärke zugenommen hat. Bei Versuch 5 und Versuch 6 nahm die Stromstärke über einen Versuchszeitraum von 144 Stunden ab. Die Ursache liegt darin, dass sich im Versuchsverlauf Material an den Elektroden anlagert hat, was zu einer Erhöhung des Widerstandes und bei einer konstant angelegten Spannung zu einer Abnahme der Stromstärke führt. Unterschiede in der Höhe der Stromstärke bei den beiden Versuchen ergeben sich aus den nicht immer homogenen ausgebildeten Elektrodenoberflächen. Kleine Unregelmäßigkeiten, die z.B. durch das Abschleifen der Elektroden zwischen den unterschiedlichen Versuchen entstehen, führen zu Widerstandsänderungen und damit zu Änderungen in der Stromstärke bei anfänglich gleichen Versuchsparametern.

Auch bei den Versuchen in der elektrokinetischen Zelle 2 variierten Stromstärke bzw. Spannung. Bei Versuch 7 nahm die Stromstärke über eine Versuchsdauer von 2,25 Stunden von 16,7 auf 3,9 mA ab. Die Ursache liegt darin, dass sich im Lauf des Versuchs aufgrund des elektroosmotischen Flusses in Richtung Kathode das Anolytkompartiment nahezu vollständig entleerte, so dass der Stromfluss nahezu zum Erliegen kam. Bei Versuch 8 und Versuch 9 wurde die Stromstärke konstant eingestellt. Die Spannung schwankte um einige Volt, zeigte aber keine Tendenz. Die Spannungsschwankungen ergaben sich aus Eingriffen in den Versuchsablauf (Probenahme und pH-Messungen). Hier wurde keine Abnahme der

Stromstärke gemessen, da sich - im Gegensatz zu Versuch 2, Versuch 5 und Versuch 6 – nahezu kein Material an den Elektroden absetzte. Die Ursache dafür liegt darin, dass die pH-Werte bei Versuch 9 in den Elektrolytlösungen nahezu immer bei ca. 2 lagen (Abbildung 63) und sich somit wegen des sauren pH-Milieus an den Elektroden kein Material absetzen konnte.

Der spezifische Widerstand der elektrokinetischen Zelle 1 schwankte zwischen  $0,4906 \text{ M}\Omega \cdot \text{mm}^2/\text{m}$  und  $17,06 \text{ M}\Omega \cdot \text{mm}^2/\text{m}$ . Der Parameter unterscheidet sich deshalb so stark, da die Schlämme z. T. hohe Unterschiede in ihren Leitfähigkeiten aufweisen und die beiden elektrokinetischen Zellen bei den Versuchen nicht immer mit der gleichen Menge Schlamm befüllt waren. Die elektrokinetische Zelle 2 weist bei Versuch 7 den höchsten spezifischen Widerstand auf. Das war zu erwarten, da dieser Versuch mit einem nicht angesäuerten Schlamm der Trinkwasseraufbereitungsanlage Flanitz durchgeführt wurde, die Leitfähigkeit lag bei diesem Schlamm bei  $490 \mu\text{S}/\text{cm}$ . Bei Versuch 8 und Versuch 9 ist der spezifische Widerstand der Zelle geringer, was an der höheren Leitfähigkeit der hier verwendeten Schlämme liegt.

In Tabelle 23 sind die elektrischen Leitfähigkeiten von Schlamm und Elektrolytlösung bei Versuch 9 dargestellt. Die Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit in den Elektrolytlösungen und die Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit im Schlamm liegt darin begründet, dass die gelösten Ionen während des elektrokinetischen Prozesses aus dem Schlamm in Richtung Elektroden wanderten und in den Elektrolytlösungen aufkonzentriert wurden. Die Aufkonzentration der gelösten Ionen in den Elektrolytkompartimenten führte zu einer Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit der Elektrolytlösungen und einer Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit im Schlamm.

Der Energieverbrauch in der elektrokinetischen Zelle 1 schwankte zwischen  $3,45$  und  $292,5 \text{ kWh}/\text{m}^3$  Schlamm, in der elektrokinetischen Zelle 2 zwischen  $5,5$  und  $233 \text{ kWh}/\text{m}^3$  Schlamm. Die Unterschiede im Energieverbrauch ergeben sich aus den verschiedenen spezifischen Widerständen der Zelle und aus den unterschiedlich langen Dauer der Versuche.

## 2.3 pH-Profile

### 2.3.1 Versuch 3

Abbildung 60 zeigt ein pH-Profil durch die Messzelle während Versuch 3 bei Versuchsende (nach  $49,7$  Stunden Versuchsdauer). Bis auf einen Abstand von  $5 \text{ cm}$  von der Kathode stiegen die pH-Werte auf  $13$ , bis auf einen Abstand von  $5 \text{ cm}$  von der Anode sanken sie auf  $2$ . Auch zur Mitte der Zelle war ein starker Einfluss der Säure- bzw. Basenfront zu beobachten. Bis zu einem Abstand von  $11,8 \text{ cm}$  von der Kathode stiegen die pH-Werte im Schlamm bis auf  $10,9$ , wohingegen sie bis zu einem Abstand von  $11,8 \text{ cm}$  von der Anode auf  $2,7$  sanken.

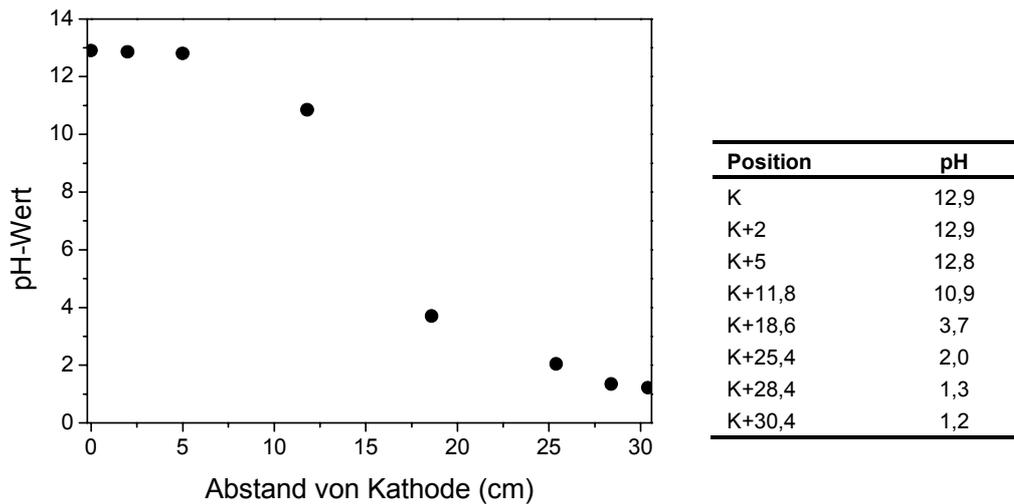


Abbildung 60: Versuch 3, pH-Profil durch die Messzelle bei Versuchsende (nach 49,7 Stunden Versuchsdauer), pH-Wert bei Versuchsbeginn: 7,4.

### 2.3.2 Versuch 4

Abbildung 61 zeigt pH-Profile durch die Messzelle während Versuch 4 zu unterschiedlichen Zeitpunkten.

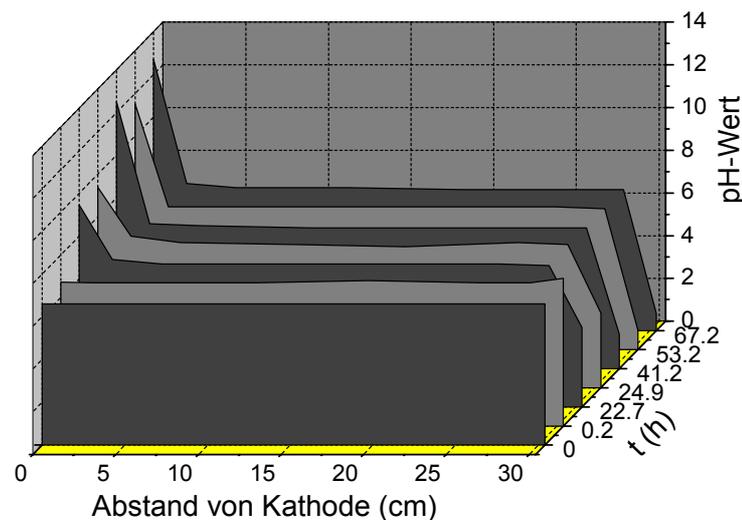


Abbildung 61: Versuch 4, pH-Profile durch die Messzelle in Abhängigkeit der Zeit, pH-Wert bei Versuchsbeginn: 6,6.

Tabelle 25 zeigt die pH-Werte während Versuch 4 in Abhängigkeit der Zeit.

Tabelle 25: Versuch 4, pH-Werte in Abhängigkeit der Zeit, pH-Wert bei Versuchsbeginn: 6,6.

Stunden/Position	K	K+2	K+5	K+11,8	K+18,6	K+25,4	K+28,4	K+30,4
0	6,6	6,6	6,6	6,6	6,6	6,6	6,6	6,6
0,2	6,74	6,7	6,7	6,7	6,8	6,7	6,7	6,9
22,7	9,47	6,9	6,7	6,7	6,7	6,7	6,6	3,7
25,9	9,4	7,1	6,8	6,7	6,6	6,8	6,7	3,5
41,2	12,5	6,8	6,7	6,6	6,6	6,6	6,6	1,6
53,3	11,5	6,7	6,7	6,7	6,7	6,7	6,6	0,9
67,2	12,7	6,9	6,7	6,7	6,6	6,6	6,6	0,8

Bei diesem Versuch fällt auf, dass sich die pH-Werte nur direkt an den Elektroden deutlich änderten. Bei Versuchsende nach 67,2 Stunden Versuchsdauer betrugen die pH-Werte an der Kathode 12,7 und an der Anode 0,9. An allen anderen Messpunkten blieben die pH-Werte stabil zwischen 6,6 und 6,9.

### 2.3.3 Versuch 5

Abbildung 62 zeigt pH-Profile durch die elektrokinetische Zelle zu unterschiedlichen Zeitpunkten während Versuch 5.

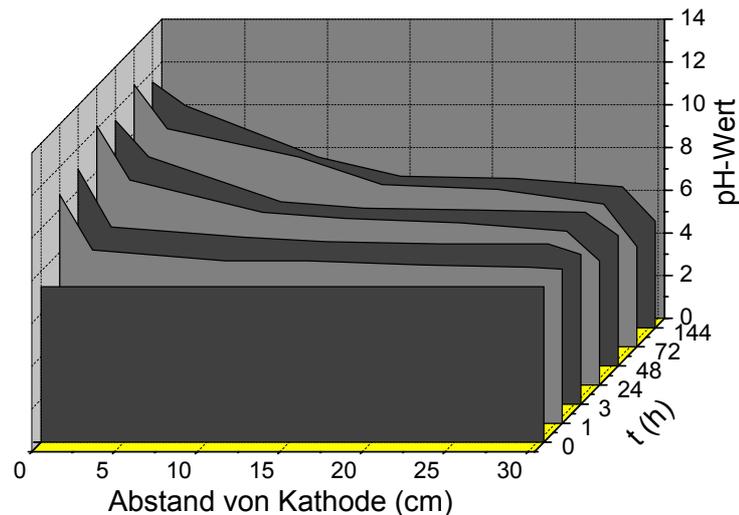


Abbildung 62: Versuch 5, pH-Profil durch die Messzelle in Abhängigkeit der Zeit, pH-Wert bei Versuchsbeginn: 7,28.

Tabelle 26 zeigt pH-Werte während Versuch 5 in Abhängigkeit der Zeit.

Tabelle 26: Versuch 5, pH-Werte in Abhängigkeit der Zeit, pH-Wert bei Versuchsbeginn: 7,28.

Stunden/Position	K	K+2	K+10	K+15	K+22	K+28,4	K+30,4
0	7,28	7,28	7,28	7,28	7,3	7,28	7,3
1	10,7	8,1	7,6	7,6	7,4	7,3	7,2
3	11	8,3	7,8	7,6	7,5	7,5	7
24	12,1	9,6	8,1	7,8	7,6	7,2	5,8
48	11,5	9,8	7,7	7,4	7,3	7,2	6,1
72	12,3	10,2	8,9	7,6	7,4	6,7	4,7
144	11,5	10,4	8	7,1	7	6,6	5

Bei Versuchsende (144 Stunden) betrug der pH-Wert an der Kathode 11,5 an der Anode 6,5. Der pH-Wert an der Kathode stabilisierte sich nach 24 Stunden bei Werten zwischen 12,3 und 11,5. An der Anode sank er während 72 Stunden kontinuierlich bis auf 4,7, am Ende des Versuchs betrug er 5. Im Abstand von 2 cm von der Kathode wurden die pH-Werte über den ganzen Versuch höher, sie erreichten bei Versuchsende ein Maximum von 10,4. Im Abstand von 10 cm von der Kathode stieg der pH-Wert bis auf 8, im Abstand von 15 und 22 cm von der Kathode blieben die Werte relativ stabil zwischen 7,8 und 7. Im Abstand von 2 cm von der Anode sank der pH-Wert bis zum Versuchsende unter 7 (6,6).

### 2.3.4 Versuch 6

In Tabelle 27 sind die pH-Messungen während Versuch 6 aufgezeichnet. Es sind keine großen Abweichungen im Vergleich zu Versuch 5 zu erkennen, außer dass die pH-Werte an der Anode bis auf 3 abnehmen.

Tabelle 27: Versuch 6, pH-Werte in Abhängigkeit der Zeit, pH-Wert bei Versuchsbeginn: 7,2.

Stunden/Position	K	K+2	K+10	K+15	K+22	K+28,4	K+30,4
0	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2
1	10,0	7,7	7,3	7,3	7,2	7,2	7,0
3	11,7	8,1	7,1	7,4	7,3	7,3	6,9
24	11,8	10,3	8,8	8,6	7,3	6,7	3,8
48	11,8	10,3	10,5	10,0	7,3	6,6	3,3
72	11,5	11,0	10,9	9,5	7,3	6,6	3,1
144	11,8	11,7	10,4	9,8	9,7	6,6	3,4

### 2.3.5 Versuch 9

Abbildung 63 zeigt pH-Werte in beiden Elektrolytlösungen und in 2 Bereichen des Schlammes bei Versuch 9. Dabei wurden die pH-Werte des Schlammes an 2 Stellen gemessen, einmal im Abstand von 1 cm von der Filterplatte an der Katholytseite (in Abbildung 63 als „Schlamm Kath.“ bezeichnet) und einmal im Abstand von 1 cm von der Filterplatte an der Anolytseite (in Abbildung 63 als „Schlamm An.“ bezeichnet). Die Elektrolytlösungen werden in Abbildung 63 als „Katholyt“ und „Anolyt“ bezeichnet. In Tabelle 28 sind die Daten von Versuch 9 tabellarisch dargestellt.

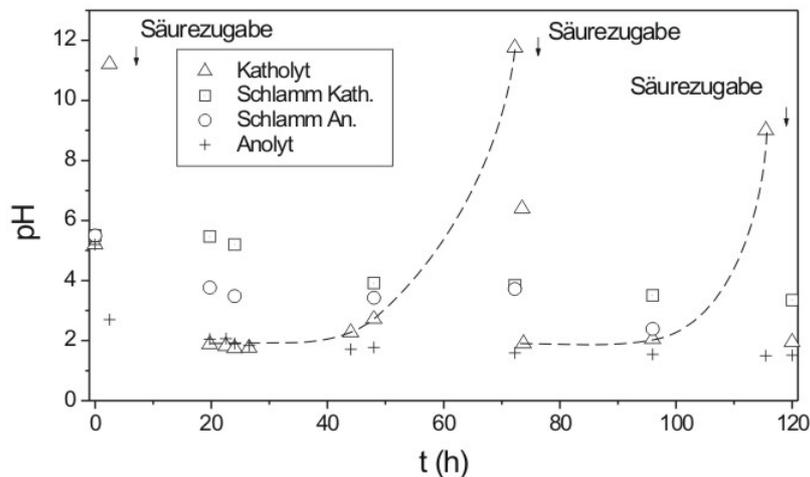


Abbildung 63: Versuch 9, pH-Profile durch die Messzelle in Abhängigkeit der Zeit, pH-Wert bei Versuchsbeginn: 5,5.

Zu Versuchsbeginn lagen die pH-Werte des Schlammes und der Elektrolytlösungen bei 5,5. Schon nach 2,5 Stunden war der pH-Wert im Anolyten auf 2,7 gesunken, der pH-Wert im Katholyten auf 11,2 gestiegen. Im Anolyten wurde während des Versuchs der pH-Wert nicht manuell verändert, er sank im Laufe des Versuchs bis auf 1,5 ab. Im Katholyten wurde durch Zugabe von konzentrierter Schwefelsäure der hohe pH-Wert abgesenkt.

Tabelle 28: Versuch 9, pH-Werte in Abhängigkeit der Zeit, pH-Wert bei Versuchsbeginn: 5,5.

Stunden/Position	Katholyt	Schlamm Kathode	Schlamm Anode	Anolyt
0	5,2	5,5	5,5	5,2
2,5	11,21			2,7
19,75	1,88	5,47	3,77	2,05
22,5	1,81			2,07
24	1,74	5,2	3,48	1,9
26,5	1,76			1,84
44	2,27			1,71
48	2,72	3,92	3,43	1,77
72,25	11,76	3,85	3,72	1,59
73,5	6,4			
73,75	1,9			
96	2,05	3,51	2,39	1,54
115,5	9			1,5
120	1,95	3,35		1,51

Dies war notwendig, da sich sonst eine Basenfront von der Kathode in Richtung Anode ausbreitet, was zu einem Ausfällen der Schwermetalle führt. Nach 3,5 Stunden wurde deswegen 2 mL konzentrierte Schwefelsäure (95-97%) in den Katholyten hinzugegeben, der pH-Wert sank auf 1,9 ab. Nach 72 Stunden, der pH-Wert lag bei 11,8, wurde wiederum 2 mL konzentrierte Schwefelsäure hinzugegeben, der pH-Wert sank auf 1,9. Nach 116 Stunden war der pH-Wert auf 9 angestiegen, es wurde 1 mL konzentrierte Schwefelsäure hinzugegeben und der Katholyt dadurch auf pH 1,9 angesäuert. Die pH-Werte im Schlamm nahmen kontinuierlich ab, wobei die Werte im Schlamm an der Anodenseite im Durchschnitt um 1 niedriger waren. Am Ende des Versuchs lagen die pH-Werte im Schlammkompartiment an der Kathodenseite bei 3,3 und im Schlammkompartiment an der Anodenseite bei ca. 2,3.

### 2.3.6 Diskussion

Grundsätzlich unterscheiden sich die elektrokinetische Zelle 1 und 2 in Bezug auf die pH-Werte dadurch, dass in der Zelle 1 die pH-Werte im Schlamm – außer über Strom- und Spannungsänderungen - nicht beeinflusst werden können.

In der Zelle 1 konnten unterschiedlich starke Ausbreitungen der Säure- und Basenfronten beobachtet werden. Während Versuch 3 lässt sich eine starke Ausbildung der Säurefront von der Anode und der Basenfront von der Kathode in den Schlamm beobachten. Das liegt zum Großteil an der relativ geringen Pufferkapazität und an dem relativ hohen Wassergehalt (ca. 95%) des Natriumcarbonatschlammes. Im Gegensatz dazu konnte bei Versuch 4 keine Ausbildung einer Säure- bzw. Basenfront beobachtet werden. Lediglich direkt an den Elektroden fand eine pH-Wert-Änderung statt. Die Ursache liegt vermutlich in dem - im Vergleich zu den anderen Schlämmen – hohen Trockenrückstand des Schlammes (23%). Bei einem folglich schwächer ausgebildeten elektroosmotischen Fluss ist auch eine Ausbreitung einer starken Säurefront von der Anode in Richtung Kathode nicht möglich. Bei Versuch 5 und Versuch 6 ist eine Ausbreitung von Säure- bzw. Basenfront in die elektrokinetische Zelle zu beobachten, trotzdem liegen aber im Großteil der Zelle die pH-Werte zwischen 6,5 und 8. Das liegt an der hohen Pufferkapazität des Schlammes.

In der elektrokinetischen Zelle 2 ist eine Steuerung des pH-Wertes möglich. Durch Zugabe von Schwefelsäure in den Katholyten konnte eine Ausbreitung einer Basenfront in den Schlamm, die zu einem Ausfällen der Schwermetalle geführt hätte, verhindert werden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die elektrokinetische Zelle 1 für eine Reinigung für Schwermetalle nicht in Frage kommt, da eine Steuerung des pH-Wertes nicht möglich ist. Ohne eine Steuerung des pH-Wertes liegen bei Versuch 4, Versuch 5 und Versuch 6 die pH-Werte in der Zelle zum Großteil in Bereichen, in denen Schwermetalle nicht löslich sind. Nur bei Versuch 3 konnten in einem Drittel der Zelle pH-Werte von unter 4 gemessen werden. Aber auch hier wird es zu keiner Reinigung des Schlammes kommen, da bei einer Bewegung der Schwermetallionen in Richtung Kathode diese in dem Zellendrittel vor der Kathode ausfallen, da dort die pH-Werte über 10 liegen. In Zelle 2 hingegen sind den Versuchsmöglichkeiten durch eine Möglichkeit der Steuerung des pH-Wertes im Schlamm weniger Grenzen gesetzt.

## 2.4 Analytik

Exemplarisch wird in diesem Kapitel auf die Analytik von Versuch 9 eingegangen.

### 2.4.1 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

#### 2.4.1.1 Ergebnisse

Am Rasterelektronenmikroskop wurde mittels Röntgenfluoreszenzspektroskopie eine qualitative Analyse für Schlammproben von Versuch 9 (Schlammproben bei Versuchsbeginn und Versuchsende) durchgeführt. Abbildung 64 zeigt die Ergebnisse.

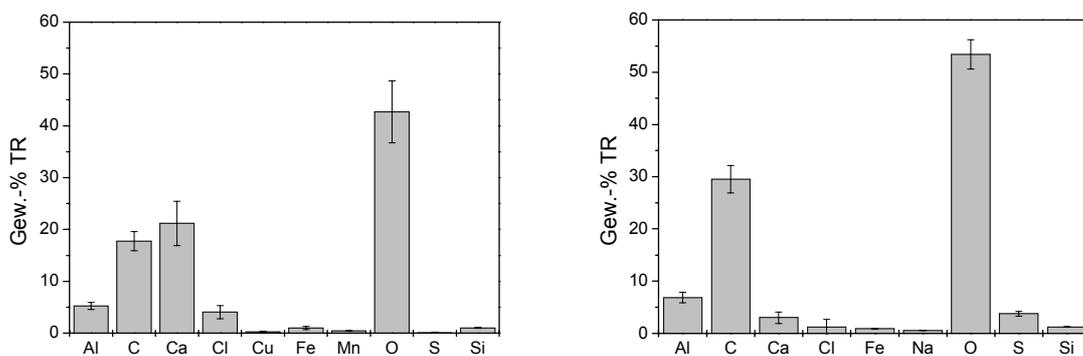


Abbildung 64: Versuch 9, qualitative Elementzusammensetzung des Schlammes, links: Schlamm bei Versuchsbeginn (WWR-6), rechts: Schlamm bei Versuchsende, Analytik: REM.

Die drei Hauptelemente im Schlamm bei Versuchsbeginn stellen C (ca. 18 Gew.-%), Ca (ca. 21 Gew.-%) und O (ca. 43 Gew.-%) dar. Al und Cl treten in Konzentrationen von ca. 5 Gew.-% auf, die Konzentrationen von Cu, Fe, Mn, S und Si liegen bei maximal 1 Gew.-%. Bei Versuchsende liegt die Konzentration für das Element Ca nur noch bei ca. 3 Gew.-%, für C bei 30% und für O bei 53% (relative Zunahme).

### 2.4.1.2 Diskussion

Die Ursache für die Abnahme der Konzentration des Elementes Ca im Wasserwerksschlamm in der Probe bei Versuchsende liegt darin, dass das Ca im Lauf des Versuchs in Lösung ging, im elektrischen Feld in den Katholyten bewegt wurde und somit aus dem Schlamm entfernt wurde (detaillierte Beschreibung siehe Kapitel IV2.4.4). Mn konnte in der Schlammprobe von Versuchsende nicht mehr nachgewiesen werden, auch hier liegt die Ursache darin, dass sich das Mn im Lauf des Versuchs in den Katholyten bewegte und somit aus dem Schlamm entfernt wurde (detaillierte Beschreibung siehe Kapitel IV2.4.4). Eine weitere Auffälligkeit ist die Zunahme des Gewichtsprozentanteils für die Elemente C und O. Durch die Entfernung des Ca aus dem Schlamm hat ein Massenverlust stattgefunden und somit der Prozentanteil der Elemente C und O - bezogen auf den Trockenrückstand – zugenommen.

Bei einem Vergleich des für Versuch 9 präparierten Schlamm (WWR-6, Zugabe von Salpetersäure) und dem nicht präparierten Schlamm (WWR-2, Abbildung 40) fällt auf, dass die Konzentration des Ca von 5 (nicht präparierter Schlamm, WWR-2) auf 20 Gew.-% TR (präparierter Schlamm, WWR-6) zugenommen hat. Durch die Säurezugabe wurden Carbonate gelöst, das CO<sub>2</sub> entwich in Form von Gas, das Ca aber blieb im Schlamm. Durch den Massenverlust des CO<sub>2</sub> hat die Konzentration des Ca zugenommen.

## 2.4.2 Röntgendiffraktometrie (XRD)

### 2.4.2.1 Ergebnisse

Abbildung 65 und Abbildung 66 zeigen Röntgendiffraktogramme von Schlammproben von Versuch 9. Abbildung 65 stellt ein Röntgendiffraktogramm des Schlammes dar, der sich bei Versuch 9 bei Versuchsbeginn in der elektrokinetischen Zelle befand (WWR-6), Abbildung 66 ein Röntgendiffraktogramm der Schlammprobe, die sich bei Versuchsende von Versuch 9 in der elektrokinetischen Zelle befand. In der Schlammprobe vom Versuchsbeginn (WWR-6) wurde Calciumcarbonat (CaCO<sub>3</sub>) und Nitrocalcit (Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•4H<sub>2</sub>O) nachgewiesen. In der Schlammprobe, die sich bei Versuchsende in der elektrokinetischen Zelle befand, wurde Gips (CaSO<sub>4</sub>•2H<sub>2</sub>O) und Quarz (SiO<sub>2</sub>) nachgewiesen.

### 2.4.2.2 Diskussion

Der für den Versuch 9 verwendete Schlamm (WWR-6, Abbildung 65) enthält nicht nur Calciumcarbonat, sondern auch Nitrocalcit, das sich durch die Zugabe von Salpetersäure gebildet hat. Sicherlich enthält der Schlamm auch andere Minerale wie Gips, Gibbsit oder Eisenhydroxide, die aber wegen ihrer geringen Konzentrationen im Röntgendiffraktometer nicht nachgewiesen werden konnten. Bei der Probe, die sich am Ende des Versuch 9 in der elektrokinetischen Zelle befand (Abbildung 66), konnte weder Calciumcarbonat noch Nitrocalcit nachgewiesen werden. Die Erklärung liegt darin, dass sich während des Versuchs nahezu das komplette Calciumcarbonat und Nitrocalcit auflöste und das Ca im elektrischen Feld in den Katholyten bewegt wurde (detaillierte Beschreibung siehe Kapitel IV2.4.4).

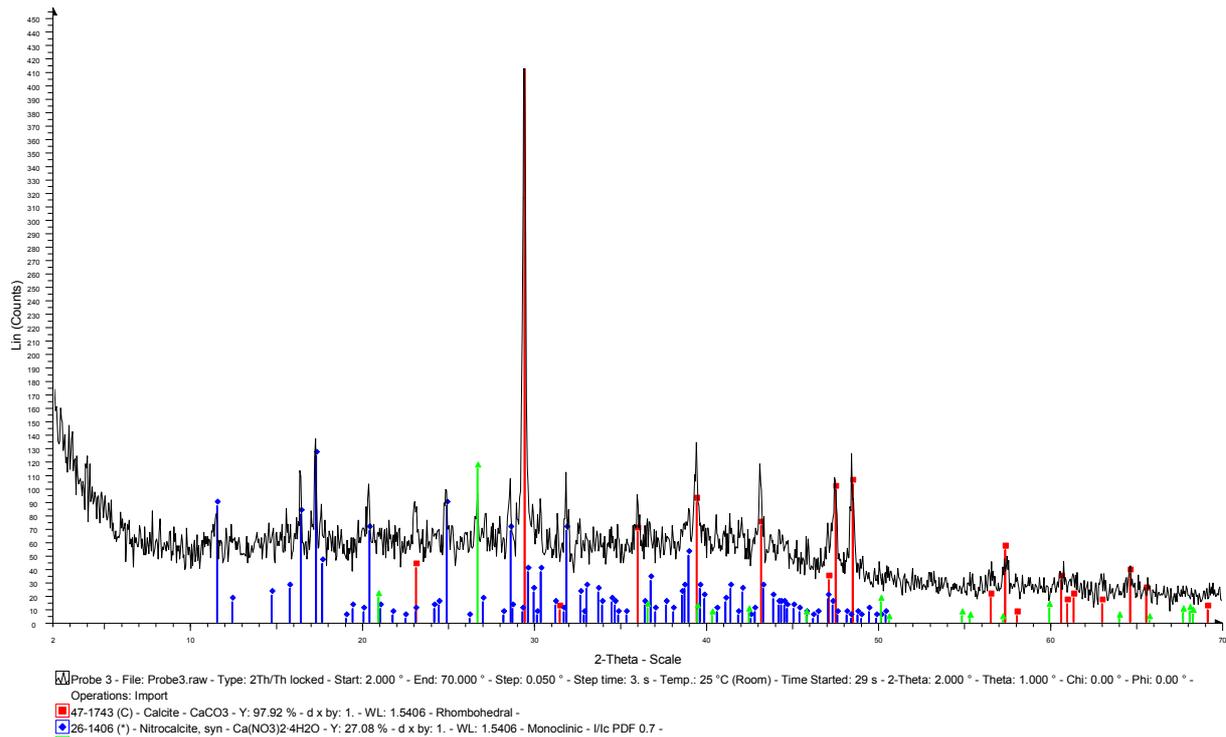


Abbildung 65: Versuch 9, Röntgendiffraktogramm des Schlammes bei Versuchsbeginn (WWR-6).

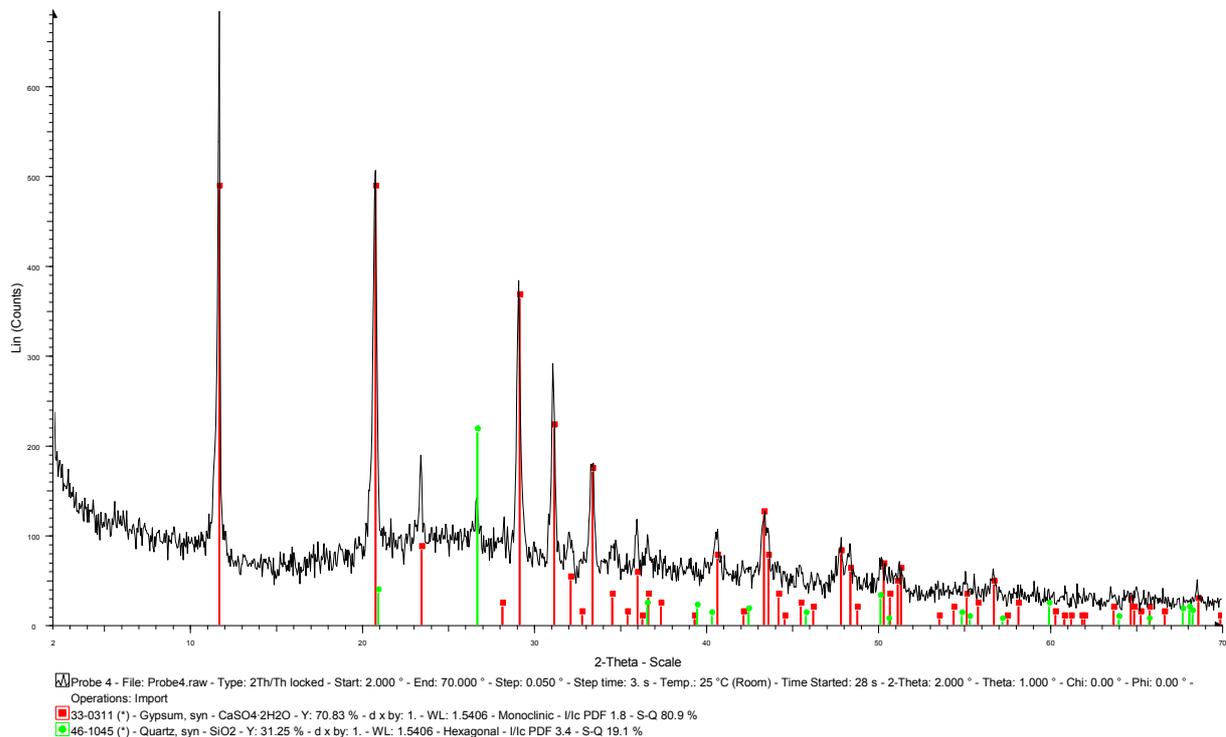


Abbildung 66: Versuch 9, Röntgendiffraktogramm des Schlammes bei Versuchsende.

Gips und Quarz, die in der Schlammprobe, die sich bei Versuchsende von Versuch 9 in der elektrokinetischen Zelle befand, nachgewiesen wurden, haben sich vermutlich nicht erst während des elektrokinetischen Versuchs gebildet, sondern befanden sich schon bei Versuchsbeginn im Schlamm. Sie konnten in der Schlammprobe bei Versuchsbeginn nicht

per Röntgendiffraktometrie nachgewiesen werden, da die Konzentrationen zu gering waren. Durch die Entfernung der Minerale Calciumcarbonat und Nitrocalcit nahm die relative Konzentration von Gips und Quarz zu, so dass sie per Röntgendiffraktometrie nachgewiesen werden konnten.

### 2.4.3 IR-Spektrometrie

#### 2.4.3.1 Ergebnisse

Tabelle 29 zeigt den Gesamtkohlenstoffgehalt, den organischen Kohlenstoffgehalt und den anorganischen Kohlenstoffgehalt des Schlammes von Versuch 9 bei Versuchsbeginn und bei Versuchsende.

Tabelle 29: Versuch 9, Schlammproben bei Versuchsbeginn (WWR-6) und bei Versuchsende, Gesamtkohlenstoffgehalt und organischer Kohlenstoffgehalt, Analytik: IR-Spektrometrie; anorganischer Kohlenstoffgehalt: Berechnung aus der Differenz von Gesamtkohlenstoffgehalt und organischem Kohlenstoffgehalt.

Probe	Gesamtkohlenstoff TC (Gew.-%)	Organischer Kohlenstoff TOC (Gew.-%)	Anorganischer Kohlenstoff TIC (Gew.-%)
Versuch 9, Versuchsbeginn (WWR-6)	8,28	2,07	6,21
Versuch 9, Versuchsende	9,89	3,67	6,22

Die Analysen der beiden Proben zeigen keine nennenswerten Unterschiede. Der organische Kohlenstoffgehalt liegt zwischen 2 und 3,7 Gew.-%, der anorganische Kohlenstoffgehalt bei 6,2 Gew.-%.

#### 2.4.3.2 Diskussion

Bei einem Vergleich der Zusammensetzung der für Versuch 9 präparierten Probe WWR-6 mit einer nicht präparierten Probe des Wasserwerksrückstandes aus Flanitz (WWR-2) zeigt sich, dass der anorganische Kohlenstoffgehalt der Probe WWR-2 doppelt so hoch ist (12 Gew.-%, Tabelle 22) wie der anorganische Kohlenstoffgehalt der Probe WWR-6 (6 Gew.-%, Tabelle 29). Die Erklärung liegt darin, dass durch die Zugabe von Salpetersäure in die Probe WWR-6 das Carbonat aufgelöst wird und ein Teil des anorganischen Kohlenstoffs in Form von CO<sub>2</sub> entweicht.

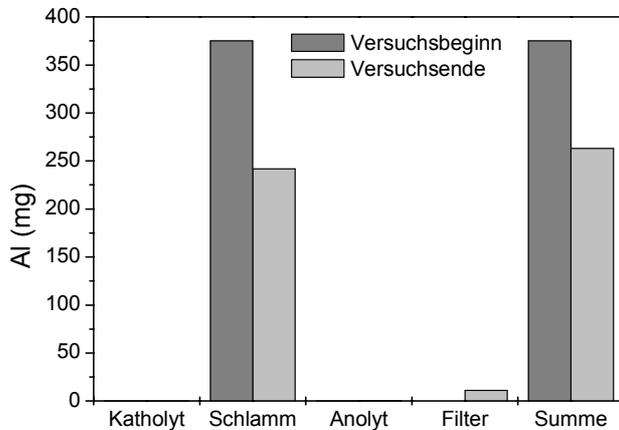
### 2.4.4 Elementanalytik mittels AAS und Flammenphotometrie

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Elementanalytik mittels AAS und Flammenphotometrie für Versuch 9 dargestellt und diskutiert. Auf die Fehler bei der Elementanalytik wird in dem Kapitel „Diskussion“ (IV2.4.4.2) eingegangen.

#### 2.4.4.1 Ergebnisse

**Aluminium** In Abbildung 67 ist die Massenverteilung des Elementes Al in der elektrokinetischen Zelle bei Versuchsbeginn und bei Versuchsende dargestellt. Es hat eine geringfügige Massenverlagerung des Al in den Katholyten, den Anolyten und in die

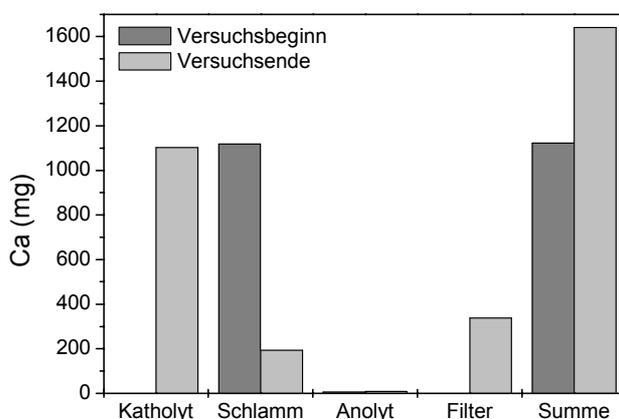
Filterplatten stattgefunden. Insgesamt hat sich bis zum Ende des Versuchs 3,09% des im Schlamm befindlichen Al in Katholyten, Anolyten bzw. Filterplatten bewegt (siehe auch Tabelle 30).



	mg Al	mg Al
	Versuchsbeginn	Versuchsende
Katholyt	0,02	0,1
Schlamm	375	241,82
Anolyt	0,1	0,39
Filter		11,23
Summe	375,12	263,04

Abbildung 67: Versuch 9, Massenverteilung des Elementes Al in der elektrokinetischen Zelle bei Versuchsbeginn und bei Versuchsende, Aufschlussmethode 2 (Tabelle 16), Analytik: Flammenphotometrie (Tabelle 18), „Summe“: rechnerisch ermittelt.

**Calcium** In Abbildung 68 ist die Massenverteilung des Elementes Ca in der elektrokinetischen Zelle bei Versuchsbeginn und bei Versuchsende dargestellt. Eine Massenverlagerung des Ca in den Katholyten und in die Filter hat stattgefunden. Die Calciummassen im Anolyten sind vernachlässigbar. Insgesamt hat sich von den 1118 mg bei Versuchsbeginn im Schlamm befindlichen Ca 1101 mg in den Katholyten und 337 mg in die Filterplatten verlagert. Das entspricht nahezu dem gesamten im Schlamm befindlichen Ca (siehe auch Tabelle 30). Der Fehler bei der Analytik des Ca ist sehr hoch (siehe auch Kapitel IV2.4.4.2). Dieses Element tritt in sehr hohen Konzentrationen im Schlamm und in den Elektrolytlösungen auf, weswegen bei der Analytik mit hohen Verdünnungen gearbeitet werden musste. Dies führt zu einer Erhöhung des Analysefehlers.



	mg Ca	mg Ca
	Versuchsbeginn	Versuchsende
Katholyt		1101,28
Schlamm	1117,91	193,27
Anolyt	4,67	7,68
Filter		337,85
Summe	1122,58	1640,08

Abbildung 68: Versuch 9, Massenverteilung des Elementes Ca in der elektrokinetischen Zelle bei Versuchsbeginn und bei Versuchsende, Aufschlussmethode 2 (Tabelle 16), Analytik: Flammenphotometrie (Tabelle 18), „Summe“: rechnerisch ermittelt.

Abbildung 69 zeigt die Calciummassen in Anolyt und Katholyt in Abhängigkeit der Zeit. Im Katholyten befinden sich bei Versuchsende 1101 mg Ca (ca. 98% des ursprünglich im Schlamm befindlichen Ca).

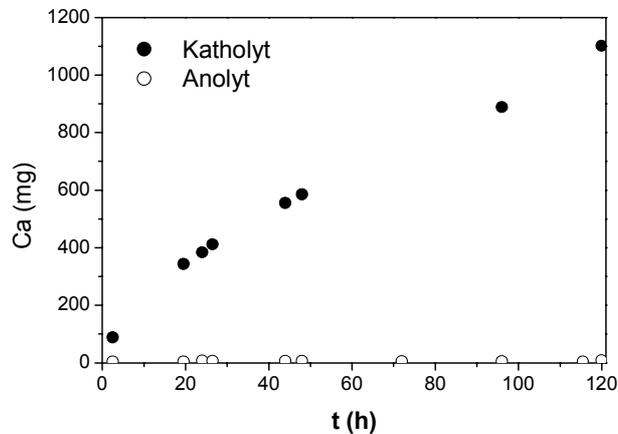
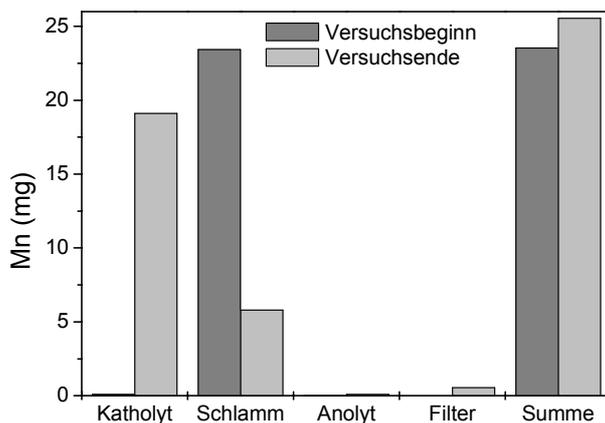


Abbildung 69: Versuch 9, Calciummassen in den Elektrolytlösungen in Abhängigkeit der Zeit. Analytik: Flammenphotometrie (Tabelle 18).

**Mangan** Abbildung 70 zeigt die Massenverteilung des Elementes Mn in der elektrokinetischen Zelle bei Versuchsbeginn und bei Versuchsende. Insgesamt findet eine Bewegung des Mn vom Schlamm in den Katholyten statt, die Manganmassen im Anolyten sind vernachlässigbar. Bis zum Ende des Versuchs haben sich 83,9% des ursprünglich im Schlamm befindlichen Mn in die Elektrolytlösungen bzw. Filter bewegt (siehe auch Tabelle 30).



	mg Mn Versuchsbeginn	mg Mn Versuchsende
Katholyt	0,1	19,1
Schlamm	23,42	5,8
Anolyt	0,01	0,1
Filter		0,56
Summe	23,53	25,56

Abbildung 70: Versuch 9, Massenverteilung des Elementes Mn in der elektrokinetischen Zelle bei Versuchsbeginn und bei Versuchsende, Aufschlussmethode 2 (Tabelle 16), Analytik: Flammenphotometrie (Tabelle 18), „Summe“: rechnerisch ermittelt.

In Abbildung 71 sind die Manganmassen in Anolyt und Katholyt in Abhängigkeit der Zeit dargestellt. Im Anolyten befinden sich am Ende des Versuchs 0,1 mg Mn (0,38% des ursprünglich im Schlamm befindlichen Mn), im Katholyten 19,1 mg (81,13% des ursprünglich im Schlamm befindlichen Mn). Deutlich ist - wie bei dem Element Ca - eine lineare Zunahme der Manganmasse im Katholyten in Abhängigkeit der Zeit zu erkennen.

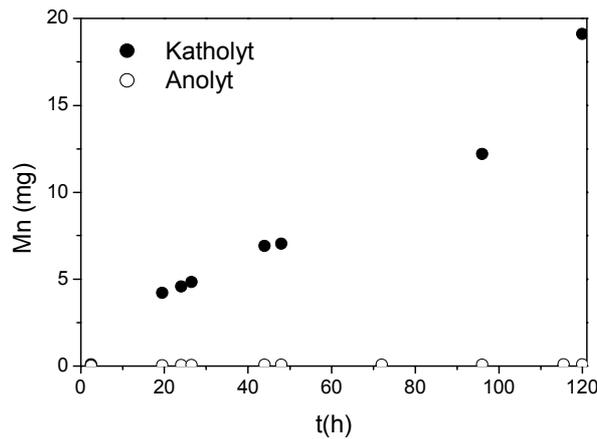


Abbildung 71: Versuch 9, Manganmassen in den Elektrolytlösungen in Abhängigkeit der Zeit. Analytik: Flammenphotometrie (Tabelle 18).

**Arsen** Abbildung 72 zeigt die Massenverteilung des Elementes As in der elektrokinetischen Zelle bei Versuchsbeginn und bei Versuchsende. Es ist deutlich zu sehen, dass keine signifikante Bewegung des As stattgefunden hat. Lediglich 3,95% des ursprünglich im Schlamm befindlichen As haben sich aus dem Schlammkompartiment bewegt (siehe auch Tabelle 30).

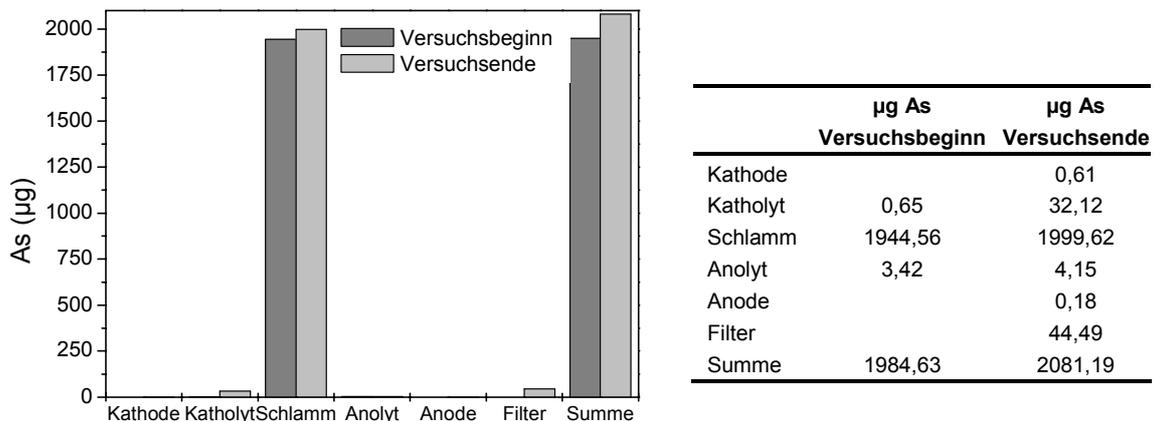


Abbildung 72: Versuch 9, Massenverteilung des Elementes As in der elektrokinetischen Zelle bei Versuchsbeginn und bei Versuchsende, Aufschlussmethode 3 (Tabelle 16), Analytik: AAS (Tabelle 18), "Summe": rechnerisch ermittelt.

Abbildung 73 zeigt die Massenverteilung des As in den Katholyt und Anolyt in Abhängigkeit der Zeit. Deutlich ist die Verlagerung des As in den Katholyten ist zu erkennen. Eine Verlagerung in den Anolyten hat auch stattgefunden, ist aber nicht so stark ausgeprägt.

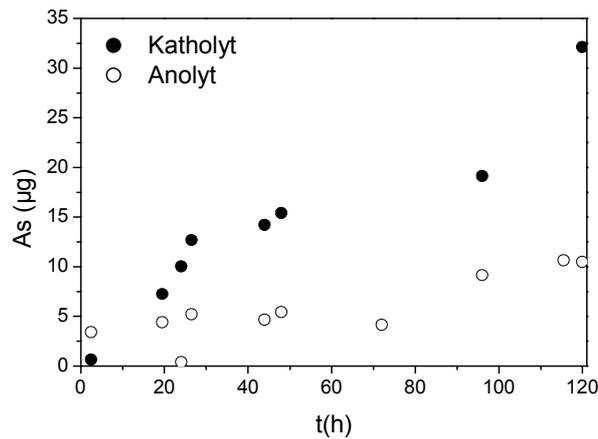
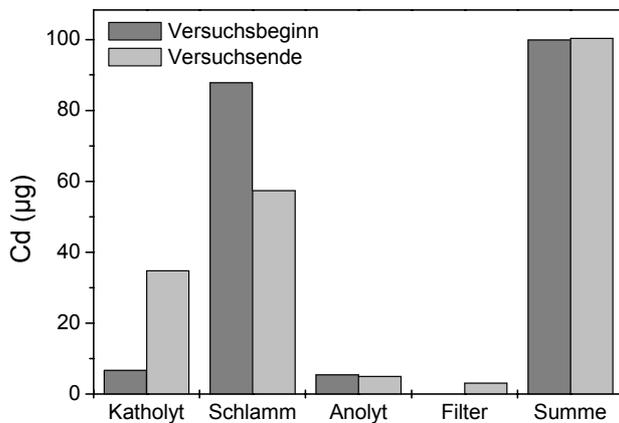


Abbildung 73: Versuch 9, Arsenmassen in den Elektrolytlösungen in Abhängigkeit der Zeit. Analytik: AAS (Tabelle 18).

**Cadmium** Abbildung 74 zeigt die Massenverteilung des Elementes Cd in der elektrokinetischen Zelle bei Versuchsbeginn und bei Versuchsende. Insgesamt findet eine Bewegung des Cd vom Schlamm in den Katholyten statt, die Cadmiummassen im Anolyten sind vernachlässigbar. Bis zum Ende des Versuchs haben sich 35,59% des ursprünglich im Schlamm befindlichen Cd in den Katholyten und in die Filterplatten bewegt (siehe auch Tabelle 30).



	µg Cd Versuchsbeginn	µg Cd Versuchsende
Katholyt	6,66	34,82
Schlamm	87,85	57,4
Anolyt	5,39	4,99
Filter		3,11
Summe	99,89	100,33

Abbildung 74: Versuch 9, Massenverteilung des Elementes Cd in der elektrokinetischen Zelle bei Versuchsbeginn und bei Versuchsende, Aufschlussmethode 2 (Tabelle 16), Analytik: AAS (Tabelle 18), "Summe": rechnerisch ermittelt.

**Chrom** In Abbildung 75 ist die Massenverteilung des Cr in der elektrokinetischen Zelle bei Versuchsbeginn und bei Versuchsende dargestellt. Deutlich ist zu sehen, dass eine leichte Bewegung des Cr in die Elektrolytlösungen und in die Filterplatten stattgefunden hat. Bis zum Ende des Versuchs haben sich 14,68% des ursprünglich im Schlamm befindlichen Cr in die Elektrolytlösungen und den Filter bewegt (siehe auch Tabelle 30).

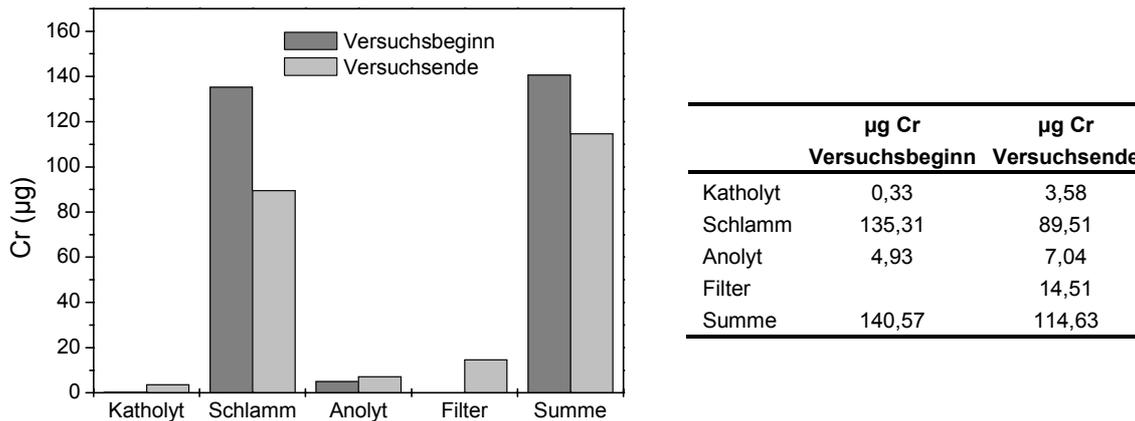


Abbildung 75: Versuch 9, Massenverteilung des Elementes Cr in der elektrokinetischen Zelle bei Versuchsbeginn und bei Versuchsende, Aufschlussmethode 2 (Tabelle 16), Analytik: AAS (Tabelle 18), "Summe": rechnerisch ermittelt.

Abbildung 76 zeigt die Verteilung der Chrommassen in den Elektrolytlösungen in Abhängigkeit der Zeit. Die Chrommassen im Katholyten nehmen in Abhängigkeit der Zeit kontinuierlich zu, eine Verlagerung des Cr in den Katholyten findet statt. Die Chrommassen im Anolyten sind zwar höher als im Katholyten, da in diesem Kompartiment aber keine Massenverlagerung stattgefunden hat (es ist keine Tendenz in Bezug auf Abnahme bzw. Zunahme der Chrommassen erkennbar), handelt es sich hier um eine Kontamination bzw. um einen höheren Blindwert.

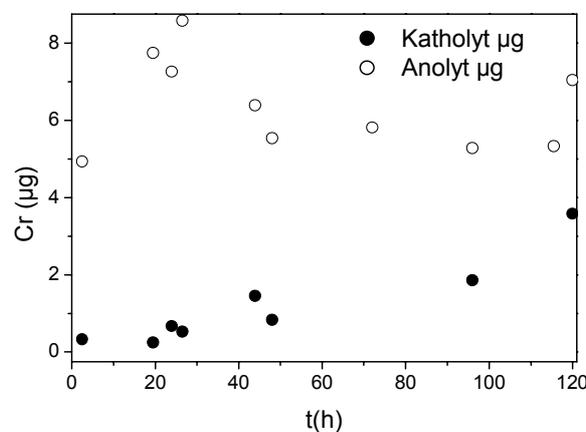
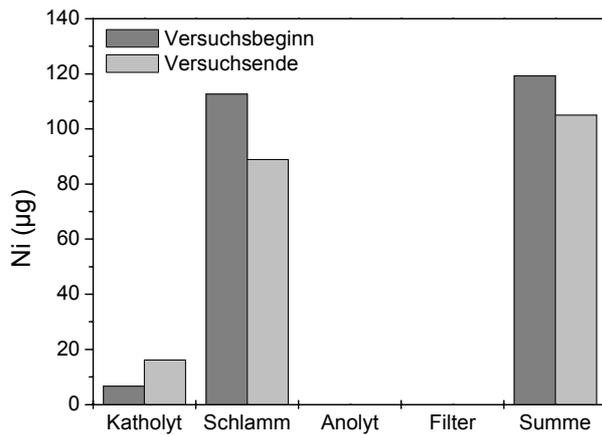


Abbildung 76: Versuch 9, Chrommassen in den Elektrolytlösungen in Abhängigkeit der Zeit. Analytik: AAS (Tabelle 18).

**Nickel** In Abbildung 77 sind die Nickelmassen in der elektrokinetischen Zelle bei Versuchsbeginn und bei Versuchsende dargestellt. Es hat eine Massenverlagerung des Ni in den Katholyten stattgefunden hat. Bis zum Ende des Versuchs haben sich 8,49% des ursprünglich im Schlamm befindlichen Ni in den Katholyten bewegt (siehe auch Tabelle 30).



	µg Ni Versuchsbeginn	µg Ni Versuchsende
Katholyt	6,6	16,7
Schlamm	112,66	88,33
Anolyt		
Filter		
Summe	119,26	105

Abbildung 77: Versuch 9, Massenverteilung des Elementes Ni in der elektrokinetischen Zelle bei Versuchsbeginn und bei Versuchsende, Aufschlussmethode 2 (Tabelle 16), Analytik: AAS (Tabelle 18), "Summe": rechnerisch ermittelt.

In Abbildung 78 ist die Nickelmasse im Katholyten in Abhängigkeit der Zeit dargestellt. Im Katholyten nimmt die Nickelmasse in Abhängigkeit der Zeit zu.

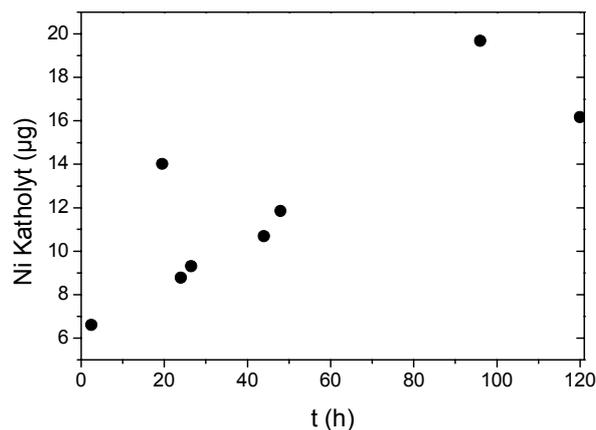
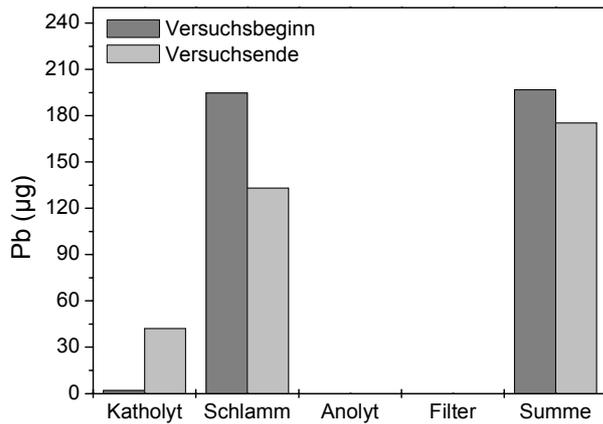


Abbildung 78: Versuch 9, Nickelmassen im Katholyten in Abhängigkeit der Zeit. Analytik: AAS (Tabelle 18).

**Blei** In Abbildung 79 sind die Bleimassen in der elektrokinetischen Zelle bei Versuchsbeginn und bei Versuchsende dargestellt. Eine Bewegung des Pb in den Katholyten hat stattgefunden. Bis zum Ende des Versuchs haben sich 20,57% des ursprünglich im Schlamm befindlichen Pb in den Katholyten bewegt (siehe auch Tabelle 30).



	µg Pb Versuchsbeginn	µg Pb Versuchsende
Katholyt	2,02	42,09
Schlamm	194,78	133,18
Anolyt		
Filter		
Summe	196,8	175,27

Abbildung 79: Versuch 9, Massenverteilung des Elementes Pb in der elektrokinetischen Zelle bei Versuchsbeginn und bei Versuchsende, Aufschlussmethode 2 (Tabelle 16), Analytik: AAS (Tabelle 18), "Summe": rechnerisch ermittelt.

Abbildung 80 zeigt die Massenverteilung der Pb im Katholyten in Abhängigkeit der Zeit. Eine Verlagerung des Pb in den Katholyten hat stattgefunden.

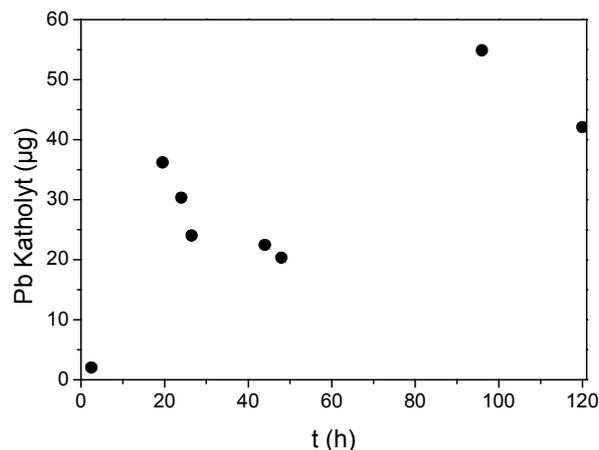


Abbildung 80: Versuch 9, Bleimassen im Katholyten in Abhängigkeit der Zeit. Analytik: AAS (Tabelle 18).

**Zink** Abbildung 81 zeigt die Massenverteilung für das Element Zn in der elektrokinetischen Zelle bei Versuchsbeginn und bei Versuchsende. Es hat eine Verlagerung des Zn vom Schlamm in den Katholyten und die Filterplatten stattgefunden. Am Ende des Versuchs befinden sich 87,47 µg Zn im Katholyten und 20,66 µg Zn in den Filterplatten. Somit haben sich bis zum Ende des Versuchs 4,49% des ursprünglich im Schlamm befindlichen Zn in den Katholyt und die Filterplatten bewegt (siehe auch Tabelle 30).

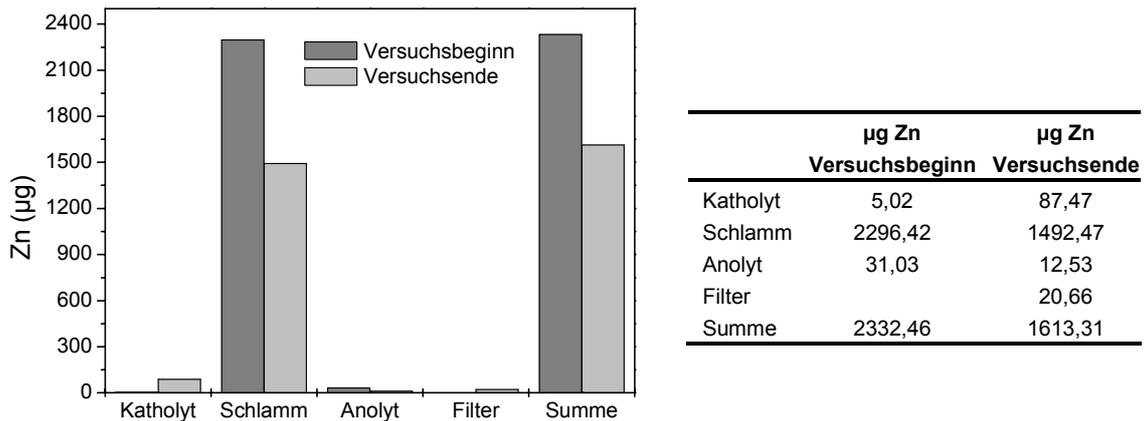


Abbildung 81: Versuch 9, Massenverteilung des Elementes Zn in der elektrokinetischen Zelle bei Versuchsbeginn und bei Versuchsende, Aufschlussmethode 2 (Tabelle 16), Analytik: Flammenphotometrie (Tabelle 18), "Summe": rechnerisch ermittelt.

Abbildung 82 zeigt die Verteilung der Zinkmassen im Katholyten und Anolyten in Abhängigkeit der Zeit. Die Zinkmasse im Katholyten nimmt stetig zu, es findet eine Verlagerung des Zn in den Katholyten statt. Im Anolyten ist in Bezug auf die Zinkmassen keine Tendenz zu erkennen.

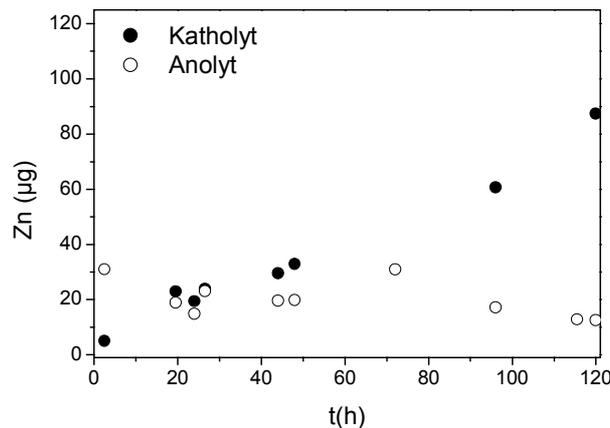


Abbildung 82: Versuch 9, Zinkmassen in den Elektrolytlösungen in Abhängigkeit der Zeit. Analytik: Flammenphotometrie (Tabelle 18).

### 2.4.4.2 Diskussion

Tabelle 30 zeigt die Masse der in die unterschiedlichen Kompartimente der Zelle bewegten Elemente. Dabei ist die Masse als Gewichtsprozent (bezogen auf den TR) in Bezug auf die bei Versuchsbeginn im Schlamm befindliche Masse dargestellt. So ist klar ersichtlich, welche Masse eines bestimmten Elements aus dem Schlamm entfernt werden konnte und was für eine Bewegung im elektrischen Feld stattgefunden hat.

Tabelle 30: Versuch 9, Mobilisation der Elemente in die unterschiedlichen Kompartimente der Zelle zum Versuchsende, Angaben in Gew.-% TR, bezogen auf die bei Versuchsbeginn im Schlamm befindliche Elementmasse.

	Katholyt Versuchsende Gew.-% bezogen auf Elementmasse im Schlamm bei Versuchsbeginn	Anolyt Versuchsende Gew.-% bezogen auf Elementmasse im Schlamm bei Versuchsbeginn	Filter Versuchsende Gew.-% bezogen auf Elementmasse im Schlamm bei Versuchsbeginn	Summe Versuchsende Gew.-% bezogen auf Elementmasse im Schlamm bei Versuchsbeginn
Al	0,02	0,08	2,99	3,09
Ca	98,51	0,27	30,22	129
Mn	81,13	0,38	2,39	83,90
As	1,65	0,05	2,29	3,95
Cd	32,05	n. n.	3,45	35,59
Cr	2,4	1,56	10,72	14,68
Ni	8,49	n. n.	n. n.	8,49
Pb	20,57	n. n.	n. n.	20,57
Zn	3,59	n. n.	0,9	4,49

**Aluminium** Insgesamt wurden 3,1% des bei Versuchsbeginn im Schlamm befindlichen Al mobilisiert und in Katholyt, Anolyt und die Filterplatten bewegt. Die Aluminiummobilisation ist relativ gering, was daran liegt, dass Al überwiegend in fest gebundenen Fraktionen vorliegt (siehe sequentielle Extraktion Abbildung 25, Probe WWR-5) und somit bei den in der Zelle herrschenden pH-pE-Bedingungen nicht in Lösung geht. Mit einer weiteren Mobilisation des Al ist bei einer Verlängerung der Versuchsdauer nicht zu rechnen.

**Calcium** Die Calciummobilisation liegt bei nahezu 100% (Fehler siehe Tabelle 31). Das war zu erwarten, da Ca – nach den Ergebnissen der sequentiellen Extraktion (Abbildung 26, Probe WWR-5) – zu 99% in leicht löslichen Fraktionen (austauschbare Kationen, leicht lösliche Phasen, leicht reduzierbare Phasen) vorliegt. Bei den während des elektrokinetischen Versuchs herrschenden pH-Werten im Schlamm (zwischen 5 und 2, Abbildung 63) geht das überwiegend an Carbonat gebundene Ca leicht in Lösung [9]. Dieses Kation bewegt sich im elektrischen Feld in den Katholyten, in dem infolgedessen die Calciummassen im Versuchsverlauf kontinuierlich zunehmen.

**Mangan** 83,9% des bei Versuchsbeginn im Schlamm befindlichen Mn konnten mobilisiert werden, wobei der Großteil des Mn in den Katholyten (81,3%) bewegt wurde. Mn ist zu 95% in leicht löslichen Fraktionen gebunden (austauschbare Kationen, leicht lösliche Phasen und leicht reduzierbare Phasen, siehe sequentielle Extraktion Abbildung 29, Probe WWR-5). Bei den während des elektrokinetischen Versuchs im Schlamm herrschenden sauren pH-Bedingungen (pH-Werte zwischen 2 und 5, Abbildung 63) geht das Mn in Lösung. Mangan bildet in gelöster Form überwiegend  $Mn^{2+}$  [9], das sich im elektrischen Feld in Richtung Kathode bewegt und im Katholyten angereichert wird.

**Arsen** Die Arsenmobilisation ist relativ gering, lediglich 4,0% des bei Versuchsbeginn im Schlamm befindlichen As konnten in Katholyten, Anolyten oder Filter bewegt werden. Dabei wurde der Hauptteil des As in den Katholyten (1,7%) und in die Filterplatten (2,3%), ein geringer Teil in den Anolyten bewegt (0,1%). Bewegungen von As in die unterschiedlichen Elektrolytkompartimente wurden auch bei anderen elektrokinetischen Versuchen beobachtet, dabei tritt As als negativ ( $H_2AsO_4^-$ ) bzw. positiv ( $AsO^+$ ,  $As(OH)^+$ ,  $As^{3+}$ ) geladene Spezies auf, die im elektrischen Feld bewegt werden können [128].

Nach den Ergebnissen der sequentiellen Extraktion liegt As in dem für den Versuch verwendeten Schlamm zu über 95% in fest gebundener Form vor (mäßig reduzierbare Phasen und Residualfraktion, Abbildung 30, Probe WWR-5). Die relativ niedrigen pH-Werte im Schlamm (pH-Werte zwischen 2 und 5, Abbildung 63) reichten nicht aus, um das in den fest gebundenen Fraktionen vorliegende As zu lösen. Mit einer weiteren Mobilisation des As ist bei einer Verlängerung der Versuchsdauer nicht zu rechnen.

**Cadmium** 35% des bei Versuchsbeginn im Schlamm befindlichen Cd konnten mobilisiert werden und wurden in den Katholyten (32,1%) und in die Filterplatten (3,5%) bewegt. Nach den Ergebnissen der sequentiellen Extraktion liegt das Cd zu ca. 40% in austauschbarer bzw. leicht löslicher Form vor (Abbildung 31, Probe WWR-5). Diese Fraktion kann bei den im Schlamm herrschenden niedrigen pH-Bedingungen (pH-Werte zwischen 2 und 5, Abbildung 63) gelöst werden. Cd bildet in gelöster Form überwiegend  $\text{Cd}^{2+}$  [9], das im elektrischen Feld zur Kathode bzw. in den Katholyten wandert. Mit einer weiteren Mobilisation des Cd ist bei einer Verlängerung des Versuchsdauer nicht zu rechnen.

**Chrom** 14,7% des bei Versuchsbeginn im Schlamm befindlichen Cr konnten mobilisiert werden und wurden überwiegend in Richtung Kathode bewegt. Cr liegt – wie die Ergebnisse der sequentiellen Extraktion zeigen – überwiegend in schwer löslichen Fraktionen (Abbildung 32, Probe WWR-5) vor, die auch bei den hier vorliegenden pH-Bedingungen (pH-Werte zwischen 2 und 5, Abbildung 63) nicht gelöst werden können. Mit einer weiteren Mobilisation des Cr ist bei einer Verlängerung der Versuchsdauer nicht zu rechnen. Bei diesem Versuch fand eine Bewegung des Cr in Richtung Kathode und Anode statt (Tabelle 30 und Abbildung 76), was auch bei zahlreichen anderen Versuchen beobachtet werden konnte [119, 126, 128, 239]. Dabei bildet Cr negativ ( $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_5^{2-}$ ) wie positiv ( $\text{Cr}(\text{OH})_2^{2+}$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ ) geladene Komplexe, die im elektrischen Feld bewegt werden können [49].

**Nickel** 8,5% des bei Versuchsbeginn im Schlamm befindlichen Ni konnten aus dem Schlamm entfernt werden und wurden im Katholyten angereichert. Über 90% des Ni liegen – nach Ergebnissen der sequentiellen Extraktion – in fest gebundener Fraktion vor (Abbildung 34, Probe WWR-5). Diese Fraktion kann bei den während des Versuchs vorliegenden pH-Bedingungen (pH-Werte zwischen 2 und 5, Abbildung 63) nicht gelöst werden und somit nicht im elektrischen Feld bewegt werden. Die knapp 10% des Ni, die in austauschbarer bzw. leicht löslicher Fraktion vorliegen, konnten während des Versuchs mobilisiert werden und haben sich im Katholyten angereichert. Ni bildet in gelöster Form überwiegend  $\text{Ni}^{2+}$  [9], das im elektrischen Feld zur Kathode wandert. Mit einer weiteren Mobilisation des Ni ist bei einer Verlängerung der Versuchsdauer nicht zu rechnen.

**Blei** 20,6% des bei Versuchsbeginn im Schlamm befindlichen Pb konnten aus dem Schlamm entfernt werden, das Pb bewegte sich in den Katholyten und wurde dort aufkonzentriert. Die Ergebnisse der sequentiellen Extraktion zeigen, dass ca. 20% des Pb in leicht löslicher Form (austauschbare Kationen und leicht lösliche Phasen, Abbildung 35, Probe WWR-5) vorliegt. Diese Fraktionen konnte bei den während des Versuchs herrschenden pH-Bedingungen (pH-Werte zwischen 2 und 5, Abbildung 63) gelöst werden. Pb bildet in gelöster Form überwiegend  $\text{Pb}^{2+}$  [9], das im elektrischen Feld zur Kathode wandert. Mit einer weiteren Mobilisation ist bei einer Verlängerung der Versuchsdauer nicht zu rechnen.

**Zink** 4,5% des bei Versuchsbeginn im Schlamm befindlichen Zn konnten bis zum Versuchsende aus dem Schlamm entfernt werden. Der Großteil wurde dabei im Katholyten aufkonzentriert (3,6%), ein etwas kleinerer Teil befand sich bei Versuchsende in den Filterplatten (0,9%). Ergebnisse der sequentiellen Extraktion zeigen, dass ca. 5% des Zn in austauschbarer bzw. leicht löslicher Form vorliegen (Abbildung 36, Probe WWR-5). Diese Fraktionen konnten bei den während des Versuchs herrschenden pH-Bedingungen (pH-Werte zwischen 2 und 5, Abbildung 63) gelöst werden. Zink bildet in gelöster Form überwiegend  $Zn^{2+}$  [9], das sich im elektrischen Feld in Richtung Kathode bewegt. Mit einer weiteren Mobilisation des Zn ist bei einer Verlängerung der Versuchsdauer nicht zu rechnen.

Tabelle 31 zeigt die Fehler für die bei Versuch 9 analysierten Elemente. Es wurden die analysierten Elementmassen in den unterschiedlichen Kompartimenten der Zelle bei Versuchsbeginn zusammengezählt, dem wurde die Summe der analysierten Elementmassen bei Versuchsende entgegengestellt und daraus der Fehler berechnet.

Tabelle 31: Versuch 9, Fehler, bezogen auf die Masse eines Elementes in der elektrokinetischen Zelle bei Versuchsbeginn und bei Versuchsende.

	Fehler % (1s)	Analytik
Al	29,9	Flammenphotometrie
Ca	46,1	Flammenphotometrie
Mn	8,6	Flammenphotometrie
As	6,8	AAS
Cd	0,4	AAS
Cr	18,5	AAS
Ni	12,0	AAS
Pb	10,9	AAS
Zn	10,9	Flammenphotometrie

Der Fehler zwischen der Summe der Elementmassen in der Zelle bei Versuchsbeginn und bei Versuchsende setzt sich aus dem Probenahmefehler (Abfüllen des Schlammes und der Elektrolytlösungen in die elektrokinetische Zelle bei Versuchsbeginn und Entnahme des Schlammes und der Elektrolytlösungen aus der Zelle bei Versuchsende), dem Analysefehler im Zuge der Schlammaufbereitung und Schlammanalytik und dem Analysefehler bei Analytik der Elektrolytlösungen zusammen.

Auffallend ist, dass die Fehler für die Elemente Al (29,9%) und Ca (46,1%) deutlich höher als die Fehler für die weiteren Elemente sind. Da diese Elemente in sehr hohen Konzentrationen im Schlamm bzw. in den Elektrolytlösungen auftreten, musste mit hohen Verdünnungen gearbeitet werden, was zu einer Erhöhung des Analysefehlers führt.

Die Fehler der weiteren Elemente liegen bei bis zu 12%. Die Analysefehler für diese Elemente liegen nach der Bestimmung der Wiederfindungen von verschiedenen Schlammstandards bei bis zu 8,9% (Abbildung 21). Zusätzlich zum Analysefehler kommt hier, wie oben schon erwähnt, der Probenahmefehler hinzu, der sich zum Gesamtfehler addiert. Für das Element Cr liegt der Fehler mit 18% etwas höher, was daran liegt, dass für dieses Element der Analysefehler bei der Bestimmung der Wiederfindung (Abbildung 21) mit bis zu 10,6% höher liegt als für die anderen Elemente.

Bei der Bestimmung der Nickel- und Bleimassen bei Versuch 9 wurde ein relativ hoher Blindwert im Anolyten gemessen, der von den jeweiligen Nickel- bzw. Bleimassen abgezogen wurde.

### 3 Bewertung des Forschungsvorhabens

Bei der Trinkwasseraufbereitung fallen in nennenswertem Umfang Rückstände an, in denen unerwünschte Stoffe und Schadstoffe akkumuliert auftreten. Diese Rückstände sind nach derzeitiger Rechtsprechung bei Überschreitung der Grenzwerte der Abwasserverordnung getrennt aufzubereiten und zu entsorgen, um einen Eintrag dieser Stoffe in die Umwelt zu unterbinden. Unabhängig davon bietet sich für die Wasserversorger eine Kooperation mit den Abwasserentsorgern an, bei dem die Wasserwerksrückstände in den Klärprozess eingebracht werden. Für den Kläranlagenbetreiber ergeben sich dadurch Vorteile, da auf die Zugabe von Zusätzen für die Phosphatfällung, Denitrifikation oder Entsäuerung verzichtet werden kann.

Das Forschungsvorhaben setzte hier mit der Überprüfung der Anwendbarkeit eines elektrokinetischen Verfahrens für die Reinigung kontaminierter Wasserwerksrückstände an. Dabei wurde speziell auf die Reinigung von Schwermetallen eingegangen. Für die Elemente Calcium, Aluminium, Magnesium und Mangan konnten zwar „Reinigungserfolge“ von bis zu 100% erreicht werden, für Schwermetalle lagen aber die Reinigungserfolge bei gleichen Versuchsbedingungen nur bei ca. 4 - 35%. So wurden nicht, wie erwünscht, die Schwermetalle aus dem Schlamm entfernt, um anschließend einen gesäuberten Schlamm für die Einleitung in Kläranlagen zu erhalten, sondern es wurden die Hauptbestandteile des Schlammes, die im Schlamm für die weitere Verwertung enthalten bleiben sollten, aus diesem entfernt.

Entgegen den Erwartungen zu Beginn des Forschungsprojektes war somit eine Reinigung von Wasserwerksschlämmen mit elektrokinetischen Methoden nicht erfolgreich. Das steht im Gegensatz zu Untersuchungen in Böden [102, 109, 240, 241], Klärschlämmen [127] und Holzabfällen [57, 119, 128]. Dabei sind allerdings einige Punkte zu beachten:

- Bei anderen elektrokinetischen Untersuchungen liegen die Schwermetallkonzentrationen um mehr als das 10- bis 100-fache höher [102, 109, 118], was eine Reinigung um einiges einfacher macht [107].
- Der Großteil elektrokinetischer Untersuchungen wurde an Böden durchgeführt, die eine andere Matrix und eine andere chemische Zusammensetzung als Schlämme besitzen. Böden können in der Regel stärker angesäuert werden, ohne dass sie ähnlich starke Auflösungserscheinungen wie der in dieser Arbeit untersuchte Schlamm zeigen. Folglich können die Versuche über einen längeren Zeitraum durchgeführt werden, ohne dass das zu reinigende Material in Lösung geht. Die zu entfernenden Stoffe haben mehr Zeit, sich im elektrischen Feld in die Elektrolytkompartimente zu bewegen. Bei einem Großteil der veröffentlichten Untersuchungen liegt die Versuchsdauer zwischen 8 und 30 Tagen [109, 115, 128, 129, 242]. Eine Versuchsdauer von 50 [113] oder 140 Tagen [243] ist eher eine Ausnahme.
- Es liegen relativ wenige Untersuchungen über Schlämme vor. Bei einer elektrokinetischen Behandlung von Klärschlämmen konnten zwar nennenswerte Mengen an Schwermetallen entfernt werden, die Bindungsfestigkeiten der Schwermetalle in diesen Klärschlämmen waren aber geringer und die Schwermetallkonzentrationen um das 10-fache höher als in dem

bei dieser Arbeit untersuchten Wasserwerksrückstand [127]. Außerdem haben Klärschlämme in der Regel einen höheren Trockenrückstandsgehalt als Wasserwerksrückstände (Klärschlamm: ca. 25% TR, hier untersuchter Wasserwerksrückstand: ca. 5% TR). Eine Ansäuerung eines solchen Klärschlammes führt in der Regel im gleichen Zeitraum zu nicht so starken Auflösungserscheinungen. Hinzu kommt, dass der Kalkgehalt in Klärschlämmen in der Regel um einiges geringer ist als in Wasserwerksrückständen. Die bei elektrokinetischen Versuchen störende Pufferkapazität des Carbonats fällt bei der Behandlung von Klärschlämmen weg. Bei weiteren Untersuchungen an Klärschlämmen konnte - ebenfalls wie bei den für diese Arbeit durchgeführten Untersuchungen - eine Bewegung der Hauptinhaltsstoffe aus dem Schlamm in die Elektrolytlösungen festgestellt werden [124].

- Probleme stellen Materialien mit einem hohen Kalkgehalt – wie der hier untersuchte Wasserwerksrückstand – dar. Im Bereich der Kathode fallen bei einem Nichtansäuern der Probe Schwermetalle aus. Um die Schwermetalle in Lösung zu bekommen, ist es wegen der hohen Pufferkapazität des Materials notwendig, große Mengen an Säure hinzuzugeben. Dabei geht aber auch gleichzeitig das Calciumcarbonat in Lösung und kann im elektrischen Feld bewegt werden. Ist dabei das Calciumcarbonat ein Hauptbestandteil des zu sanierenden Materials, führt das dazu, dass ein Großteil des zu sanierenden Materials in Lösung geht und in die Elektrolytlösungen bewegt wird.

- Die Voraussetzung für eine erfolgreiche elektrokinetische Reinigung von Boden- oder Schlammmaterial stellt eine geringe Bindungsfestigkeit der zu reinigenden Elemente dar. Die Konzentrationen der Kontaminanten können noch so hoch, die Versuchsdauer noch so lange sein, wenn aber fast 100% des zu reinigenden Elements in einer schwer löslichen Fraktion vorliegt, wird eine elektrokinetische Reinigung des Materials nicht möglich sein, außer das Boden- oder Schlammmaterial geht nahezu vollständig in Lösung. Dabei tritt aber wiederum das Problem auf, dass auch Hauptbestandteile des zu sanierenden Materials – wie im Fall dieser Arbeit Calcium oder Mangan – unerwünschterweise transportiert werden.

- Ein Einsatz von Ionenaustauschmembranen würde die Reinigungsleistung nicht erhöhen. Bei Versuchen unter neutralen pH-Werten würden sich auch hier die Schwermetalle im Schlamm nicht lösen, und bei einer Ansäuerung des Schlammes würde sich neben den Schwermetallen ein Großteil der Hauptinhaltsstoffe in die Elektrolytlösungen bewegen.

Der Abfallwirtschaft kann die Nutzung elektrokinetischer Methoden zur Reinigung von Wasserwerksrückständen ungeachtet der publizierten Erfolge für Böden nicht empfohlen werden. In Böden ist diese Methode sinnvoll, in Wasserwerksschlämmen, in denen die Schwermetalle meist in schwerlöslicher Form vorliegen und die meist einen hohen Wasser- und Carbonatgehalt aufweisen, stellt sich diese Methode als nicht gangbar heraus. Bei Schlämmen anderer Zusammensetzung (geringere Bindungsfestigkeit der Schwermetalle, höherer Trockenrückstandsgehalt, geringerer Carbonatgehalt, höhere Schwermetallkonzentration) wäre eine erneute Prüfung anzuraten.

## V Literaturverzeichnis

- [1] E. Dammann: *Verwertung von Eisenhydroxidschlämmen aus der Grundwasseraufbereitung in der kommunalen Abwasserreinigung*, gwf Wasser Special **137** (1996) 148-151.
- [2] Abwasserverordnung: *Abwasserverordnung über Mindestanforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer*, (2002).
- [3] I. Haase: *Bewertung des Schadstoffpotentials von Wasserwerksschlämmen (Diss.)*, Technische Universität Hamburg-Harburg (1995).
- [4] F. E. Oberacker: *Verwendung und Entsorgung arsenhaltiger Wasserwerksschlämme (Diss.)*, Technologiezentrum Wasser Karlsruhe **16** (2002).
- [5] M. Eberhardt: *Enteisenung und Entmanganung*, DVGW Schriftenreihe Wasser **206** (1980) 17/1-17/36.
- [6] P. Groth: *Enteisenung und Entmanganung*, DVGW Schriftenreihe Wasser **206** (1987) 13/1-13/30.
- [7] H. Kittner: *Enteisenung in Grundwässern*. In: Wilderer, P.A., Merkl, G. und Franta, J.R. (Hrsg.): *Wasseraufbereitung bei kleinen Wasserwerken*, 16. wassertechnisches Seminar, Berichte aus Wassergüte und Abfallwirtschaft der TU München **107** (1991) 27-44.
- [8] K. Hancke: *Wasseraufbereitung - Chemie und chemische Verfahrenstechnik*, Springer (2000).
- [9] L. Sigg, W. Stumm: *Aquatische Chemie: eine Einführung in die Chemie wässriger Lösungen und natürlicher Gewässer*, Verlag der Fachvereine, Teubner (1994).

- [10] K. Wichmann, A. Riehl, A. Akkiparambath, S. Schneider: *Entsorgungssituation der Wasserwerksrückstände bei den öffentlichen Wasserversorgungsunternehmen in Deutschland (Stand 1998/99)*, Unveröffentlichter Bericht der DVGW-Forschungsstelle Hamburg-Haburg, Außenstelle des TZW Karlsruhe und des ESWE Instituts für Wasserforschung und Wassertechnologie GmbH Wiesbaden (2001).
- [11] DVGW-Forschungsstelle am EBI Universität Karlsruhe: *DVGW-Untersuchungsprogramm Schadstoffe in Wasserwerksschlämmen*, unveröff., (1985).
- [12] DVGW: *Rückstände und Nebenprodukte aus Wasseraufbereitungsanlagen; Teil 1: Grundsätze und Planungsgrundlagen*, DVGW-Regelwerk: Technische Regel W 221-1 (1999).
- [13] DVGW: *Einleiten und Einbringen von Rückständen aus Anlagen der Wasserversorgung in Abwasseranlagen*, DVGW-Regelwerk: Technische Regel W 222 (1999).
- [14] DVGW: *Rückstände und Nebenprodukte aus den Wasseraufbereitungsanlagen; Teil 2: Behandlung*, DVGW-Regelwerk: Technische Regel W 221-2 (2000).
- [15] DVGW: *Rückstände und Nebenprodukte aus Wasseraufbereitungsanlagen; Teil 3: Vermeidung, Verwertung und Beseitigung*, DVGW-Regelwerk : Technische Regel W 221-3 (2000).
- [16] C. G. Bannick, H.-U. Bertram, G. Embert, F. J. Rölleke: *Bodenschutz und Abfallverwertung. Rechtsvorschriften und Technische Regelwerke: Einführung und Textsammlung*, Erich Schmidt Verlag (2001).
- [17] W. Dallmann, W. Scheibe: *Verwertung von hydroxidhaltigen Schlämmen*, gwf Wasser Special **137** (1996) 142-147.
- [18] H. M. M. Koppers, H. S.G.J.: *Entsorgung von Wasserwerksrückständen in den Niederlanden*, gwf Wasser Special **137** (1996) 127-130.
- [19] G. Geiler, G. Haake, F. Haupt: *Recycling aluminiumhaltiger Fäll- und Flockungsschlämme*, gwf Wasser Special **137** (1996) 152-156.
- [20] G. Geiler, G. Haake, F. Haupt: *Recycling aluminiumhaltiger Fäll- und Flockungsschlämme aus Wasserwerken*, Wasseraufbereitung **2** (1997) 18-21.
- [21] D. Petruzzelli, A. Volpe, N. Limoni, R. Passino: *Coagulants Removal and Recovery from Water Clarifier Sludge*, Water Res. **34** (2000) 2177-2182.
- [22] S. Schneider, U. Zimmermann: *Kriterien für die Nutzung von Wasserwerksrückständen in der Land- und Forstwirtschaft*, gwf Wasser Special **137** (1996) 137-141.
- [23] S. Thole, S. Martin, M. Jekel: *Verwertung von eisenhaltigen Wasserwerksschlämmen zur Phosphatelimination*, Korrespondenz Abwasser **41** (1994) 2024-2028.
- [24] K. Häfele, S. Benzinger, E. Dammann, K. Pretzsch: *Gemeinsame Behandlung von Überschuss aus der erhöhten biologischen Phosphorelimination und Eisenhydroxidschlamm*, Korrespondenz Abwasser **46** (1999) 382-390.
- [25] E. Dammann, S. Benzinger: *Wasserwerksrückstände - in Abwasseranlagen verwertbar?*, Korrespondenz Abwasser **46** (1999) 1581-1587.
- [26] H. Depner, K. Hedden: *Einsatz von Wasserwerksschlämmen zur Entschwefelung von Biogasen*, gwf Gas Erdgas **137** (1996) 279-282.

- [27] Regierungsbaumeister Schlegel GmbH: *Behandlung der Filterschlämme der TWA Flanitz auf dem Klärwerk Zwiesel*, Gutachten im Auftrag der Wasserversorgung Bayerischer Wald (WBW). München (1997).
- [28] Lafuwa Ingenieurbüro für Umwelttechnik Analytik und Beratung GmbH: *Wasserversorgung Bayerischer Wald - Stadt Zwiesel, Versuchsreihe zur Bewertung der Verarbeitbarkeit von Rückspülschlämmen der TWA Flanitz*, Gutachten im Auftrag der Wasserversorgung Bayerischer Wald (WBW) Fürstenstein (2000).
- [29] ATV: *Entsorgung von Wasserwerksrückständen in kommunalen Abwasseranlagen - wasserrechtliche und abfallrechtliche Voraussetzungen. Arbeitsbericht der ATV-ad-hoc-Arbeitsgruppe "Rechtliche Abgrenzungsfragen Abwasser - Abfall" mit Teilnahme des DVGW*, Korrespondenz Abwasser **34** (1998) 1717-1722.
- [30] P. Nisipeanu, E. Dammann, W. Such: *Rechtliche Aspekte der Entsorgung von Wasserwerksrückständen in kommunalen Abwasseranlagen*, gwf Wasser Abwasser **139** (1998) 646-649.
- [31] *Gesetz zur Ordnung des Wasserhaushalts (Wasserhaushaltsgesetz - WHG) in der Fassung der Bekanntmachung vom 12. November 1996 (BGBl. I S. 1696)*, zitiert in: Nisipeanu, P.; Dammann, E.; Such W.; *Rechtliche Aspekte der Entsorgung von Wasserwerksrückständen in kommunalen Abwasseranlagen*; gwf Wasser Abwasser; 139; 1998; 646-649.
- [32] *Gesetz über Abgaben für das Einleiten von Abwasser in Gewässer (Abwasserabgabengesetz) in der Fassung der Bekanntmachung vom 3. November 1994 (BGBl. I S. 3370), zuletzt geändert durch Verordnung vom 21. März 1997 (BGBl. I S. 568)*, zitiert in: Nisipeanu, P.; Dammann, E.; Such, W.; *Rechtliche Aspekte der Entsorgung von Wasserwerksrückständen in kommunalen Abwasseranlagen*; gwf Wasser Abwasser; 139; 1998; 646-649.
- [33] *Wassergesetz für das Land Nordrhein-Westfalen (Landeswassergesetz - LWG) in der Fassung der Bekanntmachung vom 25. Juni 1995, Gesetz- und Verordnungsblatt für das Land Nordrhein-Westfalen, Nr. 59, vom August 1995, Seite 926*. Die Rechtslage in den anderen Bundesländern unterscheidet sich davon nicht, zitiert in: Nisipeanu, P.; Dammann, E.; Such W.; *Rechtliche Aspekte der Entsorgung von Wasserwerksrückständen in kommunalen Abwasseranlagen*; gwf Wasser Abwasser; 139; 1998; 646-649.
- [34] G. Gouy: *Sur la Constitution la Charge Electrique à la Surface d'un Electrolyte*, J. de Physique Theorique et Applique Ser. **4** (1910) 457-468, zitiert in: Iyer, R.; *Electrokinetic Remediation*; Part. Sci and Techn.; 19; 2001; 219-228.
- [35] L. Chapman: *A Contribution of the Theorie of Electrocapillarity*, Physical Magazine **Sec. 6. 25** (1913) 475-481, zitiert in: Iyer, R.; *Electrokinetic Remediation*; Part. Sci. and Techn.; 19; 2001; 219-228.
- [36] P. Debye, E. Huckel: *Theory of Electrolytes, Part I. Freezing Point Depression and Cognate Phenomena*, Phys. Zeits. **24** (1923) 185-206, zitiert in: Iyer, R.; *Electrokinetic Remediation*; Part. Sci. and Techn.; 19; 2001; 219-228.
- [37] P. Debye, E. Huckel: *Theory of Electrolytes. Part II. Law of the Limit of Electrolytic Conductivity*, Phys. Zeits. **24** (1923) 305-325, zitiert in: Iyer, R.; *Electrokinetic Remediation*; Part. Sci. and Techn.; 19; 2001; 219-228.

- [38] F. G. Donnan: *Theory of Membrane Equilibria*, Chem. Rev. **1** (1924) 73-90, zitiert in: Iyer, R.; *Electrokinetic Remediation*; Part. Sci and Techn.; **19**; 2001; 219-228.
- [39] R. Brdicka: *Grundlagen der physikalischen Chemie*, Deutscher Verlag der Wissenschaften (1981).
- [40] W. Stumm, J. J. Morgan : *Aquatic Chemistry: An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters*, John Wiley (1981).
- [41] J. K. Mitchell: *Fundamentals in Soil Behaviour*, John Wiley (1993) 269-276.
- [42] G. R. Eykholt, D. E. Daniel: *Impact of System Chemistry on Electroosmosis in Contaminated Soil*, J. Geotech. Eng. **120** (1994) 797-815.
- [43] A. N. Alshawabkeh, R. M. Bricka: *Basics and Applications of Electrokinetic Remediation*, Environ. Sci. and Poll. Contr. Ser. **23** (2000) 95-111.
- [44] C. H. Hamann, W. Vielstich: *Elektrochemie*, WILEY-VCH (1998).
- [45] S.-C. Wang, W.-C. J. Wei: *Electrokinetic Properties of Nanosized SiC Particles in Highly Concentrated Electrolyte Solutions*, J. Am. Ceram. Soc. **84** (2001) 1411-14.
- [46] C. Galassi, A. L. Costa, P. Pozzi: *Influence of Ionic Environment and pH on the Electrokinetic Properties of Ball Clays*, Clays and Clay Minerals **49** (2001) 263-269.
- [47] C. Marb: *Elektrokinetische Reinigung kontaminierter Böden*, Abschlußbericht Bayerisches Landesamt für Umweltschutz Augsburg (2000).
- [48] R. Iyer: *Electrokinetic Remediation*, Part. Sci. and Technol. **19** (2001) 219-288.
- [49] J. Virkutyte, M. Sillanpää, P. Latostenmaa: *Heavy Metal Removal from Contaminated Soils by Electrokinetic Process*, Kemia-Kemi **28** (2001) 539-541.
- [50] J. Virkutyte, M. Sillanpää, P. Latostenmaa: *Electrokinetic Soil Remediation - Critical Overview*, Sci. Total Environ. **289** (2002) 97-121.
- [51] Y. B. Acar, R. J. Gale, P. G.A., J. Hamed, R. L. Wong: *Electrochemical Processing of Soils: Theory of pH Gradient Development by Diffusion, Migration, and Linear Convection*, J. Environ. Sci. Health **A25** (1990) 687-714.
- [52] Y. B. Acar, A. N. Alshawabkeh: *Principles of Electrokinetic Remediation*, Environ. Sci. Technol. **27** (1993) 2638-2647.
- [53] J. Hamed, Y. B. Acar, R. J. Gale: *Pb(II) Removal from Kaolinite Using Electrokinetics*, J. Geotech. Eng. **117** (1991) 241-271.
- [54] R. F. Probstein, R. E. Hicks: *Removal of Contaminants from Soil by Electric Fields*, Science **260** (1993) 498-503.
- [55] A. T. Yeung, S. Dalta: *Fundamental Formulation of Electrokinetic Extraction of Contaminants from Soil*, Can. Geotech. J. **32** (1995) 569-583.
- [56] J. T. Hamed, A. Bharda: *Influence of Current Density and pH on Electrokinetics*, J. Haz. Mat. **55** (1997) 279-294.
- [57] L. M. Ottosen, H. K. Hansen, S. Laursen, A. Villumnsen: *Electrodialytic Remediation of Soil Polluted with Copper from Wood Preservation Industry*, Environ. Sci. Technol. **31** (1997) 1711-1715.
- [58] A. N. Alshawabkeh, Y. B. Acar: *Removal of Contaminants from Soils by Electrokinetics*, J. Environ. Sci. Health **A27** (1992) 1835-1861.
- [59] G. Denisov, R. E. Hicks, R. F. Probstein: *On the Kinetics of Charged Contaminant Removal from Soils Using Electric Fields*, J. Colloid Interface Sci. **178** (1996) 309-323.

- [60] J.-W. Yu, I. Neretnieks: *Modelling of Transport and Reaction Process in a Porous Medium in an Electrical Field*, Chem. Ing. Sci. **51** (1996) 4355-4368.
- [61] S. Pamukcu, A. Weeks, J. K. Wittle: *Electrochemical Extraction and Stabilisation of Selected Inorganic Species in Porous Media*, J. Haz. Mat. **55** (1997) 305-318.
- [62] C. P. C. Poon: *Electroflotation for Groundwater Decontamination*, J. Haz. Mat. **55** (1997) 159-170.
- [63] A. T. Yeung, C. Hsu, R. M. Menon: *Physicochemical Soil-Contaminant Interactions During Electrokinetic Extraction*, J. Haz. Mat. **55** (1997) 221-237.
- [64] J. G. Sah, J. Y. Chen: *Study on the Electrokinetic Process on Cd and Pb Spiked Soils*, J. Haz. Mat. **58** (1998) 301-315.
- [65] S. Thevanayagam, T. Rishindran: *Injection of Nutrients and TEAs in Clayey Soils Using Electrokinetics*, J. Geotech. Geoenviron. Engin. **124** (1998) 330-338.
- [66] A. N. Alshwabkeh, A. T. Yeung, M. R. Bricka: *Practical Aspects of In-Situ Electrokinetic Extraction*, J. of Environ. Engin. (1999) 27-35.
- [67] J.-L. Chen, L. Murdoch: *Effects of Electroosmosis on Natural Soil: Field Test*, J. Geotechn. Geoenviron. Engin. **125** (1999) 1090-1098.
- [68] K. Popov, V. Yachemenev, A. Kosolov, N. Shabanova: *Effect of Soil Electroosmotic Flow Enhancement by Chelating Reagents*, Colloids and Surfaces **A: 160** (1999) 135-140.
- [69] S. Sengupta: *Electro-Partitioning with Composite Ion-Exchange Material: an Innovative In-Situ Heavy Metal Decontamination Process*, React. Funct. Polymers **40** (1999) 263-273.
- [70] L. J. West, D. I. Stewart, A. M. Binley, B. Shaw: *Resistivity Imaging of Soil During Electrokinetic Transport*, Engin. Geol. **53** (1999) 205-215.
- [71] G. C. C. Yang, Y.-W. Long: *Removal and Degradation of Phenol in a Saturated Flow by In-Situ Electrokinetic Remediation and Fenton-Like Process*, J. Haz. Mat. **69** (1999) 259-271.
- [72] E. D. Mattson, R. S. Bowman, E. R. Lindgren: *Electrokinetic Remediation Using Surfactant-Coated Ceramic Casings*, J. Environ. Engin. **126** (2000) 534-540.
- [73] M. F. Rabbi, B. Clark, R. J. Gale, E. Ozsu-Acar, J. Pardue, A. Jackson: *In Situ TCE Bioremediation Study Using Electrokinetic Cometabolite Injection*, Waste Management **20** (2000) 279-286.
- [74] R. C. Wu, K. D. Papadopoulos: *Electroosmotic Flow Through Porous Media: Cylindrical and Annular Models*, Colloids and Surfaces **A:161** (2000) 469-476.
- [75] S.-H. Kim, S.-H. Moon, K.-W. Kim: *Removal of Heavy Metals from Soils Using Enhanced Electrokinetic Soil Processing*, Water, Air and Soil Poll. **125** (2001) 259-272.
- [76] C. N. Mulligan, R. N. Yong, B. F. Gibbs: *Remediation Technologies for Metal-Contaminated Soils and Groundwater: an Evaluation*, Engin. Geol. **60** (2001) 193-207.
- [77] J.-G. Sah, L. Y. Lin: *Electrokinetic Remediation on Cadmium (Cd) Spiked Soils*, Schr. Angew. Geol. Karlsruhe **63** (2001) 13/1-13/12.
- [78] S.-I. Wada, Y. Umegaki: *Major Ion and Electrical Potential Distribution in Soil Under Electrokinetic Remediation*, Environ. Sci. Technol. **35** (2001) 2151-2155.
- [79] G. C. C. Yang, J.-T. Chen: *In-Situ Treatment of PCP Contaminated Soil by Electrokinetics-Fenton-Biodegradation Process*, Angew. Schr. Geol. Karlsruhe **63** (2001)

- [80] J.-W. Yang, J.-Y. Park, H.-H. Lee, H.-J. Cho: *Surfactant-Enhanced Electrokinetic Remediation of Soil Contaminated with Hydrocarbons*, *Schr. Angew. Geol. Karlsruhe* **63** (2001) 21/1-21/14.
- [81] G. C. C. Yang, C.-Y. Liu: *Remediation of TCE Contaminated Soils by In Situ EK-Fenton Process*, *J. Haz. Mat.* **85** (2001) 317-331.
- [82] K. R. Reddy, C. Chaparro, R. E. Saichek: *Iodide-Enhanced Electrokinetic remediation of Mercury-Contaminated Soils*, *J. Environ. Engin.* **129** (2003) 1137-1148.
- [83] P. Suer, K. Gitye, B. Allard: *Speciation and Transport of Heavy Metals and Macroelements During Electroremediation*, *Environ. Sci. Technol.* **37** (2003) 177-181.
- [84] C.-H. Weng, C. P. Huang: *Preliminary Study on Treatment of Soil Enriched in Chromite Ore Processing Residue by Electrokinetics*, *Prac. Period. of Haz., Tox. and Radioa. Waste Management* **8** (2004) 67-72.
- [85] A. P. Khodadoust, K. R. Reddy, K. Maturi: *Removal of Nickel and Phenanthrene from Kaolin Soil Using Different Extractants*, *Environ. Engin. Sci.* **21** (2004) 619-704.
- [86] L. Y. Wick, P. A. Mattle, P. Wattiau, H. Harms: *Electrokinetic Transport of PAH-Degrading Bacteria in Model Aquifers and Soil*, *Environ. Sci. Technol.* **38** (2004) 4596-4602.
- [87] D.-M. Zhou, C.-F. Deng, C. Long: *Electrokinetic Remediation of a Cu Contaminated Red Soil by Conditioning Catholyte pH with Different Enhancing Chemical Reagents*, *Chemosphere* **56** (2004) 265-273.
- [88] Y. B. Acar, J. T. Hamed, A. Alshawabkeh, R. J. Gale: *Cd(II) Removal from Saturated Kaolinite by Application of Electrical Current*, *Geotechnique* **44** (1994) 239-254.
- [89] Y. Acar, A. N. Alshawabkeh: *Electrokinetic Remediation. I: Pilot-Scale Tests with Lead-Spiked Kaolinite*, *J. Geotech. Engin.* (1996) 173-185.
- [90] Y. B. Acar, E. E. Ozsu, A. N. Alshawabkeh, M. F. Rabbi, R. J. Gale: *Enhance Soil Bioremediation with Electric Fields*, *Chemtech* **26** (1996) 40-44.
- [91] H. K. Hansen, L. M. Ottosen, B. K. Kliem, A. Villumsen: *Electrodialytic Remediation of Soils Polluted with Cu, Cr, Hg, Pb and Zn*, *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **70** (1997) 67-73.
- [92] C. Jing: *Arsenic Mobility in Water Treatment Sludge and its Stabilization Mechanisms (Diss.)*, Stevens Institute of Technology (2002).
- [93] M. L. Pierce, C. B. Moore: *Adsorption of Arsenite and Arsenate on Amorphous Iron Hydroxide*, *Water Res.* **16** (1982) 1247-1253.
- [94] S. Goldberg, R. A. Glaubig: *Anion Sorption on a Calcareous, Montmorillonitic Soil - Arsenic*, *Soil Sci. Soc. Am. J.* **52** (1988) 1297-1300.
- [95] B. A. Manning, S. Goldberg: *Adsorption and Stability of Arsenic(III) at the Clay Mineral-Water Interface*, *Environ. Sci. Technol.* **31** (1997) 2005-2011.
- [96] X. Meng, G. P. Korfiatis, C. Jing, C. Christodoulatos: *Redox Transformation of Arsenic and Iron in Water Treatment Sludge During Aging and TCLP Extraction*, *Environ. Sci. Technol.* **35** (2001) 3476-3481.
- [97] J. S. Wong, R. E. Hicks, R. F. Probst: *EDTA-Enhanced Electroremediation of Metal-Contaminated Soils*, *J. Haz. Mat.* **55** (1997) 61-80.
- [98] Z. Li, J.-W. Yu, I. Neretnieks: *Removal of Pb(II), Cd(II) and Cr(III) from Sand by Electromigration*, *J. Haz. Mat.* **55** (1997) 295-304.

- [99] Z. Li, J.-W. Yu, I. Neretnieks: *Electroremediation: Removal of Heavy Metals from Soils by Using Cation Selective Membrane*, *Envir. Sci. Technol.* **32** (1998) 394-397.
- [100] R. S. Li, L. Y. Li: *Enhancement of Electrokinetic Extraction from Lead-Spiked Soils*, *J. of Environ. Engin.* (2000) 849-857.
- [101] L. M. Ottosen, H. K. Hansen, C. B. Hansen: *Water Splitting at Ion-Exchange Membranes and Potential Differences in Soil During Electrodialytic Soil Remediation*, *J. Appl. Electrochem.* **30** (2000) 1199-1207.
- [102] L. M. Ottosen, H. K. Hansen, A. B. Ribeiro, A. Villumsen: *Removal of Cu, Pb, and Zn in an Applied Electric Field in Calcareous and Non-Calcareous Soils*, *J. Haz. Mat.* **B85** (2001) 291-299.
- [103] S. K. Puppala, A. N. Alshwabkeh, Y. B. Acar, R. J. Gale, M. Bricka: *Enhanced Electrokinetic Remediation of High Sorption Capacity Soil*, *J. Haz. Mat.* **55** (1997) 203-220.
- [104] A. T. Yeung, C. Hsu, R. M. Menon: *EDTA-Enhanced Electrokinetic Extraction of Lead*, *J. Geotech. Eng.* **122** (1996) 666-673.
- [105] K. R. Reddy, U. S. Parupudi, S. N. Devulapalli, C. Y. Xu: *Effects of Soil Composition on the Removal of Chromium by Electrokinetics*, *J. Haz. Mat.* **55** (1997) 135-158.
- [106] H. E. Allen, P.-H. Chen: *Remediation of Metal Contaminated Soil by EDTA Incorporating Electrochemical Recovery of Metal and EDTA*, *Environ. Prog.* **12** (1993) 284-293.
- [107] S. Pamukcu, J. K. Wittle: *Electrokinetic Removal of Selected Heavy Metals from Soils*, *Environ. Prog.* **11** (1992) 241-250.
- [108] R. Lageman: *Electroreclamation - Application in the Netherlands*, *Environ. Sci. Technol.* **27** (1993) 2648-2650.
- [109] Z. Li, J.-W. Yu, I. Neretnieks: *A New Approach to Electrokinetic Remediation of Soils Polluted by Heavy Metals*, *J. of Contam. Hydrol.* **22** (1996) 241-253.
- [110] H. I. Chung, B. H. Kang: *Lead Removal from Contaminated Marine Clays by Electrokinetic Soil Decontamination*, *Engin. Geol.* **53** (1999) 139-150.
- [111] R. Viadero, B. E. Reed, M. Berg, J. Ramsey: *A Laboratory-Scale Study of Applied Voltage on the Electrokinetic Separation of Lead from Soils*, *Sep. Sci. Technol.* **33** (1998) 1833-1859.
- [112] R. E. Hicks, S. Tondorf: *Electrorestoration of Metal Contaminated Soils*, *Environ. Sci. Technol.* **28** (1994) 2203-2210.
- [113] F. Baraud, S. Tellier, M. Astruc: *Temperature Effect on Ionic Transport During Soil Electrokinetic Treatment at Constant pH*, *J. Haz. Mat.* **B:64** (1999) 263-281.
- [114] R. Lageman, W. Pool, G. Seffinga: *Electro-Reclamation: Theory and Practice*, *Chem. Ind.* **18** (1989) 585-590.
- [115] K. R. Reddy, C. Y. Xu, S. Chinthamreddy: *Assessment of Electrokinetic Removal of Heavy Metals from Soils by Sequential Extraction Analysis*, *J. Haz. Mat.* **B84** (2001) 279-296.
- [116] S.-O. Kim, K.-W. Kim: *Monitoring of Electrokinetic Removal of Heavy Metals in Tailing-Soils Using Sequential Extraction Analysis*, *J. Haz. Mat.* **B85** (2001) 195-211.
- [117] S.-O. Kim, K.-W. Kim, D. Stüben: *Evaluation of Electrokinetic Removal of Heavy Metals from Tailing Soils*, *J. Environ. Eng.* **128** (2002) 705-715.

- [118] H. K. Hansen, L. M. Ottosen, L. Hansen, B. K. Kliem, A. Villumsen, G. Bech-Nielsen: *Electrodialytic Remediation of Soil Polluted with Heavy Metals - Key Parameters for Optimization of the Process*, Trans IChemE **77(A)** (1999) 218-222.
- [119] E. Velizarova, A. B. Ribeiro, L. M. Ottosen: *A Comparative Study on Cu, Cr and As Removal from CCA-Treated Wood Waste by Dialytic and Electrodialytic Processes*, J. Haz. Mat. **B94** (2002) 147-160.
- [120] D. E. Akretche: *Influence of the Solid Nature in the Efficiency of an Electrokinetic Process*, Desalination **147** (2002) 381-385.
- [121] C. D. Cox, M. A. Shoesmith, M. G. Mriganka: *Electrokinetic Remediation of Mercury-Contaminated Soils Using Iodine/Iodide Lixiviant*, Environ. Sci. Technol. **30** (1996) 1933-1938.
- [122] R. F. Probstein: *Physicochemical Hydrodynamics. An Introduction*, Wiley (1994)
- [123] M. T. Ricart, C. Cameselle, T. Lucas, J. M. Lema: *Manganese Removal from Spiked Kaolinitic Soil and Sludge by Electromigration*, Sep. Sci. Technol. **34** (1999) 3227-3241.
- [124] M. T. Ricart, C. Cameselle, J. M. Lema: *Removal of Multiple Metallic Species from a Sludge by Electromigration*, Schr. Angew. Geol. Karlsruhe **63** (2001) 9/1-9/10.
- [125] A. Czediwoda, H. Stichnothe, A. Schönbacher: *Elektrokinetische Reinigung von feinkörnigen Schlämmen aus der Bodenwäsche*, Chemie Ingenieur Technik **69** (1997) 366-369.
- [126] K. R. Reddy, M. Donahue, R. E. Saichek, R. Sasaoka: *Preliminary Assessment of Electrokinetic Remediation of Soil and Sludge Contaminated with Mixed Waste*, J. Air Waste Manage. Assoc. **49** (1999) 823-830.
- [127] S.-O. Kim, S.-H. Moon, K.-W. Kim, S.-T. Yun: *Pilot Scale Study on the Ex Situ Electrokinetic Removal of Heavy Metals from Municipal Wastewater Sludges*, Wat. Res. **36** (2002) 4765-4774.
- [128] A. B. Ribeiro, E. P. Mateus, L. M. Ottosen, G. Bech-Nielsen: *Electrodialytic Removal of Cu, Cr and As from Chromated Copper Arsenate-Treated Timber Waste*, Environ. Sci. Technol. **34** (2000) 784-788.
- [129] I. Le Hecho, S. Tellier, M. Astruc: *Industrial Site Soil Contaminated with Arsenic or Chromium: Evaluation of the Electrokinetic Method*, Environ. Technol. **19** (1998) 1095-1102.
- [130] S. A. Ho, C. J. Athmer, P. W. Sheridan, A. P. Shapiro: *Scale-Up Aspects of the Lasagna™ Process for In Situ Soil Decontamination*, J. Haz. Mat. **55** (1997) 39-60.
- [131] A. P. Shapiro, R. F. Probstein: *Removal of Contaminants from Saturated Clay by Electroosmosis*, Environ. Sci. Technol. **27** (1993) 283-291.
- [132] M. Elektrowicz, L. Ju: *Removal of PAH Using Electrokinetic Transport of Biosurfactants in Clayey soils*, Schr. Angew. Geol. Karlsruhe **63** (2001) 15/1-15/12.
- [133] P. Suer, S. Jönsson, B. Allard: *Natural Organic Matter to Enhance Electrokinetic Transport of PAH*, Schr. Angew. Geol. Karlsruhe **63** (2001) 16/1-16/14.
- [134] D. Rahner, G. Ludwig, J. Röhrs, V. Neumann, C. Nitsche, I. Guderitz: *Electrochemically Induced Reactions in Soils - a New Approach to the In-Situ Remediation of Contaminated Soils*, Schr. Angew. Geol. Karlsruhe **63** (2001) 2/1-2/20.
- [135] C. J. Bruell, B. A. Segall, M. T. Walsh: *Electroosmotic Removal of Gasoline Hydrocarbons and TCE from Clay*, J. Environ. Eng. **118** (1992) 68-83.

- [136] R. Haus, R. Zorn, K. Czurda, H. Ruthe: *Electrokinetic Transport Behavior of Phenol in Upper Permian Soils*, *Schr. Angew. Geol. Karlsruhe* **63** (2001) 24/1-24/14.
- [137] V. A. Korolev, O. A. Babakina, E. V. Lazareva: *Electrochemical Remediation of the Phenol Contaminated Clay Soils*, *Schr. Angew. Geol. Karlsruhe* **63** (2001) 11/1-11/11.
- [138] W. Weisbrodt: *AOX - Ein Abbild für gefährliche Stoffe?*, *Berichte der Abwassertechnischen Vereinigung* **44** (1994) 399-412.
- [139] M. Harbottle, G. Sills, S. Jackman, I. Thompson: *Movement of Pentachlorophenol in Unsaturated Soil by Electrokinetics*, *Schr. Angew. Geol. Karlsruhe* **63** (2001) 17/1-17/13.
- [140] H. Steger, R. Zorn, H. Reiner, K. Czurda: *Removal of Tetrachloroethylene from Fine-Grained Soils by Electrokinetic Processes*, *Schr. Angew. Geol. Karlsruhe* **63** (2001) 25/1-25/14.
- [141] S. V. Ho, P. W. Sheridan, C. J. Athmer, M. A. Heitkamp, J. M. Brackin, D. Weber, P. H. Brodsky: *Integrated In-Situ Soil Remediation Technology: The Lasagna Process*, *Environ. Sci. Technol.* **29** (1995) 2528-2534.
- [142] S. A. Ho, C. Athmer, P. W. Sheridan, B. M. Hughes, R. Orth, D. McKenzie, P. H. Brodsky, A. Shapiro, R. Thornton, J. Salvo, D. Schultz, R. Landis, R. Griffith, S. Shoemakers: *The Lasagna Technology for In Situ Soil Remediation. 1. Small Field Test*, *Environ. Sci. Technol.* **33** (1999) 1086-1091.
- [143] M. Roulier, M. Kemper, S. Al-Abed, L. Murdoch, P. Cluxton, J.-L. Chen, W. Davis-Hoover: *Feasibility of Electrokinetic Soil Remediation in Horizontal Lasagna™ Cells*, *J. Haz. Mat.* **B77** (2000) 161-176.
- [144] V. A. Korolev: *Laws of the Electrochemical Soils Remediation from Petroleum Pollution*, *Schr. Angew. Geol. Karlsruhe* **63** (2001) 19/1-19/12.
- [145] M. A. Nekrasova, V. P. Zvolinsky, M. V. Kanev: *Electrochemical Mass Transfer of Oil Hydrocarbons in Dispersed Soils*, *Schr. Angew. Geol. Karlsruhe* **63** (2001) 22/1-22/8.
- [146] DIN 38414/18: *Schlamm und Sedimente (Gruppe S) - Bestimmung von adsorbierten, organisch gebundenen Halogenen (AOX) (SI8)*, Berlin (1989).
- [147] DIN 38409/14: *Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H) - Bestimmung der adsorbierbaren organisch gebundenen Halogene (AOX) (HI4)*, Berlin (1985).
- [148] G. Müller: *Sense or No-sense of the Sum Parameter for Water Soluble "Adsorbable Organic Halogens" (AOX) and "Adsorbed Organic Halogens" (AOX-SI8) for the Assessment of Organohalogenes in Sludges and Sediments*, *Chemosphere* **52** (2003) 371-379.
- [149] G. Nkusi, G. Müller: *Natürliche organische Halogenverbindungen in der Umwelt - Zur Aussagefähigkeit des Summenparameters AOX*, *GIT Fachz. Lab.* **6** (1994) 647-649.
- [150] G. Asplund, A. Grimvall: *Organohalogenes in Nature - More Widespread than Previously Assumed*, *Environ. Sci. Tech.* **25** (1991) 1346-1350.
- [151] G. W. Gribble: *The Diversity of Naturally Produced Organohalogenes*, *Chemosphere* **52** (2003) 289-297.
- [152] E. J. Hoekstra, E. W. B. De Leer: *AOX-Levels in the River Rhine: 50 Percent of Natural Origin*, *Soil & Environment* **1** (1993) 93-95.
- [153] F. R. Döring, P. Dechristoforo: *Verfahren zum Dekontaminieren eines schadstoffbelasteten Erdbodenbereiches*, Ger. Patent DE 3920342 Cl, 30 Aug 1990 (1990).

- [154] Procurement & Projects GmbH, Uwa Umweltanalytik GmbH: *Verfahren zur Reinigung eines mit einem oder mehreren Stoffen belasteten Erdbodenbereichs*, Ger. Offen. DE 4112893 A1, 13 Aug 1992 (1992).
- [155] F. R. Döring, P. Dechristoforo: *Verfahren und Einrichtung zur in-situ Grund- und/oder Sickerwassersanierung*, Ger. Patent DE 4006435 C2, 9 Feb 1995 (1995).
- [156] G. Bartusch: *Verfahren zur Entsorgung dioxinhaltiger Erden*, Ger. Offen. DE 4411598 A1, 5 Oct 1995 (1995).
- [157] R. Haus, M. Penz, H. Fader: *Verfahren und Elektrode zum elektrokinetischen Sanieren von schadstoffbelastetem, Porenflüssigkeit enthaltenden Erdboden*, Ger. Offen. DE 10035497 A1, 31 Jan 2002 (2002).
- [158] F. Döring, N. Döring: *Verfahren und Einrichtung zur Beseitigung von Schadstoffen, insbesondere im Erdbodenbereich*, Ger. Offen. DE 4301270 A1, 20 Jan 1994 (1994).
- [159] P. H. Brodsky, S. V. Ho: *In-Situ Remediation of Contaminated Heterogeneous Soils*, Pct Int. Appl. WO 9501232, 12 Jan 1995 (1995).
- [160] R. E. Marks, Y. B. Acar, R. J. Gale: *In-situ Bioelectrokinetic Remediation of Contaminated Soils Containing Hazardous Mixed Wastes*, U.S. Patent US 5458747, 17 Oct 1995 (1995).
- [161] H. Fröhlich, F. Rischbieter, A. Saus, H. Hegemann: *Für In-Situ Anwendungen geeignetes Verfahren zur Bodensanierung*, Ger. Offen. DE 4333255 A1, 6 Apr 1995 (1995).
- [162] D. Rahner, H. Grünzig: *Verfahren zur Beseitigung von Schadstoffen aus Böden*, Ger. Offen. DE 19528635 A1, 6 Feb 1997 (1997).
- [163] T. Goldmann: *Verfahren und Einrichtung zur Steuerung und Stabilisierung des pH-Wertes bei elektrochemisch gestützter Stofftrennung oder Dekontamination in Böden, Schlämmen und anderen pastösen Substanzen*, Ger. Offen. DE 19927227 A1, 14 Dec 2000 (2000).
- [164] A. Schönbacher, W. Schneider-Fresenius, A. Saus: *Für In-Situ Anwendungen geeignetes Verfahren zur Boden-, Schlamm-, und Wässersanierung sowie Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens*, Ger. Offen. DE 4210949 A1, 7 Oct 1993 (1993).
- [165] G. Sandstede, A. Köhling, A. Schönbacher: *Elektrochemisches In-Situ-Verfahren zur Entfernung von Quecksilber und anderen Schwermetallen aus dem Erdreich, Schlämmen und Wässern*, Ger. Offen. DE 4210950 A1, 7 Oct 1993 (1993).
- [166] Dr. Blasy Dr. Busse GmbH: *Prüfbericht vom 1.8.1995*, Gutachten im Auftrag der Trinkwasseraufbereitungsanlage Flanitz/Bayerischer Wald Eching (1995).
- [167] C. Feldman: *Determination of Traces of Arsenic in Siliceous Materials*, Anal. Chem. **49** (1977) 825-828.
- [168] A. Tessier, P. G. C. Campbell, M. Bisson: *Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals*, Anal. Chem. **51** (1979) 844-851.
- [169] S. A. Sinex, A. Y. Cantillo, G. R. Heiz: *Accuracy of Acid Extraction Methods for Trace Metals in Sediments*, Anal. Chem. **52** (1980) 2342-2346.
- [170] R. Dolan, J. V. Van, D. Templeton, A. Paudyn: *Assessment of ICP-MS for Routine Multielement Analysis of Soil Samples in Environmental Trace Element Studies*, Fresenius J Anal Chem **336** (1990) 99-105.

- [171] A. Achilli, R. Barban, B. Zucchi: *Elemental Analysis of Solid Environmental Samples by Low Temperature Plasma Ashing and Microwave Acid Digestion*, Water, Air and Soil Pollut. **57-58** (1991) 495-503.
- [172] E. Ivanova, M. Stoimenova, G. Gentcheva: *Flame AAS Determination of As, Cd and Tl in Soils and Sediments after their Simultaneous Carbodithioate Extraction*, Fresenius Z Anal Chem **348** (1994) 317-319.
- [173] J. S. Kane: *Leach Data vs Total: Which is Relevant for SRMs?*, Fresenius Z Anal Chem **352** (1995) 209-213.
- [174] X. Li, B. J. Coles, M. H. Ramsey, I. Thornton: *Sequential Extraction of Soils for Multi-element Analysis by ICP-AES*, Chem. Geol. **124** (1995) 109-123.
- [175] R. Saraswati, T. W. Vetter, R. L. Watters: *Comparison of Reflux and Microwave Oven Digestion for the Determination of Arsenic and Selenium in Sludge Reference Material Using Flow Injection Hydride Generation and Atomic Absorption Spectrometry*, Analyst **120** (1995) 95-99.
- [176] O. J. De Blas, N. R. Mateos: *Determination of Total Arsenic and Selenium in Soils and Plants by Atomic Absorption Spectrometry with Hydride Generation and Flow Injection Analysis Coupled Techniques*, J. of AOAC Intern. **79** (1996) 764-768.
- [177] C. Y. Zhou, M. K. Wong, L. L. Koh, Y. C. Wee: *Evaluation of High-Pressure Microwave Digestion Methods for Hydride Generation Atom Absorption Spectrometric Determination of Total Selenium and Arsenic in Sediment*, Mikrochim. Acta **127** (1997) 77-83.
- [178] A. Chatterjee, R. N. Banerjee: *Determination of Lead and Other Metals in a Residential Area of Greater Calcutta*, Sci. Total Environ. **227** (1999) 175-185.
- [179] EN 13346: *Charakterisierung von Schlamm - Bestimmung von Spurenelementen und Phosphor - Extraktionsverfahren mit Königswasser*, Brüssel (2000).
- [180] J. Ivanova, R. Djingova, S. Korhammer, B. Markert: *On the Microwave Digestion of Soils and Sediments for Determination of Lanthanides and Some Toxic and Essential Elements by Inductively Coupled Plasma Source Mass Spectrometry*, Talanta **54** (2001) 567-574.
- [181] J. Kowalska, J. Golimowski, E. Kazimierska: *Determination of Total and Mobile Arsenic Content in Soils*, Electroanalysis **13** (2001) 872-875.
- [182] Z.-Y. Hseu, Z.-S. Chen, C.-C. Tsai: *Digestion Methods for Total Heavy Metals in Sediments and Soils*, Water, Air and Soil Poll. **141** (2002) 189-205.
- [183] J. Sastre, A. Sahuquillo, M. Vidal, G. Rauret: *Determination of Cd, Cu, Pb, and Zn in Environmental Samples: Microwave-Assisted Total Digestion Versus Aqua Regia and Nitric Acid Digestion*, Anal. Chim. Acta **462** (2002) 59-72.
- [184] A. L. Horns, R.-A. Doring, S. Gath: *Comparison of Decision Support Systems for an Optimised Application of Compost and Sewage Sludge on Agricultural Land Based on Heavy Metal Accumulation in Soil*, Sci. Total Environ. **311** (2003) 35-48.
- [185] J. R. Bacon, I. J. Hewitt: *Heavy Metals Deposited from the Atmosphere on Upland Scottish Soils: Chemical and Lead Isotope Studies of the Association of Metals with Soil Components*, Geochim. Cosmochim. Acta **69** (2005) 19-33.
- [186] I. W. Oliver, M. J. McLaughlin, G. Merrington: *Temporal Trends of Total and Potentially Available Element Concentrations in Sewage Biosolids: a Comparison of Biosolid Surveys Conducted 18 Years Apart*, Sci. Total Environ. **337** (2005) 139-145.

- [187] EN 12880: *Charakterisierung von Schlämmen - Bestimmung des Trockenrückstandes und des Wassergehaltes*, Brüssel (2000).
- [188] Berghof: *Mikrowellendruckaufschluß MWS-1 mit eingebauter in situ IR-Temperaturmessung*.
- [189] DIN 38414/4: *Schlamm und Sedimente (Gruppe S) - Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser (S4)*, Berlin (1984).
- [190] U. Förstner, W. Calmano: *Bindungsformen von Schwermetallen in Baggerschlämmen, Vom Wasser* **59** (1982) 83-92.
- [191] W. Calmano, U. Förstner: *Chemical Extraction of Heavy Metals in Polluted River Sediments in Central Europe*, *Sci. Total Environ.* **28** (1983) 77-90.
- [192] U. Förstner: *Bindungsformen von Schwermetallen in Sedimenten und Schlämmen: Sorption/Mobilisierung, chemische Extraktion und Bioverfügbarkeit*, *Fresenius Z Anal Chem* **316** (1983) 604-611.
- [193] M. Kersten, U. Förstner, W. Calmano, W. Ahlf: *Freisetzung von Metallen bei der Oxidation von Schlämmen - umweltchemische Aspekte der Baggergutdeponierung*, *Vom Wasser* **65** (1985) 21-35.
- [194] H. Eckhardt, K. Haberer: *Freisetzung von Spurenelementen aus Wasserwerksschlämmen unter besonderer Berücksichtigung des pH-Wertes*, *Vom Wasser* **66** (1986) 198-210.
- [195] P. Quevauviller, G. Rauret, J.-F. Lopez-Sanchez, R. Rubio, A. Ure, H. Muntau: *Certification of Trace Metal Extractable Contents in a Sediment Reference Material (CRM 601) Following a Three-Step Sequential Extraction Procedure*, *Sci. Total Environ.* **205** (1997) 223-234.
- [196] B. Daus, H. Weiß, R. Wennrich: *Arsenic Speciation in Iron Hydroxide Precipitates*, *Talanta* **24** (1998) 867-873.
- [197] A. A. Fernandez, C. B. Perez, G. E. Fernandez, L. E. Falque: *Comparison Between Sequential Extraction Procedures and Single Extractions for the Metal Partitioning in Sewage Sludge Samples*, *Analyst* **125** (2000) 1353-1357.
- [198] M. D. Ho, G. J. Evans: *Sequential Extraction of Metal Contaminated Soils with Radiochemical Assessment of Readsorption Effects*, *Environ. Sci. Technol.* **34** (2000) 1030-1035.
- [199] J. Scancar, R. Milacic, M. Strazar, o. Burica: *Total Metal Concentration and Partitioning of Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, and Zn in Sewage Sludge*, *Sci. Total Environ.* **250** (2000) 9-19.
- [200] N. E. Keon, C. H. Swartz, D. J. Brabander, C. Harvey, H. F. Hemond: *Validation of an Arsenic Sequential Extraction Method for Evaluating Mobility in Sediments*, *Environ. Sci. Technol.* **35** (2001) 2778-2784.
- [201] I. Oeborn, M. Linde: *Solubility and Potential Mobility of Heavy Metals in Two Contaminated Urban Soils from Stockholm, Sweden*, *Water, Air and Soil Poll.* **1** (2001) 255-265.
- [202] C. B. Perez, A. A. Fernandez, G. E. Fernandez, F. L.E.: *Metal Fractionation in Olive Oil and Urban Sewage Sludges Using Either the Three-Stage BCR Sequential Extraction Method and Microwave Single Extractions*, *Analyst* **126** (2001) 1304-1311.
- [203] P. Van Herck, C. Vandecasteele: *Evaluation of the Use of Sequential Extraction Procedure for the Characterisation and Treatment of Metal Containing Solid Waste*, *Waste Manag.* **21** (2001) 685-694.

- [204] W. W. Wenzel, N. Kirchbaumer, T. Prohaska, G. Stingeder, E. Lombi, D. C. Adriano: *Arsenic Fractionation in Soils Using an Improved Sequential Extraction Procedure*, Anal. Chim. Acta **436** (2001) 309-323.
- [205] V. Cappuyns, S. Herreweghe, R. Swennen, R. Ottenburgs, J. Deckers: *Arsenic Pollution at the Industrial Site of Reppel-Bocholt (North Belgium)*, Sci. Total Environ. **295** (2002) 217-240.
- [206] R. Chomchoei, J. Shiowatana, P. Pongsakul: *Continous-Flow System for Reduction of Metal Readsorption During Sequential Extraction of Soil*, Anal. Chim. Acta **472** (2002) 147-159.
- [207] C. L. Dahlin, C. A. Williamson, W. K. Collins, D. C. Dahlin: *Sequential Extraction Versus Comprehensive Characterisation of Heavy Metal Species in Brownfield Soils*, Environ. Forensics **3** (2002) 191-201.
- [208] C. Kabala, L. Szerszen: *Profile Distributions of Lead, Zinc and Copper in Dystric Cambisols Developed from Granite and Gneiss of the Sudetes Mountains, Poland*, Water, Air and Soil Poll. **138** (2002) 307-317.
- [209] C. B. Perez, G. M. Jesus, G. E. Fernandez: *Comparison of Single Extraction Procedures, Using Either Conventional Shaking or Microwave Heating, and the Tessier Sequential Extraction Method for the Fractionation of Heavy Metals from Environmental Samples*, Analyst **127** (2002) 681-688.
- [210] W. Schaeke, H. Tanneberg, G. Schilling: *Behavior of Heavy Metals from Sewage Sludge in a Chernozem of the Dry Belt in Saxony-Anhalt/Germany*, J. Plant Nutrition Soil Sci. **165** (2002) 609-617.
- [211] S. Herreweghe, R. Swenne, C. Vandecastle, V. Cappuyns: *Solid Phase Speciation of Arsenic by Sequential Extraction in Stanford Reference Materials and Industrially Contaminated Soil Samples*, Environ. Poll. **122** (2003) 323-342.
- [212] K. F. Mossop, C. M. Davidson: *Comparison of Original and Modified BCR Sequential Extraction Procedures for the Fractionation of Copper, Iron, Lead and Zinc in Soils and Sediments*, Anal. Chim. Acta **478** (2003) 111-118.
- [213] A. A. Olajire, E. T. Ayodele, G. O. Oyedirdan, E. A. Oluyemi: *Levels and Speciation of Heavy Metals in Soils of Industrial Southern Nigeria*, Environ. Monit. Assessm. **85** (2003) 135-155.
- [214] M. Pueyo, J. Sastre, E. Hernandez, M. Vidal, J. F. Lopez-Sanchez, G. Rauret: *Prediction of Trace Element Mobility in Contaminated Soils by Sequential Extraction*, J. Environ. Quality **32** (2003) 2054-2066.
- [215] A. Sahuquillo, G. Rauret, A. Rehnert, H. Muntau: *Solid Sample Graphite Furnance Atomic Absorption Spectroscopy for Supporting Determination in Sediments Following a Sequential Extraction Procedure*, Anal. Chim. Acta **476** (2003) 15-24.
- [216] S. Takalioglu, S. Kartal, G. Birol: *Application of a Three-Stage Sequential Extraction Procedure for the Determination of Extractable Metal Contents in Highway Soils*, Turkish J. Chem. **27** (2003) 333-346.
- [217] C. M. Davidson, A. S. Hursthouse, D. M. Tognarelli, A. M. Ure, G. J. Urquhart: *Should Acid Ammonium Oxalate Replace Hydroxylammonium in Step 2 of the Revised BCR*

- Sequential Extraction Protocol for Soil and Sediment?*, Anal. Chim. Acta **508** (2004) 193-199.
- [218] E. Fernandez, R. Jimenez, A. M. Lallena, J. Aguilar: *Evaluation of the BCR Sequential Extraction Procedure Applied for Two Unpolluted Spanish Soils*, Environ. Poll. **131** (2004) 355-364.
- [219] A. Fuentes, M. Llorens, J. Saez, A. Soler, M. I. Aguilar, J. F. Ortuno, V. F. Meseguer: *Simple and Sequential Extractions of Heavy Metals from Different Sewage Sludges*, Chemosphere **54** (2004) 1039-1047.
- [220] G. Kandpal, B. Ram, P. C. Srivastava, S. K. Singh: *Effect of Metal Spiking on Different Chemical Pools and Chemical Extractable Fractions of Heavy Metals in Sewage Sludge*, J. Haz. Mat. **106** (2004) 133-137.
- [221] T.-T. Lim, J.-H. Tay, J.-Y. Wang: *Chelating-Agent-Enhanced Heavy Metal Extraction from a Contaminated Acidic Soil*, J. Environ. Engin. **130** (2004) 59-66.
- [222] A. Mocko, W. Waclawek: *Three-Step Extraction Procedure for the Determination of Heavy Metals Availability to Vegetables*, Anal. Bioanal. Chem. **380** (2004) 813-817.
- [223] J. R. Bacon, I. J. Hewitt, P. Cooper: *Reproducibility of the BCR Sequential Extraction Procedure in a Long-Term Study of the Association of Heavy Metals with Soil Components in an Upland Catchment in Scotland*, Sci. Total Environ. **337** (2005) 191-205.
- [224] A. P. Khodadoust, K. P. Reddy, K. Maturi: *Effect of Different Extraction Agents on Metal Contaminant Removal from a Field Soil*, J. Haz. Mat. **117** (2005) 15-24.
- [225] P. M. V. Nirel, F. M. M. Morel: *Pitfalls of Sequential Extraction*, Wat. Res. **24** (1990) 1055-1056.
- [226] G. Pfeiffer, U. Förstner, P. Stoffers: *Speciation of Reducible Metal Compounds in Pelagic Sediments by Chemical Extraction*, Senckenbergiana maritima **14** (1982)
- [227] W. Salomons, U. Förstner: *Trace Metal Analysis on Polluted Sediments. II. Evaluation on Environmental Impact*, Environ. Technol. Letts. **1** (1980) 506-517.
- [228] U. Herms, G. Brümmer: *Einfluss der Bodenreaktion auf Löslichkeit und tolerierbare Gesamtgehalte an Nickel, Kupfer, Zink, Cadmium und Blei in Böden und kompostierten Siedlungsabfällen*, Landwirtsch. Forschung **34** (1980) 408-423.
- [229] R. Deurer, U. Förstner, G. Schmoll: *Selective Chemical Extraction of Carbonate-Associated Trace Metals in Recent Lacustrine Sediments*, Geochim. Cosmochim. Acta **42** (1978) 425-427.
- [230] U. Förstner, S. R. Patchineelam: *Bindung und Mobilisation von Schwermetallen in fluviatilen Sedimenten*, Chemiker-Ztg. **100** (1976) 49-57.
- [231] G. R. Heath, J. Dymond: *Genesis and Transformation of Metaliferous Sediments from the East Pacific Rise, Bauer Deep, and Central Basin, Northwest Nazca Plate*, Geol. Soc. Amer. Bull. **88** (1977) 723-733.
- [232] P. S. Rendell, G. E. Batley, A. J. Camweron: *Adsorption as a Control of Metal Concentrations in Sediments Extracts*, Environ. Sci. Technol. **14** (1980) 314-318.
- [233] B. S. Cooper, R. C. Harris: *Heavy Metals in Organic Phases of River and Euarine Sediments*, Mar. Pollut. Bull. **5** (1974)
- [234] EN 12879: *Charakterisierung von Schlämmen - Bestimmung des Glühverlustes der Trockenmasse*, Brüssel (2000).

- [235] Perkin Elmer: *Analytische Methoden für die Atomabsorptions-Spektrometrie mit der Graphitrohrtechnik*, Druckschrift B335, Überlingen (1986).
- [236] EN ISO 11969: *Wasserbeschaffenheit-Bestimmung von Arsen-Atomabsorptions-spektrometrie(Hydridverfahren)*, Brüssel (1996).
- [237] Perkin Elmer: *Analytische Methoden für die Atomabsorptionsspektrometrie*, Druckschrift B321, Überlingen (1990).
- [238] A. F. Hollemann, E. Wiberg: *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, De Gruyter (1995).
- [239] R. K. Reddy, U. S. Parupudi: *Removal of Chromium, Nickel and Cadmium from Clays by In-Situ Electrokinetic Remediation*, J. Soil Contam. **6(4)** (1997) 391-407.
- [240] G. Maini, A. K. Sharman, G. Sundeland, C. J. Knowles, S. A. Jackman: *An Integrated Method Incorporating Sulfur-Oxidising Bacteria and Electrokinetics to Enhance Removal of Copper from Contaminated Soil*, Environ. Sci. Technol. **34** (2000) 1081-1087.
- [241] K. R. Reddy, A. B. Shirani: *Electrokinetic Remediation of metal Contaminated Glacial Tills*, Geotechn. Geolog. Engin. **15** (1997) 3-29.
- [242] H.-H. Lee, J.-W. Yang: *A New Method to Control Electrolytes pH by Circulation System in Electrokinetic Soil Remediation*, J. Haz. Mat. **B77** (2000) 227-240.
- [243] L. B. Prozorov, M. Y. Sheheglov, V. B. Nikolaevsky, E. V. Shevtsova, S. A. Korneva: *The Influence of Electric Parameters on the Dynamics of the Electrokinetic Decontamination of Soils*, J. Radioanal. Nuclear Chem. **246** (2000) 571-574.